中国科学: 地球科学 2020 年 第 50 卷 第 12 期: 1799 ~ 1817
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

俯冲带氧逸度研究: 进展和展望

王锦团[1*], 熊小林[1†], 陈伊翔[2], 黄芳芳[1]

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640;
2. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026
* 通讯作者, E-mail: wangjt@gig.ac.cn
† 通讯作者, E-mail: xiongxl@gig.ac.cn

收稿日期: 2019-12-31; 收修改稿日期: 2020-07-08; 接受日期: 2020-07-16; 网络版发表日期: 2020-09-28
国家重点研发计划项目(编号: 2018YFA0702704)、国家自然科学基金项目(批准号: 41921003)和中国科学院前沿科学重点研究项目(编号: QYZDJ-SSW-DQC012)资助

摘要 氧逸度是描述体系氧化还原状态的强度变量. 通过控制变价元素的价态, 氧逸度影响含铁矿物的稳定性, 主导变价挥发性元素(碳和硫等)在岩浆和流体中的种型, 控制变价元素(如铁、钒、铈、铕)的矿物/熔体和矿物/流体分配行为. 因此, 氧逸度在理解岩浆形成和演化过程、岩浆-热液矿床成矿机制, 以及挥发分组成和性质中扮演着重要角色. 俯冲带是岩浆作用和流体活动的重要场所, 氧逸度研究是俯冲带过程研究中不可或缺的环节. 文章首先介绍了氧逸度的概念、表达方法和天然样品中氧逸度的估算方法; 然后系统地梳理了地幔楔氧逸度研究历史和现状, 概述了俯冲脱水流体的氧化还原性质, 总结了俯冲带岩浆形成和演化过程中氧逸度变化规律的研究现状. 主要认识包括: (1) 地幔楔氧逸度高度变化, 但整体比大洋地幔更加氧化; (2) 俯冲带流体的氧化还原性质仍存在争论, 俯冲物质加入与地幔楔氧化之间的关系尚不明确; (3) 地幔楔部分熔融和弧岩浆结晶分异过程可否导致岩浆氧逸度明显变化存在重要争议. 文章认为, 厘清地幔楔氧化还原机制的关键在于研究铁、碳和硫等变价元素在俯冲带流体(特别是富溶质流体或超临界流体)中的迁移能力; 理解弧岩浆形成和演化过程中氧逸度变化规律的根本在于系统测定Fe^{3+}和Fe^{2+}在铁镁质矿物与熔体间的分配系数及其随温度和压力的变化.

关键词 俯冲带, 氧逸度, 地幔楔, 俯冲脱水, 弧岩浆演化

1 引言

俯冲带是地球壳幔物质交换和循环的重要场所(Zheng和Chen, 2016). 板块俯冲过程中, 俯冲板片释放的流体向上运移, 交代地幔楔, 其部分熔融产生弧岩浆作用(Zheng和Zhao, 2017; Zheng等, 2020), 引起地壳生长和矿产资源形成(Chiaradia, 2013; Sun等, 2016; Liu等, 2019). 俯冲带研究涵盖了众多重要地质过程. 首先, 俯冲板片脱水和地幔楔部分熔融过程促进了元素的活化和迁移(Li等, 2013; Zheng, 2019), 弧岩浆演化和流体出溶促进成矿元素的搬运、富集和沉淀. 其次, 弧安山岩成分与大陆地壳平均成分接近, 因此弧岩浆的形成和演化被认为是大陆地壳增生的重要过程(Kushiro, 1990; Xiong, 2006; Chin等, 2018;

中文引用格式: 王锦团, 熊小林, 陈伊翔, 黄芳芳. 2020. 俯冲带氧逸度研究: 进展和展望. 中国科学: 地球科学, 50(12): 1799–1817, doi: 10.1360/SSTe-2019-0313
英文引用格式: Wang J, Xiong X, Chen Y, Huang F. 2020. Redox processes in subduction zones: Progress and prospect. Science China Earth Sciences, 63(12): 1952–1968, https://doi.org/10.1007/s11430-019-9662-2

© 2020 《中国科学》杂志社

Tang等, 2018; Wang等, 2018). 最后, 俯冲带岩浆喷发释放的挥发分在地球大气圈的长期演化中扮演了重要角色. 俯冲带岩浆含有高的挥发分含量(Wallace, 2005; Plank等, 2013), 大量挥发分(碳、氢、硫、氮等)在火山喷发过程中被释放到大气中. 挥发分的释放不仅可以改变短期局部气候, 如火山冬天(McKenzie等, 2016), 还可能影响大气圈成分的长期演化(Mason-ta等, 2016; Binder等, 2018; Nicklas等, 2019). 在俯冲板片脱水、地幔楔部分熔融、弧岩浆演化和岩浆喷发等过程中, 铁、碳和硫等变价元素的地球化学行为至关重要. 由于铁、碳和硫等变价元素的行为明显受氧逸度影响, 因此, 氧逸度研究是俯冲带过程研究中不可或缺的重要环节.

氧逸度是描述体系氧化还原状态的强度变量. 通过控制体系中变价元素的价态, 氧逸度可以影响元素的地球化学行为和体系的物理化学性质. 具体表现为: (1) 影响变价元素的溶解度、存在形式和分配行为. 例如, 在氧化条件下(S^{6+}), 玄武质熔体中硫的溶解度比在还原条件下(S^{2-})高出十倍(Jugo, 2005, 2009); 在还原条件下(<IW, Iron-Wüstite缓冲), 地幔中碳-氢-氧流体主要以甲烷和水的形式存在, 在氧化条件下则以二氧化碳和水的形式存在(Wood等, 1990); 钒在矿物与熔体间的分配行为随着氧逸度的升高可以从相容到不相容连续变化(Canil和Fedortchouk, 2000; Mallmann和O'Neill, 2009). (2) 改变岩石相平衡. 例如, 随着氧逸度的升高, 镁铁质岩浆体系中铁氧化物的存在形式从尖晶石转变为磁铁矿(Biggar, 1974). (3) 改变地幔矿物中水的容纳能力. 最近高温高压实验研究表明高氧逸度可以提高碳-氢-氧体系中水的活度, 从而增加橄榄石中水的溶解度(Yang, 2016). (4) 改变地幔岩石的流变性质. 氧逸度影响矿物中阳离子的扩散环境, 随着氧逸度的升高, 岩石的应变速率增大(Bai和Kohlstedt, 1992; Kohlstedt和Zimmerman, 1996; Kolzenburg等, 2018)等.

鉴于氧逸度对元素地球化学行为和体系物理化学性质的重要影响, 近年来氧逸度研究获得了极大关注, 已成为固体地球科学研究的热点(Frost和McCammon, 2008). 迄今为止, 虽然俯冲带氧逸度研究已取得重要进展, 但在诸多关键科学问题上还存在重大争论. 本文在解释氧逸度等基本概念的基础上, 系统地总结了俯冲带(图1)氧逸度研究相关的重要科学问题, 具体包括:

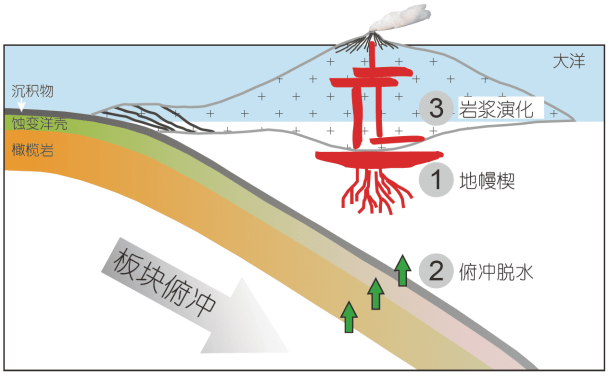


图 1　俯冲带示意图

其中1、2和3分别表示地幔楔交代和熔融、俯冲板片脱水和弧岩浆演化, 本文主要讨论这三个过程中氧逸度的变化规律

(1) 地幔楔氧逸度的研究历史和现状; (2) 俯冲带流体的氧化还原性质; (3) 弧岩浆形成和演化过程中氧逸度的变化规律. 在此基础上, 我们提出了俯冲带氧逸度研究中四个亟需解决的科学问题.

2　氧逸度和氧气当量

在物理化学中, 对于有气体参加的反应, 逸度指该气体组分的有效分压, 是描述气体状态的强度变量. 在固定的温度和压力条件下, 对于特定的化学反应而言, 逸度的变化会引起该气体组分化学势的改变, 从而影响化学反应的方向和进程. 在地质体系中, 氧原子通常与阳离子结合而存在于矿物或熔体中, 氧逸度表示体系中氧气的化学势. 氧逸度的变化可以改变氧化还原反应进行的方向和进程(Frost, 1991). 例如, 对于如下反应:

$$2Fe+O_2 = 2FeO \text{ (IW, iron-wüstite).} \quad (1)$$

当反应达到平衡时, 反应的平衡常数(k_1)可表示为

$$k_1=\mathrm{Exp}\left(\frac{-\Delta_r G_m^{\ominus}(T)}{RT}\right)=\frac{(a\mathrm{FeO})^2}{(a\mathrm{Fe})^2\times f\mathrm{O}_2}, \quad (2)$$

其中$\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$为反应的标准吉布斯自由能变化, R为气体常数, T为反应温度, aFeO和aFe分别为氧化亚铁(FeO)和铁(Fe)的活度, $f\mathrm{O}_2$为氧逸度. 在给定温度下, 反应(1)的平衡常数(k_1)为定值, 当体系的氧逸度升高时, 反应向右进行, aFeO相应增加. 反应达到平衡后, $f\mathrm{O}_2$与$(a\mathrm{FeO})^2/(a\mathrm{Fe})^2$的比值保持不变, 为$1/k_1$. 由此可

见，氧逸度可以通过影响氧化还原反应进行的方向来改变体系中变价元素的种型.

氧化还原反应的本质是电子的丢失或获得(Tumiati等, 2015). 氧逸度作为强度变量, 可以描述体系得失电子的能力，但是不能表征反应中转移电子的数量. 为了表征体系得失电子的数量，需要引入一个广度变量. Evans(2006)提出了氧化还原估量(redox budget, RB)作为衡量体系得失电子数量的参数. 氧化还原估量指的是相对某一参考状态，单位样品中变价元素得到或失去电子的数量. 例如: 选取Fe^{2+}、O^{2-}和S^{6+}为参考状态, 1mol赤铁矿(Fe_2O_3)和1mol磁黄铁矿(FeS)的氧化还原估量分别为+2mol[2×(3−2)]和−8mol[1×(−2−6)], 正值和负值分别表示与参考状态相比, 样品中元素需要被还原和氧化，即需要得到和失去电子. 在Evans(2006)的基础上，Merkulova等(2017)提出氧气当量的概念(O_2 equivalent). 氧气当量是把反应过程中得失电子的数量转换成氧气的量，即反应的氧气当量等于反应中得失电子的量的四分之一(nO_2=RB/4). 上述例子中赤铁矿和磁黄铁矿的氧化还原估量换算成氧气当量后分别为+0.5mol/mol和−2mol/mol. 为方便讨论, 通常使用氧气当量判断体系是否发生了氧化还原反应和描述反应中得失电子的数量.

氧逸度研究中经常出现一些误解，主要包括以下三点.

误解1: 氧逸度意味着地质体系中存在自由的氧气分子. 氧原子具有强的电负性, 在矿物中通常与阳离子结合形成晶胞; 在熔体中与硅、铝结合组成硅-氧或铝-氧四面体(Ni, 2013); 在流体中则以水(H_2O)和含氧酸根的形式存在(CO_3^{2-}、SO_4^{2-}). 因此地质体系中不存在自由的氧气分子. 氧逸度本质上表示氧气的化学势, 并不代表氧气分子的量.

误解2: 高的Fe^{3+}/ΣFe比值代表了高的氧逸度. 一定温度和压力条件下, 熔体中Fe^{3+}/ΣFe比值的升高指示体系氧逸度的升高. 但是在岩石中, Fe^{3+}/ΣFe比值的升高不代表氧逸度一定升高(Frost, 1991). 比如在给定的温度和压力条件下, 在磁铁矿和赤铁矿共存时, 体系的氧逸度保持不变. 此时增加或减少磁铁矿的含量可以改变体系的Fe^{3+}/ΣFe比值, 但不会改变体系的氧逸度. 同理, 低的Fe^{3+}/ΣFe比值也不代表低的氧逸度.

误解3: 氧气当量变化代表氧逸度也发生改变，体系的氧气当量不变, 氧逸度就不发生改变. 氧气当量是广度变量，例如在磁铁矿-赤铁矿共存时，改变磁铁矿的含量会改变体系的氧气当量，但并不改变体系的氧逸度. 又例如在蛇纹岩分解过程中，蛇纹岩中的铁被还原, 氧气当量降低, 但是由于Fe^{3+}难以进入了新生成的橄榄石和斜方辉石等矿物，体系的氧逸度实际是升高的(Debret等, 2015); 对某一体系而言，由于温度和压力变化或交代介质加入导致体系的矿物组合发生改变时, 即使体系的氧气当量不变, 也可能导致体系氧逸度发生大幅度改变(Tumiati等, 2015).

