

# 扬子地块东段大陆岩石圈地幔的氧逸度<sup>\*</sup>

支霞臣 李彬贤 陈道公

(中国科学技术大学地球和空间科学系, 合肥 230026)

(第三世界科学院中国科大地球科学和天文学高级研究中心, 合肥 230026)

苏永军

(中国科学技术大学地球和空间科学系, 合肥 230026)

**主题词** 氧逸度 尖晶石相橄榄岩包体 大陆岩石圈地幔 扬子地块东段

**提 要** 由尖晶石相橄榄岩包体中的矿物化学成分, 采用新近校准的 FFM 地质氧逸度计和地质温-压计, 计算包体的平衡氧逸度,  $\Delta \log(fO_2)^{FMQ} = -3.32 \sim -0.12$ , 它反映了扬子地块东段大陆岩石圈地幔的氧化还原状态。两种氧逸度计计算结果相差在  $0.5 \log fO_2$  单位内。

## 1 引言

氧逸度是地幔的重要的物理-化学性质之一。它与地幔中的地质-地球化学过程密切相关。氧逸度控制了地幔流体如 C-H-O-S 体系中的物种类型和组成, 影响了地幔熔融作用和交代作用的性质。利用幔源橄榄岩包体中共生矿物相的化学组成, 测定包体的平衡氧逸度的地质氧逸度计业已成熟<sup>[1,2]</sup>, 且广泛用于不同大地构造单元的上地幔氧逸度测定<sup>[3,4]</sup>。但国内此类研究的报道仅见于华南地区<sup>[5]</sup>与东北和华北地区<sup>[6]</sup>。本文报道了扬子地块东段大陆岩石圈地幔的氧逸度。

## 2 样品和数据

苏皖地区上第三系大陆碱性玄武岩含有丰富的幔源橄榄岩包体, 它们是研究扬子地块东段大陆岩石圈地幔的最直接的标本。本文的样品采自江苏省六合县方山和盘石山。选用 10 个没有含水矿物相的干包体, 其中 8 个是尖晶石二辉橄榄岩, 2 个是尖晶石方辉橄榄岩。用电子探针(EMP)测定矿物成分。Si、Mg、Fe、Al、Ca 等元素的测定采用波长色散系统; Ti、Cr、Mn、Na、K、Ni 等元素的测定采用能量色散系统。加速电压 15 kV, 样品电流 50 nA, 束斑直径  $2 \mu\text{m}$ , 计数时间峰 20 s, 本底 5 s, 使用天然矿物标准, 基体校正采用 Bence-Albee 方法。薄片上每种矿物选择 3—4 个颗粒作多次测量, 以 5—12 个合格分析结果取平均值。含量大于 10% 的氧化物的相对误差为 1% 左右, 含量为 0.5%—2% 的氧化物的相对误差为 10% 左右。用质子探针(PMP)精确测定橄榄石中微量 Ca、Mn、Ni 等含量。选用橄榄石颗

\* 国家自然科学基金资助项目(编号:49173167)

本文于 1995 年 6 月 8 日收到, 1995 年 11 月 14 日改回。

表 1 橄榄岩包体中组成矿物相的化学成分 (wt%)  
Table 1 Chemical compositions of minerals in peridotite  
xenoliths from Jiangsu Province (wt%)