总而言之, 氧逸度是强度变量, 氧气当量和变价元素的含量都是广度变量. 广度变量的变化和强度变量的变化之间没有必然关系，广度变量跟强度变量的变化方向(升高或降低)并不必然一致.

3　氧逸度表示方法

在公式(2)中，当氧化亚铁和铁都为纯态时，aFeO和aFe都为1, 公式(2)可以写为

$$\log f_{O_2} = \frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(T)}{2.303RT}, \tag{3}$$

该反应的标准吉布斯自由能变化可以根据热力学数据计算得到. 从公式(3)可以看出，对于某一特定的氧化还原反应，体系的氧逸度与温度和压力密切相关. 温度和压力一定时，该氧化还原反应所限定的氧逸度一定，这样的氧化还原反应又被称作氧逸度缓冲对(oxygen buffer). 考虑到温度和压力的影响, 缓冲对的氧逸度可以表示为

$$\log f_{O_2} = A/T + B + C(P-1), \tag{4}$$

式中, A、B和C为常数; T为温度，单位是K; P为压力, 单位是bar(1bar=10^5Pa). 图2a中列出了常用的氧逸度缓冲对的温度-氧逸度关系. 从图2a可以看到: (1) 对同一个氧逸度缓冲对而言，体系的氧逸度与温度密切相关, 表明抛开温度单独谈氧逸度是没有意义的; (2) 不同氧逸度缓冲对在温度-氧逸度图解中具有近似的曲率. 为了消除温度的影响, 方便比较不同样品的氧逸度, 通常使用相对氧逸度描述样品的氧化还原状态. 相对氧逸度是将样品氧逸度标准化到某一参考值，具体是将样品实际氧逸度除以样品所处温度和压力条件下缓冲对的氧逸度($f_{O_2}^{样品}/f_{O_2}^{参考}$或$\log f_{O_2}^{样品} - \log f_{O_2}^{参考}$). 例如ΔFMQ表示给定温度和压力条件下，实际氧逸度

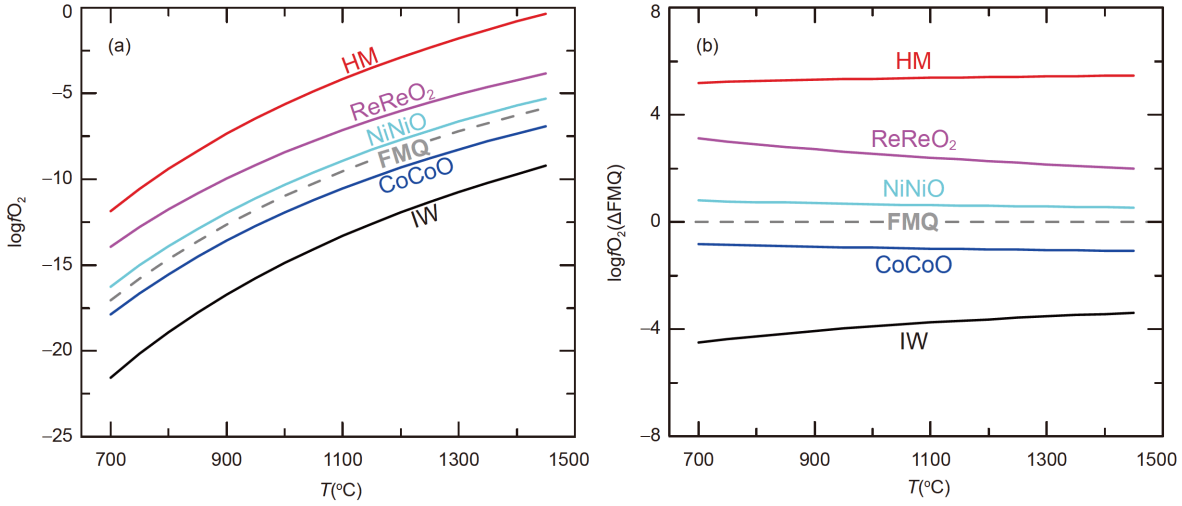


图 2　常压条件下常见氧逸度缓冲对绝对氧逸度和相对氧逸度与温度之间的关系

(a) 绝对氧逸度与温度之间的关系; (b) 相对氧逸度与温度之间的关系. 其中HM(hematite-magnetite)和FMQ缓冲对计算公式引自Frost(1991), NiNiO(Ni-NiO)和IW缓冲对计算公式引自O'Neill和Pownceby(1993), $ReReO_2$(Re-ReO_2)公式引自Pownceby和O'Neill(1994), CoCoO(Co-CoO)公式引自Chou(1987)

($\log fO_2$)与FMQ(fayalite-magnetite-quartz)缓冲对所代表的氧逸度之间的差值. 图2b显示相对氧逸度基本不受温度影响, 表明使用相对氧逸度可以有效消除氧逸度比较中样品温度差异所带来的不便. 本文所指的氧逸度都是相对氧逸度(如ΔFMQ).

4　岩石样品氧逸度估算方法

准确估算岩石样品氧逸度是氧逸度研究的基础和前提. 基于变价元素地球化学行为与氧逸度之间的关系, 目前已建立了诸多氧逸度估算方法, 主要包括: 铁的行为、钒的行为、铈和铕的行为、硫的行为.

4.1　铁的行为

铁是地球中含量最高的变价元素. 铁的价态($Fe^{3+}/\Sigma Fe$)与氧逸度之间的关系是最常用的氧逸度估算手段. 关于铁的行为与氧逸度之间的关系, 可以从矿物和熔体两个方面考虑.

4.1.1　矿物组合中铁的行为

特定温度和压力条件下, 某些矿物之间达到平衡后, 其矿物成分与体系的氧逸度相关. 铁镁质岩石中橄榄石-斜方辉石-尖晶石矿物组合被广泛应用于样品氧逸度估算中, 该组合包含如下平衡反应:

$$6Fe_2SiO_4(铁橄榄石) + O_2 = 3Fe_2Si_2O_6(铁辉石) + 2Fe_3O_4(磁铁矿)(FFM). \quad (5)$$

当橄榄石-斜方辉石-尖晶石三种矿物达到平衡时, 橄榄石中铁橄榄石的活度, 斜方辉石中铁辉石的活度和尖晶石中磁铁矿的活度之间的关系与体系的氧逸度相关. 因此, 通过测定不同矿物相的化学组成和矿物组合平衡的温度和压力条件, 即可估算样品的氧逸度. 基于反应(5), 迄今为止存在两种氧逸度计算公式, 分别为热力学公式和经验拟合公式. Mattioli和Wood(1986, 1988)及Wood(1990)结合基础的热力学数据和活度模型, 建立了橄榄石-斜方辉石-尖晶石矿物组合与氧逸度之间的热力学公式:

$$\log f O_2(\Delta FMQ) = \frac{874.3}{T} - 0.095 - \frac{0.0533P + 0.11}{T} - 12\log(1 - Mg^{\#Ol}) - \frac{2620}{T}(Mg^{\#Ol})^2 + 3\log\left(X_{Fe}^{M1} \times X_{Fe}^{M2}\right)^{Opx} + 2\log a_{Fe_3O_4}^{Sp}, \quad (6)$$

式中, T为温度, 单位是K; P为压力, 单位是bar; $Mg^{\#Ol}$表示橄榄石的$Mg^{\#}$; X_{Fe}^{M1}和X_{Fe}^{M2}分别为斜方辉石中M1位和M2位Fe的摩尔比例(Wood和Virgo, 1989); $a_{Fe_3O_4}^{Sp}$是尖晶石中磁铁矿的活度. 该方法的主要限制在于目前尚未

有普遍认可的模型用于计算尖晶石中磁铁矿的活度(O'Neill和Wall, 1987; Nell和Wood, 1991; Davis等, 2017).

Ballhaus等(1991)使用高温高压设备, 在不同氧逸度条件下合成了橄榄石-斜方辉石-尖晶石矿物组合. 结果显示, 在实验的温度、压力、矿物成分范围内, 尖晶石的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值与实验氧逸度线性相关, 随着氧逸度的升高, 尖晶石的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值增大. Ballhaus等(1991)对实验结果进行拟合, 得出氧逸度与温度、压力和矿物成分之间的经验拟合公式:

$$\begin{aligned}&\log f_{O_2}(\Delta FMQ)\\&=0.27+\frac{2505}{T}-\frac{400P}{T}\\&\quad-6\log\left(X_{Fe}^{Ol}\right)-\frac{3200\left(1-X_{Fe}^{Ol}\right)^2}{T}\\&\quad+2\log\left(X_{Fe^{2+}}^{Sp}\right)+4\log\left(X_{Fe^{3+}}^{Sp}\right)+\frac{2630\left(X_{Al}^{Sp}\right)^2}{T},\end{aligned}\tag{7}$$

式中, T为温度, 单位是K; P为压力, 单位是GPa; X_{Fe}^{Ol}是橄榄石中铁的摩尔分数; $X_{Fe^{2+}}^{Sp}$、$X_{Fe^{3+}}^{Sp}$和X_{Al}^{Sp}分别为尖晶石中Fe^{2+}、Fe^{3+}和铝的摩尔含量, 可根据尖晶石的组成, 结合电价平衡理论计算获得. 研究表明经验拟合公式与热力学公式计算的结果基本一致(Ballhaus, 1993).

除了使用橄榄石-斜方辉石-尖晶石矿物组合估算氧逸度之外, 在地幔深部尖晶石不稳定条件下, 还可以使用橄榄石-斜方辉石-石榴子石(Stagno等, 2013)和斜方辉石-菱镁矿-橄榄石-碳(Luth和Canil, 1993)矿物组合估算样品的氧逸度; 对于中酸性岩石而言, 共存的铁-钛氧化物组合也可用于估算样品的氧逸度(Ghiorso和Evans, 2008). 对于变质岩而言, 可以使用石榴石-绿帘石矿物组合(Donohue和Essene, 2000), 或通过建立氧逸度-矿物组合相图来估算样品的氧逸度(Li等, 2016).

4.1.2　熔体中Fe^{3+}/Fe^{2+}或$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值

岩浆中$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值是温度、压力、熔体成分和氧逸度的函数(Sack等, 1980; Kilinc等, 1983; Kress和Carmichael, 1991). Kress和Carmichael(1991)建立了如下计算公式:

$$\begin{aligned}&\ln\left(\frac{XFe_2O_3}{XFeO}\right)=a\ln f_{O_2}+\frac{b}{T}+c\\&+\sum_i d_iX_i+e\left[1-\frac{T_o}{T}-\ln\left(\frac{T}{T_o}\right)\right]\\&+f\frac{P}{T}+g\frac{(T-T_o)P}{T}+h\frac{P^2}{T},\end{aligned}\tag{8}$$

式中, T为温度, 单位是K; T_o是参考温度, 为1673K; P为压力, 单位是GPa; a~h为常数, 分别是: a=0.196, b=1.1492×10^4(K), c=−6.675, $d(Al_2O_3)$=−2.243, $d(FeO_T)$=−1.828, d(CaO)=3.201, $d(Na_2O)$=5.854, $d(K_2O)$=6.215, e=−3.36, f=−701(K/GPa), g=−0.154(1/GPa), h=38.5(K/GPa^2). 因此, 通过直接测定或间接估算淬火玻璃的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值即可估算岩浆的氧逸度. 玻璃样品$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值的直接测定方法包括湿化学法(Bézos和Humler, 2005)、穆斯堡尔谱法(Zhang H L等, 2018)、同步辐射法(Berry等, 2003; Cottrell等, 2009, 2018)和电子探针法(Zhang C等, 2018). 间接估算方法包括熔体Zn/Fe比值(Lee等, 2010)、橄榄石MnO/FeO比值(Evans, 2012)或橄榄石镁铁交换指数($Kd_{Fe\text{-}Mg}$)(Putirka, 2016).

4.2　钒的行为

在地质体系中, 钒(V)以V^{2+}、V^{3+}、V^{4+}、V^{5+}的形式存在, 不同价态的钒在矿物中具有不同的相容性. 氧逸度可以改变体系中不同价态钒之间的比例, 从而影响钒在矿物与熔体间的分配系数(Irving, 1978). 前人开展大量高温高压实验并建立了不同体系下矿物与熔体间钒分配系数与氧逸度的关系(Canil, 1997, 1999; Canil和Fedortchouk, 2000; Karner, 2006; Mallmann和O'Neill, 2009; Laubier等, 2014; Arató和Audétat, 2017; Shishkina等, 2018; Wang等, 2019). 地幔矿物与熔体间钒分配系数与氧逸度的关系见图3. 这些关系被广泛用于估算地质和陨石样品的氧逸度(Shervais, 1982, Canil, 2002; Lee等, 2003, 2005; Berry和O'Neill, 2004; Sutton等, 2005; Papike等, 2016; Nicklas等, 2018). 最近, Wang等(2019)发现, 除了氧逸度之外, 温度和矿物成分对钒的分配系数也具有重要影响. 具体表现为氧逸度一定时, 随着温度的升高, 钒在矿物(橄榄石、斜方辉石、单斜辉石和尖晶石)与熔体间的分配系数降低; 温度和氧逸度一定时, 钒在辉石与熔体间的分配系数随着矿物铝含量的升高而升高, 钒在尖晶石与熔体间的分配系数随着矿物铬含量的升高而升高. 因此, 使用

钒分配系数估算样品氧逸度时，还应考虑温度和矿物成分等因素的影响.

4.3 铈和铕的行为

稀土元素中铈(Ce^{3+}、Ce^{4+})和铕(Eu^{2+}、Eu^{3+})都是变价元素. 熔体中铈和铕的价态主要受体系的氧逸度控制(Burnham等, 2015). 当熔体中铈和铕都以三价形式存在时, 在标准化的稀土配分曲线中, Ce^{3+}和Eu^{3+}不出现亏损或富集. 当熔体发生氧化或还原时, 体系中会出现Ce^{4+}和Eu^{2+}, 使得标准化的稀土配分曲线中Ce^{3+}和Eu^{3+}相对相邻元素出现亏损，并且其亏损程度受体系氧化还原程度控制. 熔体中Ce^{3+}和Eu^{3+}的亏损程度反映了熔体的$Ce^{4+}/\Sigma Ce$和$Eu^{2+}/\Sigma Eu$比值，这些信息可以被共存矿物记录. 因此通过研究矿物中铈和铕的亏损或富集程度可以估计与其共存熔体中铈和铕的价态, 进而估算矿物结晶时样品的氧逸度(Drake和Weill, 1975; Trail等, 2012; Zou等, 2019). Ce^{4+}更易进入锆石中, 因此锆石中铈异常越强, 表明岩浆越氧化(Shen等, 2015; Zhang C等, 2017); Eu^{2+}在斜长石中是强相容的, 因此斜长石中铕异常越强烈，表明斜长石结晶时的氧逸度越低(Drake, 1975; Dygert等, 2020). 除此之外, 石榴子石中铕异常的变化规律还被用于探讨岩浆结晶分异过程中氧逸度的演化趋势(Tang等, 2018). 虽然, 理论上矿物中铈和铕的含量或比值可用于估算地质样品的氧逸度, 但是在实际应用中仍存在诸多不确定性, 比如稀土元素含量测试的准确性、矿物分离结晶对稀土元素含量的影响、共存熔体成分未知等因素(Zou等, 2019).

4.4 硫的行为

硫在硅酸盐熔体中主要以S^{2-}和S^{6+}的形式存在(Métrich等, 2009), 硅酸盐熔体中S^{6+}的溶解度(仅硫酸盐存在)比S^{2-}(仅硫化物存在)高出一个数量级(Jugo, 2009). 随着氧逸度的升高, 熔体中$S^{6+}/\Sigma S$比值增加, 从而导致硫的溶解度增加(如Jugo, 2009; Nash等, 2019). 因此, 淬火玻璃的$S^{6+}/\Sigma S$比值(Oppenheimer等, 2011)或硫含量也被用于估算样品的氧逸度(Feng和Li, 2019). 但是，在岩浆喷发过程中，硫的脱气作用会改变硫的价态并降低岩浆中硫的含量，使得淬火玻璃的$S^{6+}/\Sigma S$比值和硫含量不能准确反映岩浆的氧逸度. 为了规避岩浆喷发过程中脱气作用对硫含量和$S^{6+}/\Sigma S$比值的影响, 近年来矿物(如磷灰石)中的$S^{6+}/\Sigma S$比值和硫含量也被用于反映岩浆的氧逸度，并逐渐成为限定岩浆氧逸度的重要途径. Konecke等(2017)使用微区X射线吸收近边结构方法(μ-XANES)测定了磷灰石中硫的存在形式，结果表明硫在磷灰石中以S^{2-}、S^{4+}和S^{6+}三种形式存在. 随着体系氧逸度的升高, 磷灰石中$S^{6+}/\Sigma S$比值升高. Konecke等(2019)测定了不同氧逸度条件下，硫在磷灰石与基性熔体间的分配系数. 结果显示硫在磷灰石与熔体间的分配系数随氧逸度的升高而增大. 与此同时，通过测定磷灰石中硫的价态，Konecke等(2019)发现磷灰石中$S^{6+}/\Sigma S$比值也随氧逸度的升高而增大, 并提出磷灰石中硫含量和$S^{6+}/\Sigma S$比值可以用于估算样品的氧逸度. 除此之外, 火山喷气中硫的存在形式和比例也可用于计算气体的氧逸度(Burgisser等, 2012). 火山喷气的氧逸度可以为研究岩浆脱气过程中氧逸度的变化规律提供重要线索.

5 地幔楔氧逸度

地幔楔氧逸度对弧岩浆形成和演化以及俯冲带成矿作用具有深远影响. 地幔楔是否比大洋地幔更加氧化是一个持续争论的话题. 目前估算地幔楔氧逸度的方法主要包括: 橄榄石-斜方辉石-尖晶石矿物组合, 淬火玻璃$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值和地幔熔融过程中元素的分配行为. Wood和Virgo(1989)使用穆斯堡尔谱技术测定了地幔捕虏体中尖晶石的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值, 并使用热力学公式估算了不同构造环境下橄榄石-斜方辉石-尖晶石矿物组合记录的氧逸度，结果显示俯冲带地幔的氧逸度整体高于大洋地幔. Wood等(1990)使用穆斯堡尔谱测定尖晶石的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值，并采用更新的尖晶石模型重新计算了橄榄石-斜方辉石-尖晶石矿物组合记录的氧逸度，结果表明地幔楔的氧逸度整体高于FMQ，大洋地幔的氧逸度平均值为FMQ−0.9. Ballhaus(1993)使用经验拟合公式计算了含尖晶石橄榄岩的氧逸度，结果显示地幔楔氧逸度整体介于FMQ+1~FMQ+3，高于大洋地幔. Brandon和Draper(1996)通过橄榄石-斜方辉石-尖晶石氧逸度计估算得到喀斯喀特(Cascade)地幔橄榄岩的氧逸度整体在FMQ+1左右，比大洋地幔更加氧化. Parkinson和Arculus(1999)系统地研究了俯冲带尖晶石二辉橄榄岩的氧逸度，结果显示地幔楔氧逸度介于FMQ+0.3和FMQ+2之间. 他们认为地幔楔的高氧

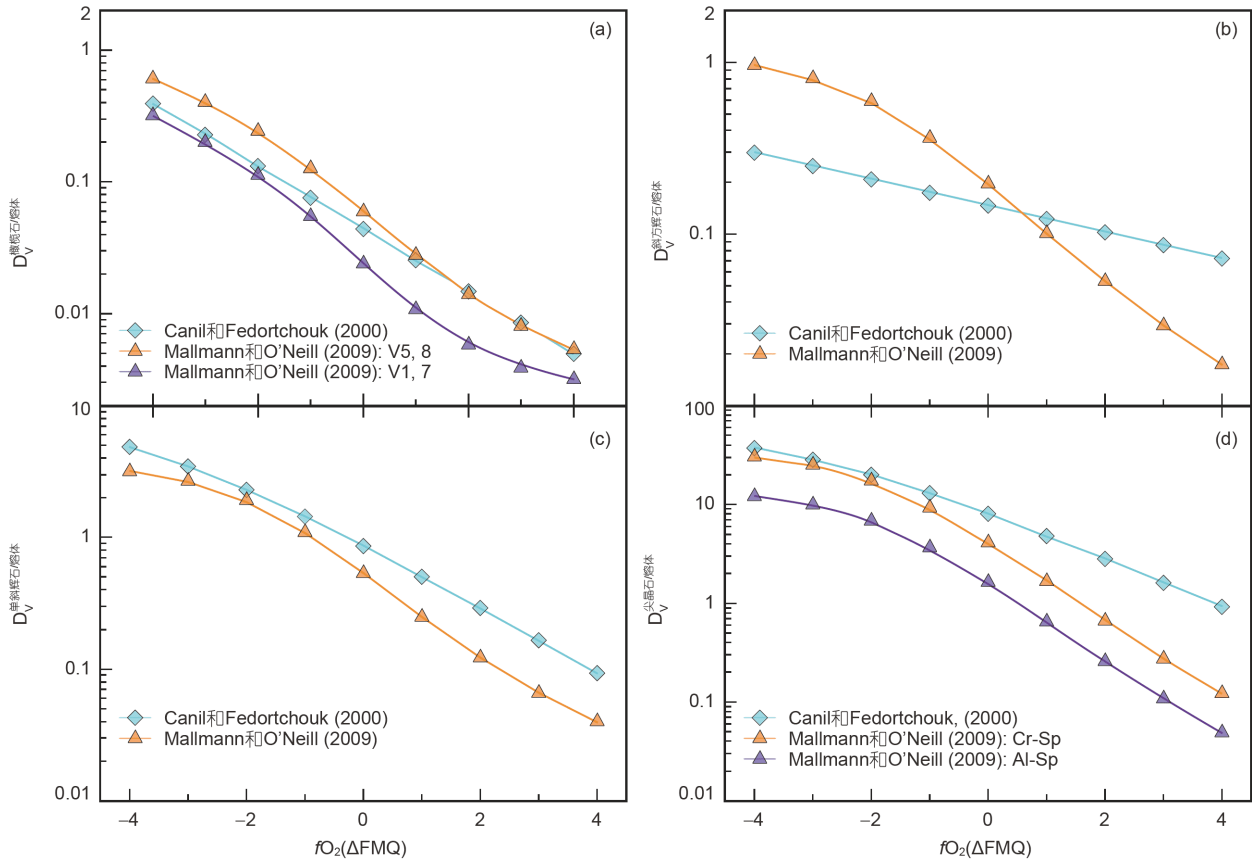


图 3　橄榄石(a)、斜方辉石(b)、单斜辉石(c)和尖晶石(d)与硅酸盐熔体间钒分配系数和氧逸度的关系

由图可见, 随着氧逸度升高, 钒的分配系数降低; 氧逸度一定时, 不同研究报道的分配系数差别数倍以上, 表明其他因素如温度、矿物和熔体成分对钒分配系数也有重要影响. 公式来源: Canil和Fedortchouk(2000)、Mallmann和O'Neill(2009)

逸度特征是俯冲板片释放的熔体或富溶质的流体交代导致的. 最近, Evans(2012)测定了原始岩浆中橄榄石-尖晶石矿物对记录的氧逸度, 结果也支持俯冲物质加入是导致地幔楔氧化的主要原因. 总而言之, 橄榄石-斜方辉石-尖晶石矿物组合研究表明地幔楔比大洋地幔更加氧化.

淬火玻璃的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值主要受控于岩浆的氧逸度. 前人通过湿化学法测定了弧岩浆和大洋中脊玄武岩(MORBs)的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值(Christie等, 1986; Carmichael, 1991; Bézos和Humler, 2005). 结果表明, 与MORBs相比, 弧岩浆具有更高的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值, 暗示地幔楔整体比大洋地幔氧化. 近年来, 微区同步辐射X射线近边结构(μ-XANES)技术的出现和发展, 使得原位分析熔体包裹体中$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值成为可能(Berry等, 2003; Cottrell等, 2009; Zhang H L等, 2018). 通过测定岩浆早期结晶矿物中的熔体包裹体, 可以减小矿物分离结晶、岩浆脱气和后期蚀变对熔体$Fe^{3+}/\Sigma Fe$的影响. Kelley和Cottrell(2009)使用μ-XANES技术测定了不同构造环境下原始玄武质熔体(全岩或熔体包裹体)的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值. 结果显示原始MORBs的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值最低(0.13~0.17), 原始弧玄武岩的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值最高(0.18~0.32), 弧后盆地玄武岩介于二者之间. 更重要的是原始岩浆的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值与水含量和Ba/La比值呈正相关关系, 表明俯冲流体加入是导致地幔楔氧化的主要原因. Brounce等(2014)测定了马里亚纳弧(Mariana Arc)橄榄石中熔体包裹体的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值, 也发现原始熔体记录的氧逸度从弧后到岛弧逐渐升高, 且岛弧原始熔体的氧逸度比MORBs高出大约1个log单位. 同时, 她们指出地幔楔氧化与板块俯冲密切相关, 地幔楔的氧化可以在俯冲开始后2~4Ma完成(Brounce等, 2015).

综上所述, 淬火熔体的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值也暗示地幔楔整体比大洋地幔更加氧化. 此外, 弧岩浆高的硫含量和高的$\delta^{34}S$值也支持地幔楔的高氧逸度特征(de Hoog等, 2003; Wallace, 2005).