样号	矿物	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	NiO	总和
FS-1	Ol(6)	41.32				10.53	0.16	47.86	406		0.40	100.33
	Cpx(10)	51.50	0.43	6.35	0.96	3.08	0.06	14.93	20.44	2.03		99.78
	Opx(10)	54.50	0.07	4.27	0.42	6.77	0.16	32.32	0.70	0.12	0.05	99.38
	Sp(10)		0.16	53.67	14.21	12.10	0.18	19.58			0.34	100.23
FS-2	Ol(9)	41.29		0.01		10.30	0.16	48.00	623		0.40	100.25
	Cpx(7)	51.13	0.55	7.03	0.70	3.33	0.09	15.83	19.58	1.84	0.02	100.10
	Opx(6)	54.21	0.16	5.30	0.39	6.40	0.14	31.67	0.99	0.15		99.41
	Sp(5)		0.21	57.74	9.40	11.12	0.07	20.71			0.40	99.65
FS-3	Ol(6)	40.40		0.01		13.14	0.17	46.14	1220		0.37	100.40
	Cpx(12)	50.05	0.99	7.63	0.91	5.44	0.03	16.22	17.10	1.27		99.64
	Opx(12)	52.62	0.37	6.19	0.48	8.62	0.02	29.62	1.56	0.18		99.66
	Sp(9)	0.16	0.65	54.52	9.08	15.96		19.38			0.26	100.02
FS-4	Ol(8)	40.95				9.79	0.16	48.77	208		0.41	100.11
	Cpx(6)	52.24	0.42	5.82	1.03	2.36	0.06	14.61	20.76	2.06		99.36
	Opx(6)	55.85	0.04	3.61	0.39	6.31	0.15	33.43	0.42	0.06		100.26
	Sp(6)			54.38	13.90	11.25	0.17	20.23		0.01	0.33	100.27
FS-5	Ol(6)	41.06				9.35	0.15	48.72	1080		0.40	99.83
	Cpx(14)	51.27	0.04	5.73	1.30	3.30	0.02	17.30	19.79	0.83		99.58
	Opx(10)	54.45		5.16	0.85	5.88		31.69	1.53	0.09		99.65
	Sp(10)		0.07	46.10	22.19	11.63	0.06	19.21		0.01	0.20	99.48
PSS-1	Ol(11)	40.91				9.71	0.16	48.43	361	0.01	0.39	99.66
	Cpx(11)	51.39	0.39	6.18	1.01	2.81	0.06	15.44	20.57	1.60		99.44
	Opx(11)	54.92	0.03	4.47	0.47	6.07	0.11	32.69	0.78	0.10	0.09	99.73
	Sp(11)		0.16	52.98	15.18	11.03	0.17	20.13			0.32	99.89
PSS-2	Ol(5)	41.17				9.53	0.15	48.75	469		0.41	100.08
	Cpx(10)	51.65	0.62	7.03	0.67	2.74	0.06	14.87	20.20	1.89		99.73
	Opx(9)	54.95	0.15	4.85	0.32	6.42	0.14	32.27	0.63	0.09	0.03	99.85
	Sp(10)	0.17	0.16	59.49	9.17	10.52	0.13	20.50			0.34	100.48
PSS-3	Ol(6)	40.70				10.19	0.16	48.36	500		0.41	99.89
	Cpx(10)	51.53	0.46	6.89	0.80	3.12	0.04	15.08	19.81	1.76		99.49
	Opx(10)	54.81	0.09	4.94	0.39	6.46	0.14	32.01	0.82	0.12		99.78
	Sp(10)	0.24	0.16	56.09	11.29	11.23	0.16	20.31			0.37	99.83
PSS-6	Ol(5)	41.31				8.80	0.14	48.92	255		0.39	99.60
	Cpx(11)	53.33	0.22	4.93	1.62	2.28		15.36	20.05	2.14	0.03	99.96
	Opx(10)	56.51	0.01	3.03	0.52	5.66	0.02	33.93	0.54	0.09		100.31
	Sp(10)		0.04	42.43	27.39	12.02		18.28			0.09	100.25
PSS-7	Ol(5)	40.76				10.98	0.16	47.52	754		0.37	99.90
	Cpx(10)	52.30	0.51	7.24	0.99	3.37		15.66	18.04	1.72		99.83
	Opx(12)	54.94	0.14	5.57	0.49	6.35		31.35	1.06	0.19	0.03	100.12
	Sp(10)	0.36	0.23	56.38	10.89	10.92		20.74			0.18	99.70

说明: 样号 FS 或 PSS 表示样品产地为方山或盘石山。FS-4 和 PSS-6 样品为尖晶石方辉橄榄岩, 其余样品均为尖晶石二辉橄榄岩。Ol 为橄榄石, Cpx 为单斜辉石, Opx 为斜方辉石, Sp 为尖晶石。括号内的数字为计算平均值时采用的 EMP 实测点数。

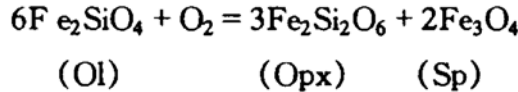
橄榄石中的 Ca、Mn、Ni 含量用 PMP 测定, Ca 为元素含量, 单位为  $\mu\text{g/g}$ ; Mn、Ni 已换算成氧化物, 单位为 wt%。