然而, Lee等(2003)认为橄榄石-斜方辉石-尖晶石矿物组合可能经历了低温再平衡或流体交代改造, 熔体的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值可能受到矿物分离结晶和岩浆脱气等过程影响, 因此橄榄石-斜方辉石-尖晶石矿物组合和熔体的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值都不能准确反映地幔源区和原始幔源岩浆的氧逸度. 钒的分配行为是氧逸度敏感的, 可用于反映地幔源区的氧逸度. Lee等(2003)收集并绘制了不同构造环境下橄榄岩V-MgO、V-Al_2O_3关系, 发现大洋橄榄岩和弧橄榄岩的V-MgO、V-Al_2O_3是重合的, 因此推断大洋地幔和地幔楔氧逸度一致, 整体介于FMQ−3和FMQ之间. 但是, Canil和Fedortchouk(2000)比较了不同构造环境下地幔捕虏体的钒含量, 发现在同样的地幔亏损程度下(Al_2O_3含量), 俯冲带地幔捕虏体整体比大洋地幔捕虏体具有更高的钒含量, 暗示地幔楔比大洋地幔更加氧化. Lee等(2005)通过统计发现原始MORBs和弧玄武岩的V/Sc比值接近, 再次强调地幔楔和大洋地幔的氧逸度一致, 都介于FMQ−1.25和FMQ+0.5之间. 随后, Mallmann和O'Neill(2009)系统地测定了常压条件下、1300℃时, 钒和相关元素在地幔矿物与玄武质熔体间的分配系数, 并从V/Sc和V/Ga比值的角度得出地幔楔氧逸度与大洋地幔相当, 且都介于FMQ−1和FMQ之间的结论. 最近Laubier等(2014)测定了1150~1190℃时钒分配系数与氧逸度之间的关系, 并从V/Yb比值的角度证实了地幔楔比大洋地幔更加氧化.

Lee等(2010)提出原始玄武岩的Zn/ΣFe比值可以用来反映熔体的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值, 从而反映地幔源区的氧逸度. 他们认为原始弧玄武岩和MORBs近似的Zn/ΣFe比值指示地幔楔和大洋地幔具有近似的氧逸度. 但是, Zn/ΣFe比值在估算样品氧逸度时的分辨率还缺乏论证. 另一方面, 地幔熔融过程中岩浆的铜含量受硫化物的行为控制, 硫化物的稳定性又被认为主要受控于地幔氧逸度. 但是, 最近研究发现, 除氧逸度之外, 体系的温度和压力也对硫化物的稳定性具有重要影响(Matjuschkin等, 2016; Nash等, 2019). 由于MORBs和弧玄武岩形成的温度和压力条件不同(Lee等, 2009; Wang等, 2019), 简单地用铜含量限定地幔氧逸度可能是不恰当的(Lee等, 2012). 总的来说, 除了Laubier等(2014)之外, 基于钒等微量元素分配行为的研究都认为地幔楔与大洋地幔氧逸度一致, 并认为弧岩浆高的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值产生于岩浆运移(Tollan和Hermann, 2019)、结晶分异(Lee等, 2005; Tang等, 2018, 2019a, 2019b; Lee和Tang, 2020)和脱气作用等过程(Mathez, 1984).

综上所述, 基于V/Sc比值、Zn/ΣFe比值和铜地球化学行为的研究认为地幔楔与大洋地幔氧逸度一致, 但是橄榄石-斜方辉石-尖晶石矿物组合和淬火熔体$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值研究却表明地幔楔比大洋地幔更加氧化. 这两种观点长期对立且难以达成共识(柏中杰等, 2019; Wang等, 2019). 针对地幔楔是否比大洋地幔更加氧化这一争论, Wang等(2019)使用活塞圆筒压机开展高温高压实验, 系统地测定了地幔楔部分熔融温度、压力、水含量和氧逸度条件下, 钒和其他第一周期过渡族元素在地幔矿物与玄武质熔体间的分配系数. 结合实验结果和多变量线性回归手段, 他们发现氧逸度一定时, 钒在地幔矿物与熔体间的分配系数随温度升高而降低, 而温度对钪和钛的分配系数影响不大. 考虑到弧玄武岩的形成温度整体比大洋中脊玄武岩低约100℃, Wang等(2019)使用合适的分配系数开展了部分熔融模拟. 模拟结果表明原始MORBs和弧玄武岩相似的V/Sc或V/Ti比值并不代表它们地幔源区氧逸度相等, 地幔楔氧逸度整体比大洋地幔高1个log单位(图4). 最近Bucholz和Kelemen(2019)关于弧下堆晶岩氧逸度的研究结果也证实地幔楔整体比大洋地幔更加氧化, 弧玄武岩与MORBs相似的V/Sc比值并不代表它们地幔源区氧逸度相等.

总的来讲, 地幔楔整体比大洋地幔更加氧化(图4). 俯冲板片释放的流/熔体被认为是导致地幔楔氧化的主要原因(Wood等, 1990; Parkinson和Arculus, 1999; Kelley和Cottrell, 2009; Evans, 2012; Brounce等, 2014; Bénard等, 2018; Gerrits等, 2019). 由于上地幔Fe^{3+}含量低(Fe_2O_3=0.3wt%(McCammon, 2005), 单位质量或体积内具有较低的氧气当量, 因此当流/熔体加入上地幔, 其氧逸度很难由橄榄岩本身缓冲(Wood等, 1990; Ballhaus, 1993). 当氧化或还原的流/熔体加入时, 地幔楔氧逸度就会发生改变. 地幔楔氧逸度改变的程度主要取决于流/熔体的氧化还原状态、流/熔体的量和俯冲持续时间等因素, 这些因素的变化直接导致了地幔楔氧

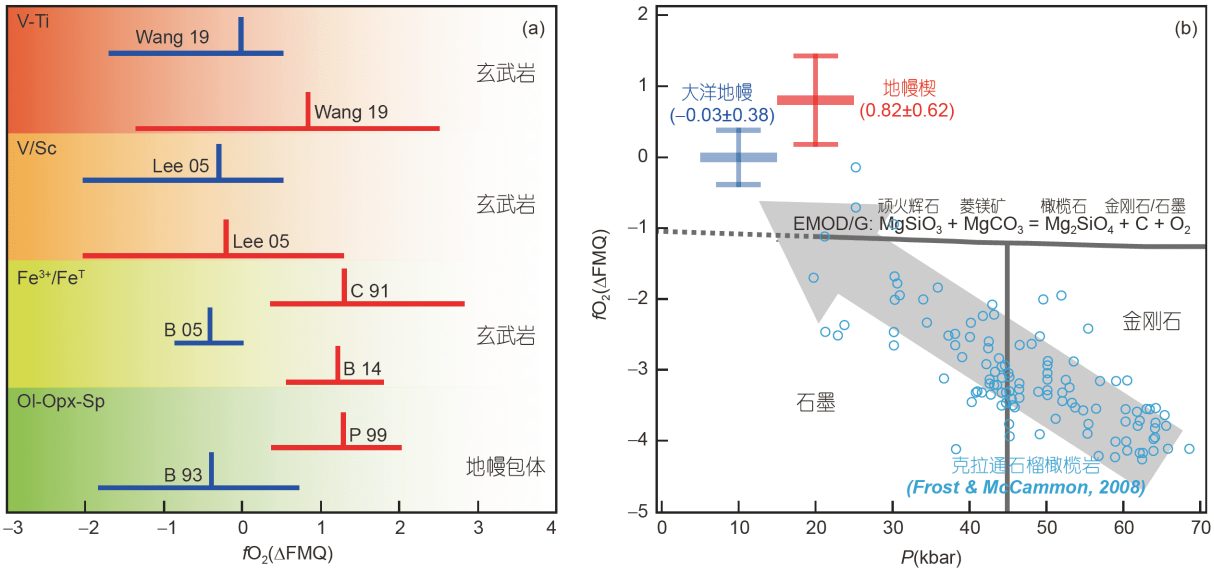


图 4　全球大洋地幔和地幔楔氧逸度研究现状

(a) 蓝色和红色图标分别表示大洋地幔和地幔楔氧逸度的变化范围和中值. 从图中可以看到橄榄石捕虏体和原始玄武岩$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值研究都表明地幔楔整体比大洋地幔更加氧化, 但V/Sc比值研究结果却认为地幔楔和大洋地幔氧逸度一致. 考虑到温度对分配系数的影响, 最近Wang等(2019)从V-Ti系统的角度证实地幔楔整体比大洋地幔更加氧化. (b) 压力-氧逸度图解(修改自Tao等, 2019). 大洋地幔和地幔楔的压力分别为0.5~1.5和1.5~2.5GPa. 其中大洋地幔氧逸度落在克拉通石榴橄榄岩趋势线上, 地幔楔氧逸度整体高于大洋地幔和石榴橄榄岩氧逸度趋势线. 大洋地幔和地幔楔氧逸度中值和误差引自Wang等(2019). EMOD/G反应式引自Luth和Canil(1993). 缩写: W 19, Wang等(2019); B 93, Ballhaus (1993); B 14, Brounce等(2014); C 91, Carmichael(1991); Lee 05, Lee等(2005); P 99, Parkinson和Arculus(1999); B 05, Bézos和Humler(2005)

逸度高度变化的特征. 虽然大量研究表明地幔楔是氧化的, 但也有还原的地幔楔捕虏体被报道. Song等(2009)发现祁连缝合带的方辉橄榄岩中的橄榄石富含甲烷包裹体. 岩石学和地球化学研究表明该方辉橄榄岩代表了地幔楔发生熔融后的残留. 通过橄榄石-斜方辉石-尖晶石矿物对计算得到的氧逸度介于FMQ和FMQ−1.47之间, 表明还原性流体的加入导致了橄榄岩氧逸度降低. Ishimaru等(2009)在来自勘察加(Kamchatka)岛弧阿瓦查(Avacha)火山的地幔楔橄榄岩包体中发现金属单质(镍、铁和钛)以及铁-硅合金, 并认为地幔楔底部橄榄岩发生蛇纹岩化释放出的还原性流体(H_2和CH_4)可能在地幔楔局部产生极度还原的环境.

6　板片脱水流体的氧逸度和氧气当量

板片俯冲过程中变质脱水或部分熔融产生的流/熔体进入并对地幔楔进行交代(图1). 受控于矿物的稳定性和元素的分配行为, 俯冲板片在不同温度和压力条件下释放出具有特征微量元素和同位素信号的流/熔体进入地幔楔(Zheng, 2019). 与MORBs相比, 原始弧玄武岩具有富集大离子亲石元素(Elliott等, 1997)和挥发分(Straub和Layne, 2003; Wallace和Edmonds, 2011)等特征. 这些特征暗示俯冲板片释放的流/熔体交代和氧化了地幔楔(Merkulova等, 2017; Stolper和Bucholz, 2019). 因此, 研究板块俯冲过程中板片的氧逸度和氧气当量及其变化规律是理解地幔楔氧化还原机制的关键.

俯冲板片从下到上由蛇纹岩化的岩石圈地幔、蚀变洋壳和沉积物三部分组成. 随着俯冲作用的进行, 蛇纹岩化的岩石圈地幔、蚀变洋壳和沉积物脱水释放的流体或熔体可以将碳、硫、氢或者铁等变价元素搬运至地幔楔, 并改变地幔楔的氧化还原状态(Brounce等, 2015; Rielli等, 2017; Bénard等, 2018). 板块俯冲过程中, 由于温度和压力的升高, 蛇纹岩会经历利蛇纹石/绢石/温石棉→叶蛇纹石和叶蛇纹石→绿泥石/橄榄石/斜方辉石两个相变过程并释放流体. 蛇纹岩脱水流体的氧化还原性质仍处于争论之中. 一部分学者认为蛇纹岩脱水流体是还原的. Peretti等(1992)系统研究了意

大利马伦科(Malenco)蛇纹岩脱水过程中矿物和流体组成变化. 发现蛇纹岩脱水残留矿物中存在铁镍矿和铜单质, 脱水流体中包含氢气分子, 表明蛇纹岩脱水过程中释放的流体是极度还原的(FMQ−4). 随后, Galvez等(2013a, 2013b)在法国科西嘉(Corsica)发现与蛇纹岩接触的沉积碳酸岩被还原成石墨, 也暗示蛇纹岩脱水释放的流体是还原的. 最近, Chen等(2019)对产自西阿尔卑斯多拉·迈拉高地(Dora-Maira Massif)的白片岩开展了系统的铁同位素研究. 结果表明花岗岩(白片岩的原岩)受蛇纹岩脱水流体交代的过程中铁含量和$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值都降低, 但是$\delta^{56}Fe$升高. $Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值的降低暗示蛇纹岩脱水释放的流体交代并还原了花岗岩. 除天然样品研究之外, 相平衡计算结果也认为蛇纹岩脱水流体的氧逸度不高于FMQ, 从而认为蛇纹岩脱水并不能导致地幔楔氧化(Piccoli等, 2019). 但是, 另一种观点认为蛇纹岩脱水流体是氧化的. 天然样品研究表明蛇纹岩在上述两个相变过程中, 全岩的铁含量基本不变, 但是Fe^{3+}含量一直降低(Debret等, 2014a; Debret等, 2015; Bretscher等, 2018). 蛇纹岩化橄榄岩Fe^{3+}含量的降低表明脱水过程中蛇纹岩的氧气当量不断降低, 暗示蛇纹岩脱水过程中其他变价元素被氧化并释放到流体中(比如硫, Debret等, 2014b). 近年来, 硫同位素(Alt等, 2012, 2013)、锌同位素(Pons等, 2016)和铁同位素(Debret等, 2016)研究表明蛇纹岩脱水流体中硫以SO_x^{2-}, 铁以Fe^{2+}-SO_x和Fe^{2+}-Cl_2的形式存在, 指示蛇纹岩脱水释放的流体具有强的氧化性. 与此同时, Debret和Sverjensky(2017)使用DEW(Deep Earth Water)模型模拟了较高的初始氧逸度条件下(2GPa, 650℃, FMQ+4.2)蛇纹岩脱水流体的氧化还原性质. 结果表明, 在模拟条件下, 蛇纹岩脱水过程中释放的流体是高度氧化的. 最近, Iacovino等(2020)实验模拟了蛇纹岩脱水过程并记录了蛇纹岩脱水流体的氧逸度. 结果显示蛇纹岩脱水释放了氧化性流体(FMQ+2, Iacovino等, 2020). 综上所述, 蛇纹岩脱水流体的氧化还原性质仍处于争论之中, 详细调查蛇纹岩组成和脱水的温度压力条件对流体氧化还原性质的影响将有助于解决这一争论.