粒若干制成薄片,至少测得5个颗粒的均匀结果,然后取平均值,相对误差为5%左右。测定结果列于表1。

### 3 平衡氧逸度的计算

#### 3.1 原理

目前由幔源橄榄岩测定氧逸度,大都依据 FFM 缓冲反应。反应方程式如下:



不同研究者采用不同校准方法,本文采用两种计算方法。

(1)Ballhaus et al. (1991)<sup>[1]</sup>(简记为 BBG91)计算公式:

$$\Delta \log(f\text{O}_2)^{\text{FMQ}} = 0.27 + 2505/T - 400P/T - 6 \log(X_{\text{Fe}}^{\text{Ol}}) - 3200(1 - X_{\text{Fe}}^{\text{Ol}})^2/T$$

$$+ 2 \log(X_{\text{Fe}}^{\text{Sp}_2}) + 4 \log(X_{\text{Fe}}^{\text{Sp}_3}) + 2630(X_{\text{Al}}^{\text{Sp}})^2/T \quad (1)$$

式中,  $X_{\text{Fe}}^{\text{Ol}}$  和  $X_{\text{Fe}}^{\text{Sp}_2}$  分别为橄榄石和尖晶石的  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$  比值,  $X_{\text{Fe}}^{\text{Sp}_3}$  和  $X_{\text{Al}}^{\text{Sp}}$  分别是尖晶石的  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{R}^{3+}$  和  $\text{Al}/\Sigma\text{R}^{3+}$  比值,压力  $P$  单位为 GPa,温度  $T$  单位为 K。

(2)Bryndzia and Wood(1990)<sup>[2]</sup>(简记为 BW90)计算公式:

$$\Delta \log(f\text{O}_2)^{\text{FMQ}} = 220/T + 0.35 - 0.0369P/T - 12 \log X_{\text{Fe}}^{\text{Ol}} - 2620/T * (X_{\text{Mg}}^{\text{Ol}})^2$$

$$+ 3 \log(X_{\text{Fe}}^{\text{M1}} * X_{\text{Fe}}^{\text{M2}})^{\text{Opx}} + 2 \log a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{Sp}} \quad (2)$$

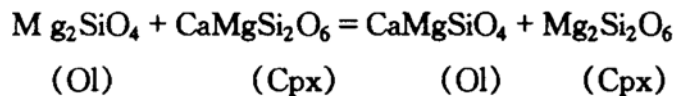
式中,  $\log a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{Sp}} = \log[(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+})^2/4] + 1/T [406(\text{Al})^2 + 653(\text{Mg})(\text{Al})$

$$+ 299(\text{Cr})^2 + 199(\text{Al})(\text{Cr}) + 346(\text{Mg})(\text{Cr})]$$

括号中的 Mg、Fe、Al、Cr 等代表尖晶石化学式中以4个氧原子为基准时阳离子的系数。压力  $P$  单位为 Pa,温度  $T$  单位为 K。

#### 3.2 压力和温度

氧逸度计算中需要压力和温度值。尖晶石相橄榄岩的平衡压力测定长期以来缺少合适的地质压力计。利用 Ca 在共生的橄榄石和单斜辉石之间的平衡分配



作为地质压力计,目前认为是适用于尖晶石相橄榄岩的第一个定量地质压力计(Kohler and Brey, 1990)<sup>[7]</sup>(简记为 KB90),在不同的温度范围内采用不同的计算公式。

$$P (\times 10^8 \text{Pa}) = (-T * \ln D_{\text{Ca}} - 11982 + 3.61 T)/56.2 \quad (3)$$

$$T (\text{K}) \geq (1275.25 + 2.827 P)$$

$$P (\times 10^8) = (-T * \ln D_{\text{Ca}} - 5792 - 1.25 T)/42.5 \quad (4)$$

$$T (\text{K}) \leq (1275.25 + 2.827 P)$$

式中,  $D_{\text{Ca}} = \text{Ca}^{\text{Ol}}/\text{Ca}^{\text{Cpx}}$ ,  $\text{Ca}^{\text{Ol}}$  和  $\text{Ca}^{\text{Cpx}}$  分别为共生的橄榄石和单斜辉石化学式中以氧原子等于4和6为基准时 Ca 离子系数。计算结果表示为  $P - T$  函数。本文采用 PMP 测定橄榄石中的微量钙。