俯冲过程中沉积物和蚀变洋壳脱水释放流体的氧化还原性质也是高度变化的. Brounce等(2019)测定并发现大洋钻孔中沉积物和蚀变洋壳具有高的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值(>0.5). 因此认为沉积物和蚀变洋壳有能力释放氧化的物质并氧化地幔楔. 但是沉积物和蚀变洋壳中的氧化物质有可能在俯冲早期被释放到浅地表, 或者被俯冲到地球深部, 随着俯冲作用运移到地幔楔的量还难以估计. Li等(2016)对西南天山出露的云母片岩-蓝片岩-榴辉岩岩石组合开展了详细研究, 并结合模拟的Fe−Cu−O−S相图估算了洋壳俯冲过程中不同岩性的氧逸度和氧气当量. 根据进变质过程中脉体的成分, 作者推断在榴辉岩相温度和压力条件下释放的流体是还原的, 因此认为来自俯冲洋壳的变质流体不能导致地幔楔氧化. 最近Tao等(2018)发现产于西南天山的碳酸盐化榴辉岩中含有石墨-磁铁矿组合, 并且寄生于石榴石和绿辉石中的流体包裹体中含有甲烷. 石榴石-绿辉石矿物组合估算结果显示俯冲洋壳的氧逸度可以低至FMQ−1.9到FMQ−2.5, 表明俯冲板片脱水释放的流体可能是还原的. 他们通过对西天山俯冲带开展长期系统的研究, 发现随着俯冲作用的进行, 地幔楔被氧化的同时, 俯冲板片的氧逸度持续降低. 为了解释俯冲板片和地幔楔相反的氧逸度变化趋势, Tao等(2019)提出极化氧化还原模型, 即俯冲板片脱水过程中释放出氧化的流体进入并氧化了地幔楔, 与此同时俯冲板片本身氧逸度降低. 该极化氧化还原模型可以解释地幔楔石榴子石与俯冲板片石榴子石相反的氧化还原环带(见下段).

迄今为止, 关于陆壳俯冲脱水流体的氧化还原性质研究还很有限. Malaspina等(2017)通过对大别山毛屋石榴辉石岩中石榴石内的多相包裹体研究, 发现大陆板块俯冲过程中释放的富水熔体或超临界流体具有高的Fe^{3+}含量, 此种富Fe^{3+}含量的熔体或超临界流体可以交代并抬高上覆地幔楔的氧气当量和氧逸度. Malaspina等(2009)测定了大别山受俯冲交代的石榴橄榄岩中石榴子石的Fe^{3+}分布, 结果显示石榴石从核部到边部越来越氧化, 表明地幔交代过程中地幔楔是逐渐被氧化的; 与此对应, Gerrits等(2019)估算和测定了俯冲板片中折返的石榴子石不同环带的氧逸度和铁同位素, 并发现石榴石从核部到边部越来越还原. 地幔楔石榴子石和俯冲板片石榴子石相反的氧逸度环带可以用极化氧化还原模型来解释.

板块俯冲过程中, 不同岩性(蛇纹岩、蚀变洋壳和沉积物)释放流体的氧化还原性质仍存在争论. 同时, 俯冲板片作为一个整体, 释放流体的氧化还原性质也存在巨大争议. Bénard等(2018)对来自俯冲带地幔橄

榄岩、橄榄岩中熔体团块以及尖晶石熔体包裹体中硫和铁的价态进行了细致研究. 他们发现俯冲带地幔橄榄岩中含有硬石膏包裹体, 橄榄岩中尖晶石具有高的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值, 熔体团块和尖晶石中熔体包裹体具有高的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$和$S^{6+}/\Sigma S$比值. 结合微量元素和硫同位素证据, Bénard等(2018)认为俯冲板片释放的富含S^{6+}的流体是导致地幔楔氧化的主要原因. 但是, 最新研究结果认为硫可能不足以导致地幔楔氧化. Li等(2020)对天山晚古生代俯冲洋壳折返地体不同层位的高压变质岩(蛇纹岩、蚀变洋壳和沉积物)和变质岩中的脉体开展了系统的岩相学和地球化学研究. 他们根据俯冲残留地体的矿物组成并结合理论计算推测大洋岩石圈俯冲过程中硫的释放主要发生在70~100km, 且主要以S^{2-}的形式迁移到上覆地幔楔, 因此认为俯冲板片释放的硫并不是导致地幔楔氧化的主要原因.

综上所述, 板块俯冲过程中不同岩性和俯冲阶段释放流体的氧化还原性质存在重要争议. 厘清俯冲带流/熔体氧化还原性质的关键在于系统研究板块俯冲或折返阶段, 铁、碳和硫等变价元素在板片脱水/熔融过程中的行为, 以及这些元素在俯冲带流体、熔体或超临界流体中的迁移能力.

7　地幔部分熔融、岩浆减压上升和分离结晶过程中氧逸度的变化

7.1　地幔部分熔融过程中氧逸度的变化

如章节5所述, 橄榄岩捕虏体和原始玄武岩的研究都表明地幔楔比大洋地幔更加氧化. 这一认识基于一个假设, 即地幔部分熔融过程中, 残余固体(地幔捕虏体)和熔融产物(原始玄武岩)都记录了地幔源岩的氧化还原特征. 在大洋地幔部分熔融产生MORBs的过程中, 由于岩浆的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值与部分熔融程度没有明显关系, 因此这一假设可以认为是成立的(Canil等, 2006; Sorbadere等, 2018). 但是地幔楔熔融过程中这一假设是否成立还有待检验. 由于碳-碳氧(C−CO)缓冲对受压力影响较大, 低压时石墨稳定存在的氧逸度更低(Frost和Wood, 1995), 因此Ballhaus(1993)认为, 如果地幔氧逸度由单质碳缓冲, 那么高压条件下(弧)形成的岩浆会比低压条件下(MORBs)的更加氧化. 然而, Parkinson和Arculus(1999)指出单质碳在地幔楔氧逸度条件下是不稳定的. 由于俯冲带地幔捕虏体的氧逸度与尖晶石铬指数($Cr^{\#}$)呈正相关关系, Parkinson和Arculus(1999)认为地幔楔熔融过程中氧逸度应该是升高的. Gaetani(2016)通过模拟计算发现岩浆的氧逸度不但与源岩氧逸度($Fe^{3+}/\Sigma Fe$)相关, 还受地幔潜能温度影响. 地幔潜能温度越低, 部分熔融产生的岩浆氧逸度就越高. 考虑到地幔楔熔融温度比大洋地幔低100℃, 这一温度差异可以导致原始弧玄武岩的氧逸度比MORBs高出~0.9log单位(Gaetani, 2016). 因此, 在理解地幔楔高氧逸度特征时还应考虑俯冲带热结构和地幔楔熔融过程这两个重要因素的影响.

7.2　岩浆减压上升过程中氧逸度的变化

通过测定熔体中FeO和Fe_2O_3的偏摩尔体积, 前人发现熔体中FeO比Fe_2O_3具有更大的压缩性, 即随着压力的降低, Fe_2O_3更稳定(Kress和Carmichael, 1991; O'Neill, 2006; Zhang H L等, 2017). 因此, 在岩浆绝热上升过程中, 如果$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值保持不变, 岩浆氧逸度会发生轻微降低, 其幅度为−0.17log/GPa. 由于岩浆减压上升过程中氧逸度变化非常微弱, 因此淬火玻璃的氧逸度可以代表深部岩浆的氧逸度(Carmichael, 1991; Kress和Carmichael, 1991).

7.3　岩浆分离结晶过程中氧逸度的变化

岩浆的氧逸度主要由岩浆的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值表征和控制. Carmichael(1991)提出在岩浆分离结晶过程中, 熔体的氧逸度变化方向取决于结晶分离矿物的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值. 当矿物的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值低于共存熔体时(比如橄榄石), 矿物结晶分离会导致残余熔体的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值升高, 从而使得残余岩浆更加氧化; 与此相反, 当矿物的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值高于共存熔体时(比如磁铁矿和金云母等), 矿物结晶分离会导致共存熔体$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值降低, 即更加还原.

对MORBs而言, 结晶分异作用对岩浆$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值的改变非常有限. MORBs结晶分异过程中, 当氧化镁从10wt%降到7wt%时, $Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值仅升高了0.015(从0.145上升至0.160)(Shorttle等, 2015); 当氧化镁从10wt%降到5wt%时, $Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值升高了0.03(从0.15上升至0.18)(Cottrell和Kelley, 2011)(图5b). 但是弧岩浆结晶分异过程中氧逸度的变化规律还存在重大争议. de Hoog等(2003)通过对菲律宾皮纳图博(Pinatubo)

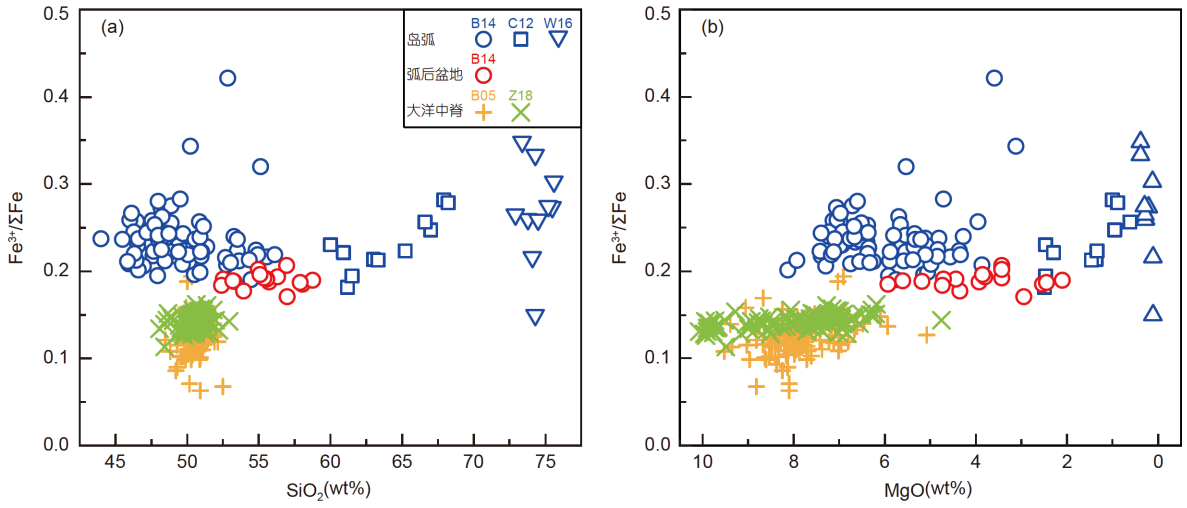


图 5　岩浆演化过程中$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值的变化趋势

岩浆$Fe^{3+}/\Sigma Fe$与SiO_2(a)和MgO(b)之间的关系. 现有的研究结果显示弧岩浆和MORBs中$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值在岩浆分异过程中基本保持不变. B14, Brounce等(2014); C12, Crabtree和Lange(2012); W16, Waters和Lange(2016); B05, Bézos和Humler(2005); Z18, Zhang H L等(2018)