温度计算采用天然体系相平衡实验校准的二辉石温度计<sup>[8]</sup>(简记为 BK90),计算公式

如下：

$$T(K) = [23664 + (24.9 + 126.3 * X_{Fe}^{Cpx})P] / [13.38 + (\ln KD)^2 + 11.59 * X_{Fe}^{Cpx}] \quad (5)$$

式中,  $K_D = (1 - Ca^{Cpx}) / (1 - Ca^{Opx})$

$$Ca^{Cpx, Opx} = [Ca^{M2} / (1 - Na^{Ma})]^{Cpx, Opx}$$

$$X_{Fe}^{Cpx, Opx} = [Fe / (Fe + Mg)]^{Cpx, Opx}$$

$P$  单位为  $10^8 Pa$ , 计算结果表示为  $T - P$  函数。

### 3.3 计算结果

由矿物成分(表1)以氧原子为基准计算矿物化学式。对橄榄石和尖晶石以阳原子数为4计算阳离子数;对两种辉石以氧原子数为6计算阳离子数。

将KB90和BK90温压计联立以求平衡温压,10个样品中有6个得出合理的结果(表2)。通常认为尖晶石相橄榄岩的压力范围为 $(8-25) \times 10^8 Pa^{[7]}$ 。因而总体上看计算压力偏低,其原因尚待研究。

用BK90地质温度计,假设压力值为 $P$ ,由式(5)计算温度 $T$ ,得到 $T - P$ 函数曲线。结果表明该温度计对压力的敏感性较弱。为了避免压力计带来的误差,在氧逸度计算中对所有的样品统一采用压力 $P = 15 \times 10^8 Pa$ 计算的温度(表2)。

表2 氧逸度计算结果

Table 2 Oxygen fugacity of peridotite xenoliths from Eastern Yangtze Block

样号	FS-1	FS-2	FS-3	FS-4	FS-5	PS-2	PSS-3	PSS-6	PSS-7	
由(3)或(4)与(5)联立 $P(\times 10^8 Pa)$			8.42		6.16	9.73		5.36	18.00	22.70
算得的平衡 $P - T$			1448		1388	1204		1258	1199	1452
计算 $f_{O_2}$ 时所用 $T(K)P = 15(\times 10^8 Pa)$	1122	1299	1466	1043	1407	1214	1212	1277	1194	1435
$\Delta(f_{O_2})^{FMQ}(BBG91)$	-1.02	-0.91	-0.04	-0.70	-0.98	-1.10	-3.32	-1.34	-1.74	-1.89
$\Delta(f_{O_2})^{FMQ}(BW90)$	-0.61	-0.62	0.12	-0.17	-0.73	-0.77	-2.78	-1.03	-1.38	-1.91

采用电价平衡原理计算斜方辉石和尖晶石中 $Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 的分配。采用两种地质氧逸度计式(1)和式(2)计算平衡氧逸度,结果列于表2和图1。

## 4 讨论

同一样品采用BBG91和BW90两种氧逸度计计算,结果基本一致,相差在 $0.5 \Delta \log f_{O_2}$ 单位以内,BW90的计算结果较BBG91的稍高(表2,图2)。两种氧逸度计都是目前比较成功的,但是用于本组样品时仍有微小的系统误差。

用两种方法计算的10个样品的平衡氧逸度的总分布范围为 $\Delta \log(f_{O_2})^{FMQ} = -3.32 - 0.12$ (图1,表1),其中8个样品集中在 $-2.0 - -0.5$ 内,低于FMQ缓冲(图1)。与北美西部、欧洲中部和中亚大陆岩石圈地幔的氧逸度相同 $^{[2-4]}$ ,全球范围产出的尖晶石二辉橄榄岩的氧逸度为 $\Delta \log(f_{O_2})^{FMQ} \pm 2^{[4]}$ 。扬子地块东段岩石圈地幔的氧逸度在大陆岩石圈地幔的典型值范围内。个别样品如PSS-2的异常氧逸度的意义尚不明确。

图3表示尖晶石中的 $Fe^{3+} / \Sigma Fe$ 与计算的氧逸度的关系。采用电价平衡法计算尖晶石中的 $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 的分配,它们与其他阳离子成分都有关。因而精确测定尖晶石的成分,对于