火山进行研究, 发现原始的玄武质岩浆(NNO+1.47)与其分离结晶产生的安山质岩浆氧逸度接近(NNO+1.3); 与此同时, 安山质岩浆与浅部岩浆房中的英安质岩浆也具有接近的氧逸度(NNO+1.6). 因此, 他们指出结晶分异过程并不能导致岩浆氧逸度升高, 演化的岩浆可以代表原始岩浆和地幔楔的氧逸度. Kelley和Cottrell (2012)测定了马里亚纳岛弧阿格里罕(Agrihan)火山中橄榄石熔体包裹体的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值并发现随着结晶分异作用的进行, 岩浆中$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值逐渐降低. 在排除磁铁矿分离结晶的影响之后, 作者发现与结晶分异相伴的岩浆脱气作用(硫)是导致岩浆还原的主要原因, 因此认为浅部(<10km)结晶分异和脱气作用都不能使岩浆变得更加氧化. Grocke等(2016)研究发现安第斯(Andes)大陆弧岩石样品的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值不随二氧化硅含量变化并因此认为结晶分异和地壳混染都不能改变岩浆的氧逸度, 弧岩浆的氧逸度继承于地幔源区. Crabtree和Lange(2012)分别对比墨西哥岛弧(Mexican Arc)安山岩和英安岩喷发前后Fe^{2+}含量的变化, 发现岩浆喷发过程中挥发分(以水为主)含量明显减少, 但是铁的价态没有明显改变, 表明水的脱气作用对岩浆的氧逸度无显著影响. 同时, 由于不同结晶程度和演化程度的样品具有相同的Fe^{2+}含量和$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值, 表明结晶作用和岩浆演化不会改变岩浆的氧逸度. 同样的, Waters和Lange(2016)通过对不同俯冲带岩石样品进行研究, 也证实了结晶分异和水的脱气作用不会改变岩浆的氧逸度. Moussallam等(2014)研究了南极洲厄瑞玻斯(Erebus)岩浆湖并发现岩浆的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值随着岩浆挥发分(H_2O、CO_2和S)含量降低而降低, 表明硫的脱气可导致岩浆被还原. 综上所述, 天然研究表明岩浆结晶分异和脱气作用并不能导致岩浆氧逸度明显升高, 硫的脱气甚至会导致岩浆氧逸度降低. 但是, 最近有研究指出厚地壳条件下岩浆结晶分异过程中石榴子石可作为重要的分离结晶相. 由于石榴子石主要容纳Fe^{2+}, 当石榴子石发生结晶分离时, 残余岩浆的$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值和岩浆氧逸度会升高(Tang等, 2018, 2019a, 2019b; Lee和Tang, 2020). 总之, 弧岩浆形成和演化过程中氧逸度的变化趋势还存在争议. 解决这些争议的关键在于系统测定Fe^{3+}和Fe^{2+}在铁镁质矿物与熔体间的分配系数及其随温度和压力的变化, 但这方面的工作还很少(Rudra和Hirschmann, 2019).

8　主要认识和展望

本文系统阐述了氧逸度的概念、表示方法和估算方法, 并在此基础上总结了地幔楔氧逸度的研究历史和现状, 俯冲带流体的氧化还原性质和弧岩浆形成、演化和脱气过程中氧逸度的变化规律. 得到的主要认识包括: (1) 地幔楔氧逸度高度变化, 但整体比大洋地

幔更加氧化; (2) 俯冲带流体的氧化还原性质尚存在争论, 俯冲交代与地幔楔氧化之间的关系仍不明确; (3) 弧岩浆分离结晶过程能否导致岩浆氧逸度明显变化还存在争议. 虽然关于俯冲带氧逸度的研究已经取得了重要进展, 但是还存在一系列亟需解决的重要科学问题.

(1) 蛇纹岩脱水流体的氧化还原性质. 蛇纹岩水含量最高可达~12wt%, 是俯冲板片中水的重要储库. 但是, 蛇纹岩脱水流体的氧化还原性质仍存在争论(Peretti等, 1992; Debret等, 2014a; Debret和Sverjensky, 2017; Chen等, 2019; Iacovino等, 2020). 橄榄岩发生蛇纹岩化(水化)过程中释放氢气, 生成磁铁矿(Huang等, 2017); 随着俯冲作用的进行, 蛇纹岩分解过程中生成橄榄石和斜方辉石等矿物, 消耗磁铁矿(Merkulova等, 2017). 这些现象暗示蛇纹岩化过程中释放的流体可能是还原的, 蛇纹岩分解过程中释放流体应当是氧化的. 最近, Evans等(2017)指出在低水岩比条件下(对应Alt等(2013)的高温蛇纹岩化)形成的蛇纹岩中通常含有铁镍矿和单质铜, 此类蛇纹岩在脱水过程中会释放出还原的流体; 高水岩比条件下(对应Alt等(2013)的低温蛇纹岩化)形成的蛇纹岩含有磁铁矿和富硫相, 此类蛇纹岩脱水可释放出氧化的流体. 因此, 在讨论蛇纹岩脱水流体氧化还原性质的时候不能一概而论, 而应该厘清流体释放发生在蛇纹岩化还是蛇纹岩分解阶段; 同时蛇纹岩变质脱水流体的氧化还原性质还取决于蛇纹岩的矿物组成. 在俯冲带还可能存在俯冲板块脱水释放的流体导致紧邻的地幔楔发生蛇纹岩化并释放出还原流体的情况(Ishimaru等, 2009).

(2) 洋/陆壳脱水流体的氧化还原性质. 洋/陆壳是俯冲板块中水的另一重要储库. 有研究表明洋壳在俯冲(进变质作用)过程中, 释放的流体是相对还原的(Li等, 2016, 2020), 而在折返(退变质作用)过程中释放的流体是相对氧化的(Li等, 2016; Liu等, 2016). 但是另外一些研究则指出俯冲板块脱水流体是氧化的(Malaspina等, 2009; Gerrits等, 2019). 因此, 研究洋壳脱水流体的氧化还原性质时还应考虑流体释放所发生的变质阶段(俯冲或折返). 另外, 目前关于陆壳俯冲脱水流体的氧化还原性质研究还很有限(Malaspina等, 2017), 今后应加强陆壳俯冲和折返阶段脱水流体氧化还原性质的研究.

(3) 俯冲带流体、熔体和超临界流体对铁、碳和硫的搬运能力. 铁、碳和硫等变价元素是电子转移的主要载体. 测定俯冲带流体、熔体和超临界流体对铁(Fe^{2+}、Fe^{3+}), 碳(C^{4+}、C^{4-}等)和硫(S^{6+}、S^{2-}等)的搬运能力可以为揭示俯冲带电子转移和地幔楔氧化还原机制提供重要线索. 目前关于硫(S^{6+}、S^{2-})在熔体中溶解度的研究较多, 但是硫在流体和超临界流体中的行为研究还很缺乏. 铁和碳在流体、熔体和超临界流体中的研究几乎是空白. 高温高压实验测定铁, 碳和硫等变价元素在流体、熔体和超临界流体中的价态和溶解度是未来值得重视的研究方向.

(4) 俯冲带岩浆的化学演化与氧逸度演化之间的关系. 铁是地球上丰度最高的变价元素, $Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值是表征和控制岩浆氧逸度的重要参数. 因此, 研究岩浆的化学演化与氧逸度演化之间关系的本质是研究岩浆结晶分异过程中$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值的变化规律. 岩浆中$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比值的变化规律取决于结晶分异过程中矿物与熔体间Fe^{3+}和Fe^{2+}的分配系数. 近年来, 随着μ-XANES技术的发展和成熟, 实验测定Fe^{3+}和Fe^{2+}在矿物与熔体间的分配系数已成为氧逸度研究的前沿和热点(Rudra和Hirschmann, 2019).

致谢　感谢郑永飞院士组织的板块俯冲带学科发展战略学术研讨会对本文的启发. 感谢李继磊和陶仁彪两位专家对本文提出的宝贵修改意见.

参考文献

柏中杰, 钟宏, 朱维光. 2019. 幔源岩浆氧化还原状态及对岩浆矿床成矿的制约. 岩石学报, 35: 204–214

Alt J C, Garrido C J, Shanks W C, Turchyn A, Padrón-Navarta J A, López Sánchez-Vizcaíno V, Gómez Pugnaire M T, Marchesi C. 2012. Recycling of water, carbon, and sulfur during subduction of serpentinites: A stable isotope study of Cerro del Almirez, Spain. Earth Planet Sci Lett, 327-328: 50–60

Alt J C, Schwarzenbach E M, Früh-Green G L, Shanks Iii W C, Bernasconi S M, Garrido C J, Crispini L, Gaggero L, Padrón-Navarta J A, Marchesi C. 2013. The role of serpentinites in cycling of carbon and sulfur: Seafloor serpentinization and subduction metamorphism. Lithos, 178: 40–54

Arató R, Audétat A. 2017. FeTiMM—A new oxybarometer for mafic to felsic magmas. Geochem Perspect Lett, 5: 19–23

Bai Q, Kohlstedt D L. 1992. High-temperature creep of olivine single crystals III. Mechanical results for unbuffered samples and creep

mechanisms. Philos Mag A, 66: 1149–1181

Ballhaus C. 1993. Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. Contrib Mineral Petrol, 114: 331–348

Ballhaus C, Berry R F, Green D H. 1991. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: Implications for the oxidation state of the upper mantle. Contrib Mineral Petrol, 107: 27–40

Bénard A, Klimm K, Woodland A B, Arculus R J, Wilke M, Botcharnikov R E, Shimizu N, Nebel O, Rivard C, Ionov D A. 2018. Oxidising agents in sub-arc mantle melts link slab devolatilisation and arc magmas. Nat Commun, 9: 3500

Berry A J, O'Neill H S C. 2004. A XANES determination of the oxidation state of chromium in silicate glasses. Am Miner, 89: 790–798

Berry A J, O'Neill H S C, Jayasuriya K D, Campbell S J, Foran G J. 2003. XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. Am Miner, 88: 967–977

Bézos A, Humler E. 2005. The $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios of MORB glasses and their implications for mantle melting. Geochim Cosmochim Acta, 69: 711–725

Biggar G M. 1974. Phase equilibrium studies of the chilled margins of some layered intrusions. Contrib Mineral Petrol, 46: 159–167

Binder B, Wenzel T, Keppler H. 2018. The partitioning of sulfur between multicomponent aqueous fluids and felsic melts. Contrib Mineral Petrol, 173: 18

Brandon A D, Draper D S. 1996. Constraints on the origin of the oxidation state of mantle overlying subduction zones: An example from Simcoe, Washington, USA. Geochim Cosmochim Acta, 60: 1739–1749

Bretscher A, Hermann J, Pettke T. 2018. The influence of oceanic oxidation on serpentinite dehydration during subduction. Earth Planet Sci Lett, 499: 173–184

Brounce M N, Kelley K A, Cottrell E. 2014. Variations in $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ of Mariana arc basalts and mantle wedge fO_2. J Petrol, 55: 2513–2536

Brounce M, Kelley K A, Cottrell E, Reagan M K. 2015. Temporal evolution of mantle wedge oxygen fugacity during subduction initiation. Geology, 43: 775–778

Brounce M, Cottrell E, Kelley K A. 2019. The redox budget of the Mariana subduction zone. Earth Planet Sci Lett, 528: 115859

Bucholz C E, Kelemen P B. 2019. Oxygen fugacity at the base of the Talkeetna arc, Alaska. Contrib Mineral Petrol, 174: 79

Burgisser A, Oppenheimer C, Alletti M, Kyle P R, Scaillet B, Carroll M R. 2012. Backward tracking of gas chemistry measurements at Erebus volcano. Geochem Geophys Geosyst, 13: 2012GC004243

Burnham A D, Berry A J, Halse H R, Schofield P F, Cibin G, Mosselmans J F W. 2015. The oxidation state of europium in silicate melts as a function of oxygen fugacity, composition and temperature. Chem Geol, 411: 248–259

Canil D. 1997. Vanadium partitioning and the oxidation state of Archaean komatiite magmas. Nature, 389: 842–845

Canil D. 1999. Vanadium partitioning between orthopyroxene, spinel and silicate melt and the redox states of mantle source regions for primary magmas. Geochim Cosmochim Acta, 63: 557–572

Canil D. 2002. Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present. Earth Planet Sci Lett, 195: 75–90

Canil D, Fedortchouk Y. 2000. Clinopyroxene-liquid partitioning for vanadium and the oxygen fugacity during formation of cratonic and oceanic mantle lithosphere. J Geophys Res, 105: 26003–26016

Canil D, Johnston S T, Mihalynuk M. 2006. Mantle redox in Cordilleran ophiolites as a record of oxygen fugacity during partial melting and the lifetime of mantle lithosphere. Earth Planet Sci Lett, 248: 106–117

Carmichael I S E. 1991. The redox states of basic and silicic magmas: A reflection of their source regions? Contrib Mineral Petrol, 106: 129–141

Chen Y X, Lu W, He Y, Schertl H P, Zheng Y F, Xiong J W, Zhou K. 2019. 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. Geochim Cosmochim Acta, 267: 1–16

Chiaradia M. 2013. Copper enrichment in arc magmas controlled by overriding plate thickness. Nat Geosci, 7: 43–46

Chin E J, Shimizu K, Bybee G M, Erdman M E. 2018. On the development of the calc-alkaline and tholeiitic magma series: A deep crustal cumulate perspective. Earth Planet Sci Lett, 482: 277–287

Chou I M. 1987. Oxygen buffer and hydrogen sensor techniques at elevated pressures and temperatures. In: Ulmer G C, Barnes H L, eds. Hydrothermal Experimental Techniques. Hoboken, NJ: John Wiley. 61–99

Christie D M, Carmichael I S E, Langmuir C H. 1986. Oxidation states of mid-ocean ridge basalt glasses. Earth Planet Sci Lett, 79: 397–411

Cottrell E, Kelley K A, Lanzirotti A, Fischer R A. 2009. High-precision determination of iron oxidation state in silicate glasses using XANES. Chem Geol, 268: 167–179

Cottrell E, Kelley K A. 2011. The oxidation state of Fe in MORB glasses and the oxygen fugacity of the upper mantle. Earth Planet Sci Lett, 305: 270–282

Cottrell E, Lanzirotti A, Mysen B, Birner S, Kelley K A, Botcharnikov R, Davis F A, Newville M. 2018. A Mössbauer-based XANES calibration for hydrous basalt glasses reveals radiation-induced

oxidation of Fe. Am Miner, 103: 489–501

Crabtree S M, Lange R A. 2012. An evaluation of the effect of degassing on the oxidation state of hydrous andesite and dacite magmas: A comparison of pre- and post-eruptive Fe^{2+} concentrations. Contrib Mineral Petrol, 163: 209–224

Davis F A, Cottrell E, Birner S K, Warren J M, Lopez O G. 2017. Revisiting the electron microprobe method of spinel-olivine-orthopyroxene oxybarometry applied to spinel peridotitesk. Am Miner, 102: 421–435

de Hoog J C M, Hattori K H, Hoblitt R P. 2003. Oxidized sulfur-rich mafic magma at Mount Pinatubo, Philippines. Contrib Mineral Petrol, 146: 750–761

Debret B, Andreani M, Muñoz M, Bolfan-Casanova N, Carlut J, Nicollet C, Schwartz S, Trcera N. 2014a. Evolution of Fe redox state in serpentine during subduction. Earth Planet Sci Lett, 400: 206–218

Debret B, Koga K T, Nicollet C, Andreani M, Schwartz S. 2014b. F, Cl and S input via serpentinite in subduction zones: Implications for the nature of the fluid released at depth. Terra Nova, 26: 96–101

Debret B, Bolfan-Casanova N, Padrón-Navarta J A, Martin-Hernandez F, Andreani M, Garrido C J, López Sánchez-Vizcaíno V, Gómez-Pugnaire M T, Muñoz M, Trcera N. 2015. Redox state of iron during high-pressure serpentinite dehydration. Contrib Mineral Petrol, 169: 36

Debret B, Millet M A, Pons M L, Bouilhol P, Inglis E, Williams H. 2016. Isotopic evidence for iron mobility during subduction. Geology, 44: 215–218

Debret B, Sverjensky D A. 2017. Highly oxidising fluids generated during serpentinite breakdown in subduction zones. Sci Rep, 7: 10351

Donohue C L, Essene E J. 2000. An oxygen barometer with the assemblage garnet-epidote. Earth Planet Sci Lett, 181: 459–472

Drake M J. 1975. The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity. Geochim Cosmochim Acta, 39: 55–64

Drake M J, Weill D F. 1975. Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu^{2+}, Eu^{3+}, and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid: An experimental study. Geochim Cosmochim Acta, 39: 689–712

Dygert N, Draper D S, Rapp J F, Lapen T J, Fagan A L, Neal C R. 2020. Experimental determinations of trace element partitioning between plagioclase, pigeonite, olivine, and lunar basaltic melts and an fO_2 dependent model for plagioclase-melt Eu partitioning. Geochim Cosmochim Acta, 279: 258–280

Elliott T, Plank T, Zindler A, White W, Bourdon B. 1997. Element transport from slab to volcanic front at the Mariana arc. J Geophys Res, 102: 14991–15019

Evans K A. 2006. Redox decoupling and redox budgets: Conceptual tools for the study of earth systems. Geology, 34: 489–492

Evans K A. 2012. The redox budget of subduction zones. Earth-Sci Rev, 113: 11–32

Evans K A, Reddy S M, Tomkins A G, Crossley R J, Frost B R. 2017. Effects of geodynamic setting on the redox state of fluids released by subducted mantle lithosphere. Lithos, 278-281: 26–42

Feng L, Li Y. 2019. Comparative partitioning of Re and Mo between sulfide phases and silicate melt and implications for the behavior of Re during magmatic processes. Earth Planet Sci Lett, 517: 14–25

Frost B R. 1991. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. Rev Mineral, 25: 1–9

Frost D J, Wood B J. 1995. Experimental measurements of the graphite C−O equilibrium and CO_2 fugacities at high temperature and pressure. Contrib Mineral Petrol, 121: 303–308

Frost D J, McCammon C A. 2008. The redox state of Earth's mantle. Annu Rev Earth Planet Sci, 36: 389–420

Gaetani G A. 2016. The behavior of $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ during partial melting of spinel lherzolite. Geochim Cosmochim Acta, 185: 64–77

Galvez M E, Beyssac O, Martinez I, Benzerara K, Chaduteau C, Malvoisin B, Malavieille J. 2013a. Graphite formation by carbonate reduction during subduction. Nat Geosci, 6: 473–477

Galvez M E, Martinez I, Beyssac O, Benzerara K, Agrinier P, Assayag N. 2013b. Metasomatism and graphite formation at a lithological interface in Malaspina (Alpine Corsica, France). Contrib Mineral Petrol, 166: 1687–1708

Gerrits A R, Inglis E C, Dragovic B, Starr P G, Baxter E F, Burton K W. 2019. Release of oxidizing fluids in subduction zones recorded by iron isotope zonation in garnet. Nat Geosci, 12: 1029–1033

Ghiorso M S, Evans B W. 2008. Thermodynamics of rhombohedral oxide solid solutions and a revision of the Fe-Ti two-oxide geothermometer and oxygen-barometer. Am J Sci, 308: 957–1039

Grocke S B, Cottrell E, de Silva S, Kelley K A. 2016. The role of crustal and eruptive processes versus source variations in controlling the oxidation state of iron in Central Andean magmas. Earth Planet Sci Lett, 440: 92–104

Huang R, Lin C T, Sun W, Ding X, Zhan W, Zhu J. 2017. The production of iron oxide during peridotite serpentinization: Influence of pyroxene. Geosci Front, 8: 1311–1321

Iacovino K, Guild M R, Till C B. 2020. Aqueous fluids are effective oxidizing agents of the mantle in subduction zones. Contrib Mineral Petrol, 175: 36

Irving A J. 1978. A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning. Geochim Cosmochim Acta, 42: 743–770

Ishimaru S, Arai S, Shukuno H. 2009. Metal-saturated peridotite in the mantle wedge inferred from metal-bearing peridotite xenoliths from Avacha volcano, Kamchatka. Earth Planet Sci Lett, 284: 352–360

Jugo P J. 2005. An experimental study of the sulfur content in basaltic

melts saturated with immiscible sulfide or sulfate liquids at 1300°C and 1.0 GPa. J Petrol, 46: 783–798

Jugo P J. 2009. Sulfur content at sulfide saturation in oxidized magmas. Geology, 37: 415–418

Karner J M. 2006. Application of a new vanadium valence oxybarometer to basaltic glasses from the Earth, Moon, and Mars. Am Miner, 91: 270–277

Kelley K A, Cottrell E. 2009. Water and the oxidation state of subduction zone magmas. Science, 325: 605–607

Kelley K A, Cottrell E. 2012. The influence of magmatic differentiation on the oxidation state of Fe in a basaltic arc magma. Earth Planet Sci Lett, 329-330: 109–121

Kilinc A, Carmichael I S E, Rivers M L, Sack R O. 1983. The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. Contrib Mineral Petrol, 83: 136–140

Kohlstedt D L, Zimmerman M E. 1996. Rheology of partially molten mantle rocks. Annu Rev Earth Planet Sci, 24: 41–62

Kolzenburg S, Di Genova D, Giordano D, Hess K U, Dingwell D B. 2018. The effect of oxygen fugacity on the rheological evolution of crystallizing basaltic melts. Earth Planet Sci Lett, 487: 21–32

Konecke B A, Fiege A, Simon A C, Parat F, Stechern A. 2017. Co-variability of S^{6+}, S^{4+}, and S^{2-} in apatite as a function of oxidation state: Implications for a new oxybarometer. Am Miner, 102: 548–557

Konecke B A, Fiege A, Simon A C, Linsler S, Holtz F. 2019. An experimental calibration of a sulfur-in-apatite oxybarometer for mafic systems. Geochim Cosmochim Acta, 265: 242–258

Kress V C, 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. Contrib Mineral Petrol, 108: 82–92

Kushiro I. 1990. Partial melting of mantle wedge and evolution of island arc crust. J Geophys Res, 95: 15929–15939

Laubier M, Grove T L, Langmuir C H. 2014. Trace element mineral/melt partitioning for basaltic and basaltic andesitic melts: An experimental and laser ICP-MS study with application to the oxidation state of mantle source regions. Earth Planet Sci Lett, 392: 265–278

Lee C T A, Brandon A D, Norman M. 2003. Vanadium in peridotites as a proxy for paleo-fO_2 during partial melting. Geochim Cosmochim Acta, 67: 3045–3064

Lee C T A, Leeman W P, Canil D, Li Z X A. 2005. Similar V/Sc systematics in MORB and arc basalts: Implications for the oxygen fugacities of their mantle source regions. J Petrol, 46: 2313–2336

Lee C T A, Luffi P, Plank T, Dalton H, Leeman W P. 2009. Constraints on the depths and temperatures of basaltic magma generation on Earth and other terrestrial planets using new thermobarometers for mafic magmas. Earth Planet Sci Lett, 279: 20–33

Lee C T A, Luffi P, Le Roux V, Dasgupta R, Albaréde F, Leeman W P. 2010. The redox state of arc mantle using Zn/Fe systematics. Nature, 468: 681–685

Lee C T A, Luffi P, Chin E J, Bouchet R, Dasgupta R, Morton D M, Le Roux V, Yin Q, Jin D. 2012. Copper systematics in arc magmas and implications for crust-mantle differentiation. Science, 336: 64–68

Lee C T A, Tang M. 2020. How to make porphyry copper deposits. Earth Planet Sci Lett, 529: 115868

Li J L, Gao J, John T, Klemd R, Su W. 2013. Fluid-mediated metal transport in subduction zones and its link to arc-related giant ore deposits: Constraints from a sulfide-bearing HP vein in lawsonite eclogite (Tianshan, China). Geochim Cosmochim Acta, 120: 326–362

Li J L, Gao J, Klemd R, John T, Wang X S. 2016. Redox processes in subducting oceanic crust recorded by sulfide-bearing high-pressure rocks and veins (SW Tianshan, China). Contrib Mineral Petrol, 171: 72

Li J L, Schwarzenbach E M, John T, Ague J J, Huang F, Gao J, Klemd R, Whitehouse M J, Wang X S. 2020. Uncovering and quantifying the subduction zone sulfur cycle from the slab perspective. Nat Commun, 11: 514

Liu H, Liao R, Zhang L, Li C, Sun W. 2019. Plate subduction, oxygen fugacity, and mineralization. J Ocean Limnol, 38: 64–74

Liu Y, Santosh M, Yuan T, Li H, Li T. 2016. Reduction of buried oxidized oceanic crust during subduction. Gondwana Res, 32: 11–23

Luth R W, Canil D. 1993. Ferric iron in mantle-derived pyroxenes and a new oxybarometer for the mantle. Contrib Mineral Petrol, 113: 236–248

Malaspina N, Poli S, Fumagalli P. 2009. The oxidation state of metasomatized mantle wedge: Insights from C-O-H-bearing garnet peridotite. J Petrol, 50: 1533–1552

Malaspina N, Langenhorst F, Tumiati S, Campione M, Frezzotti M L, Poli S. 2017. The redox budget of crust-derived fluid phases at the slab-mantle interface. Geochim Cosmochim Acta, 209: 70–84

Mallmann G, 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 Petrol, 50: 1765–1794

Masotta M, Keppler H, Chaudhari A. 2016. Fluid-melt partitioning of sulfur in differentiated arc magmas and the sulfur yield of explosive volcanic eruptions. Geochim Cosmochim Acta, 176: 26–43

Mathez E A. 1984. Influence of degassing on oxidation states of basaltic magmas. Nature, 310: 371–375

Matjuschkin V, Blundy J D, Brooker R A. 2016. The effect of pressure

on sulphur speciation in mid- to deep-crustal arc magmas and implications for the formation of porphyry copper deposits. Contrib Mineral Petrol, 171: 66

Mattioli G S, Wood B J. 1986. Upper mantle oxygen fugacity recorded by spinel lherzolites. Nature, 322: 626–628

Mattioli G S, Wood B J. 1988. Magnetite activities across the $MgAl_2O_4$-Fe_3O_4 spinel join, with application to thermobarometric estimates of upper mantle oxygen fugacity. Contrib Mineral Petrol, 98: 148–162

McCammon C. 2005. The paradox of mantle redox. Science, 308: 807–808

McKenzie N R, Horton B K, Loomis S E, Stockli D F, Planavsky N J, Lee C T A. 2016. Continental arc volcanism as the principal driver of icehouse-greenhouse variability. Science, 352: 444–447

Merkulova M V, Muñoz M, Brunet F, Vidal O, Hattori K, Vantelon D, Trcera N, Huthwelker T. 2017. Experimental insight into redox transfer by iron- and sulfur-bearing serpentinite dehydration in subduction zones. Earth Planet Sci Lett, 479: 133–143

Métrich N, Berry A J, O'Neill H S C, Susini J. 2009. The oxidation state of sulfur in synthetic and natural glasses determined by X-ray absorption spectroscopy. Geochim Cosmochim Acta, 73: 2382–2399

Moussallam Y, Oppenheimer C, Scaillet B, Gaillard F, Kyle P, Peters N, Hartley M, Berlo K, Donovan A. 2014. Tracking the changing oxidation state of Erebus magmas, from mantle to surface, driven by magma ascent and degassing. Earth Planet Sci Lett, 393: 200–209

Nash W M, Smythe D J, Wood B J. 2019. Compositional and temperature effects on sulfur speciation and solubility in silicate melts. Earth Planet Sci Lett, 507: 187–198

Nell J, Wood B J. 1991. High temperature electrical measurements and thermodynamic properties of Fe_3O_4-$FeCr_2O_4$-$MgCr_2O_4$-$FeAl_2O_4$ spinels. Amer Mineral, 76: 405–426

Ni H W. 2013. Advances and application in physicochemical properties of silicate melts. Chin Sci Bull, 58: 865–890

Nicklas R W, Puchtel I S, Ash R D. 2018. Redox state of the Archean mantle: Evidence from V partitioning in 3.5–2.4 Ga komatiites. Geochim Cosmochim Acta, 222: 447–466

Nicklas R W, Puchtel I S, Ash R D, Piccoli P M, Hanski E, Nisbet E G, Waterton P, Pearson D G, Anbar A D. 2019. Secular mantle oxidation across the Archean-Proterozoic boundary: Evidence from V partitioning in komatiites and picrites. Geochim Cosmochim Acta, 250: 49–75

O'Neill H S C. 2006. An experimental determination of the effect of pressure on the Fe^{3+}/Fe ratio of an anhydrous silicate melt to 3.0 GPa. Am Miner, 91: 404–412

O'Neill H S C, Wall V J. 1987. The olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipation curve, and the oxygen fugacity of the Earth's upper mantle. J Petrol, 28: 1169–1191

O'Neill H S C, Pownceby M I. 1993. Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. I. An experimental and theoretical assessment of the electrochemical method using stabilized zirconia electrolytes, with revised values for the Fe-"FeO", Co-CoO, Ni-NiO and Cu-Cu_2O oxygen buffers, and new data for the W-WO_2 buffer. Contrib Mineral Petrol, 114: 296–314

Oppenheimer C, Moretti R, Kyle P R, Eschenbacher A, Lowenstern J B, Hervig R L, Dunbar N W. 2011. Mantle to surface degassing of alkalic magmas at Erebus volcano, Antarctica. Earth Planet Sci Lett, 306: 261–271

Papike J J, Simon S B, Burger P V, Bell A S, Shearer C K, Karner J M. 2016. Chromium, vanadium, and titanium valence systematics in Solar System pyroxene as a recorder of oxygen fugacity, planetary provenance, and processes. Am Miner, 101: 907–918

Parkinson I J, Arculus R J. 1999. The redox state of subduction zones: Insights from arc-peridotites. Chem Geol, 160: 409–423

Peretti A, Dubessy J, Mullis J, Frost B R, Trommsdorff V. 1992. Highly reducing conditions during Alpine metamorphism of the Malenco peridotite (Sondrio, northern Italy) indicated by mineral paragenesis and H_2 in fluid inclusions. Contrib Mineral Petrol, 112: 329–340

Piccoli F, Hermann J, Pettke T, Connolly J A D, Kempf E D, Vieira Duarte J F. 2019. Subducting serpentinites release reduced, not oxidized, aqueous fluids. Sci Rep, 9: 19573

Plank T, Kelley K A, Zimmer M M, Hauri E H, Wallace P J. 2013. Why do mafic arc magmas contain ~4wt% water on average? Earth Planet Sci Lett, 364: 168–179

Pons M L, Debret B, Bouilhol P, Delacour A, Williams H. 2016. Zinc isotope evidence for sulfate-rich fluid transfer across subduction zones. Nat Commun, 7: 13794

Pownceby M I, O'Neill H S C. 1994. Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. IV. Calibration of the Re-ReO_2 oxygen buffer from EMF and NiO+Ni-Pd redox sensor measurements. Contrib Mineral Petrol, 118: 130–137

Putirka K. 2016. Rates and styles of planetary cooling on Earth, Moon, Mars, and Vesta, using new models for oxygen fugacity, ferric-ferrous ratios, olivine-liquid Fe-Mg exchange, and mantle potential temperature. Am Miner, 101: 819–840

Rielli A, Tomkins A G, Nebel O, Brugger J, Etschmann B, Zhong R, Yaxley G M, Paterson D. 2017. Evidence of sub-arc mantle oxidation by sulphur and carbon. Geochem Perspect Lett, 3: 124–132

Rudra A, Hirschmann M M. 2019. Experimental determination of ferric iron partitioning between pyroxene and melt during partial melting of the Earth's upper mantle. AGU Fall Meeting, Abstract

Shen P, Hattori K, Pan H, Jackson S, Seitmuratova E. 2015. Oxidation

condition and metal fertility of granitic magmas: Zircon trace-element data from porphyry Cu deposits in the Central Asian orogenic belt. Econ Geol, 110: 1861–1878

Sack R O, Carmichael I S E, Rivers M, Ghiorso M S. 1980. Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. Contrib Mineral Petrol, 75: 369–376

Shervais J W. 1982. Ti-V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas. Earth Planet Sci Lett, 59: 101–118

Shishkina T A, Portnyagin M V, Botcharnikov R E, Almeev R R, Simonyan A V, Garbe-Schönberg D, Schuth S, Oeser M, Holtz F. 2018. Experimental calibration and implications of olivine-melt vanadium oxybarometry for hydrous basaltic arc magmas. Am Miner, 103: 369–383

Shorttle O, Moussallam Y, Hartley M E, Maclennan J, Edmonds M, Murton B J. 2015. Fe-XANES analyses of Reykjanes Ridge basalts: Implications for oceanic crust's role in the solid Earth oxygen cycle. Earth Planet Sci Lett, 427: 272–285

Song S, Su L, Niu Y, Lai Y, Zhang L. 2009. CH_4 inclusions in orogenic harzburgite: Evidence for reduced slab fluids and implication for redox melting in mantle wedge. Geochim Cosmochim Acta, 73: 1737–1754

Sorbadere F, Laurenz V, Frost D J, Wenz M, Rosenthal A, McCammon C, Rivard C. 2018. The behaviour of ferric iron during partial melting of peridotite. Geochim Cosmochim Acta, 239: 235–254

Stagno V, Ojwang D O, McCammon C A, Frost D J. 2013. The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior. Nature, 493: 84–88

Stolper D A, Bucholz C E. 2019. Neoproterozoic to early Phanerozoic rise in island arc redox state due to deep ocean oxygenation and increased marine sulfate levels. Proc Natl Acad Sci USA, 116: 8746–8755

Straub S M, Layne G D. 2003. The systematics of chlorine, fluorine, and water in Izu arc front volcanic rocks: Implications for volatile recycling in subduction zones. Geochim Cosmochim Acta, 67: 4179–4203

Sun W, Wang J, Zhang L, Zhang C, Li H, Ling M, Ding X, Li C, Liang H. 2016. The formation of porphyry copper deposits. Acta Geochim, 36: 9–15

Sutton S R, Karner J, Papike J, Delaney J S, Shearer C, Newville M, Eng P, Rivers M, Dyar M D. 2005. Vanadium K edge XANES of synthetic and natural basaltic glasses and application to microscale oxygen barometry. Geochim Cosmochim Acta, 69: 2333–2348

Tang M, Erdman M, Eldridge G, Lee C T A. 2018. The redox "filter" beneath magmatic orogens and the formation of continental crust. Sci Adv, 4: eaar4444

Tang M, Lee C T A, Chen K, Erdman M, Costin G, Jiang H. 2019a. Nb/Ta systematics in arc magma differentiation and the role of arclogites in continent formation. Nat Commun, 10: 235

Tang M, Lee C T A, Costin G, Höfer H E. 2019b. Recycling reduced iron at the base of magmatic orogens. Earth Planet Sci Lett, 528: 115827

Tao R, Zhang L, Tian M, Zhu J, Liu X, Liu J, Höfer H E, Stagno V, Fei Y. 2018. Formation of abiotic hydrocarbon from reduction of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation. Geochim Cosmochim Acta, 239: 390–408

Tao R, Zhang L, Zhang L. 2019. Redox evolution of western Tianshan subduction zone and its effect on deep carbon cycle. Geosci Front, 11: 915–924

Tollan P, Hermann J. 2019. Arc magmas oxidized by water dissociation and hydrogen incorporation in orthopyroxene. Nat Geosci, 12: 667–671

Trail D, Bruce Watson E, Tailby N D. 2012. Ce and Eu anomalies in zircon as proxies for the oxidation state of magmas. Geochim Cosmochim Acta, 97: 70–87

Tumiati S, Godard G, Martin S, Malaspina N, Poli S. 2015. Ultra-oxidized rocks in subduction mélanges? Decoupling between oxygen fugacity and oxygen availability in a Mn-rich metasomatic environment. Lithos, 226: 116–130

Wallace P J. 2005. Volatiles in subduction zone magmas: Concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. J Volcanol Geotherm Res, 140: 217–240

Wallace P J, Edmonds M. 2011. The sulfur budget in magmas: Evidence from melt inclusions, submarine glasses, and volcanic gas emissions. Rev Mineral Geochem, 73: 215–246

Wang J, Xiong X, Takahashi E, Zhang L, Li L, Liu X. 2019. Oxidation state of arc mantle revealed by partitioning of V, Sc, and Ti between mantle minerals and basaltic melts. J Geophys Res-Solid Earth, 124: 4617–4638

Wang Z, Becker H, Liu Y, Hoffmann E, Chen C, Zou Z, Li Y. 2018. Constant Cu/Ag in upper mantle and oceanic crust: Implications for the role of cumulates during the formation of continental crust. Earth Planet Sci Lett, 493: 25–35

Waters L E, Lange R A. 2016. No effect of H_2O degassing on the oxidation state of magmatic liquids. Earth Planet Sci Lett, 447: 48–59

Wood B J. 1990. An experimental test of the spinel peridotite oxygen barometer. J Geophys Res, 95: 15845–15,851

Wood B J, Virgo D. 1989. Upper mantle oxidation state: Ferric iron contents of Iherzolite spinels by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities. Geochim Cosmochim Acta, 53: 1277–1291

Wood B J, Bryndzia L T, Johnson K E. 1990. Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation. Science, 248: 337–345

Xiong X L. 2006. Trace element evidence for growth of early continental crust by melting of rutile-bearing hydrous eclogite. Geology, 34: 945–948

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 1100–1300°C. Geochim Cosmochim Acta, 173: 319–336

Zhang C, Sun W, Wang J, Zhang L, Sun S, Wu K. 2017. Oxygen fugacity and porphyry mineralization: A zircon perspective of Dexing porphyry Cu deposit, China. Geochim Cosmochim Acta, 206: 343–363

Zhang C, Almeev R R, Hughes E C, Borisov A A, Wolff E P, Höfer H E, Botcharnikov R E, Koepke J. 2018. Electron microprobe technique for the determination of iron oxidation state in silicate glasses. Am Miner, 103: 1445–1454

Zhang H L, Hirschmann M M, Cottrell E, Withers A C. 2017. Effect of pressure on $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratio in a mafic magma and consequences for magma ocean redox gradients. Geochim Cosmochim Acta, 204: 83–103

Zhang H L, Cottrell E, Solheid P A, Kelley K A, Hirschmann M M. 2018. Determination of $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ of XANES basaltic glass standards by Mössbauer spectroscopy and its application to the oxidation state of iron in MORB. Chem Geol, 479: 166–175

Zheng Y F. 2019. Subduction zone geochemistry. Geosci Front, 10: 1223–1254

Zheng Y F, Chen Y X. 2016. Continental versus oceanic subduction zones. Natl Sci Rev, 3: 495–519

Zheng Y F, Zhao Z F. 2017. Introduction to the structures and processes of subduction zones. J Asian Earth Sci, 145: 1–15

Zheng Y F, Xu Z, Chen L, Dai L Q, Zhao Z F. 2020. Chemical geodynamics of mafic magmatism above subduction zones. J Asian Earth Sci, 194: 104185

Zou X, Qin K, Han X, Li G, Evans N J, Li Z, Yang W. 2019. Insight into zircon REE oxy-barometers: A lattice strain model perspective. Earth Planet Sci Lett, 506: 87–96

(责任编委: 郑永飞)