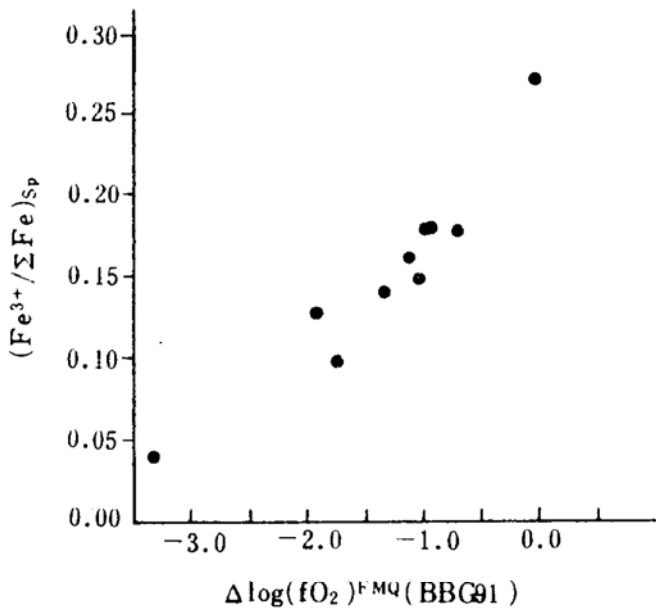


图1 样品的平衡氧逸度计算结果

Fig. 1 Calculations of oxygen fugacity for peridotite xenoliths from Eastern Yangtze Block

实心方块为(BBG91)氧逸度计的结果;  
空心方块为(BW90)氧逸度计的结果

图2 两种地质氧逸度计的结果比较

Fig. 2 Comparison between calculations by two oxygen geobarometers for peridotite xenoliths from Eastern Yangtze Block

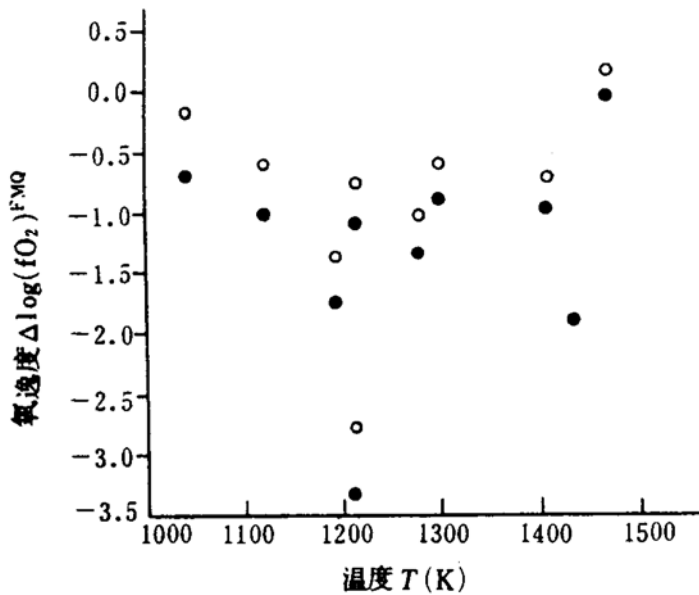
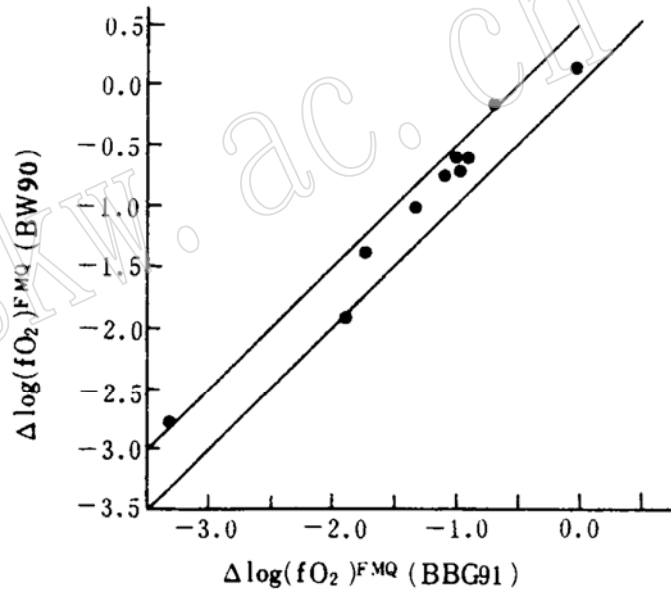


图3 尖晶石的  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  和氧逸度

Fig. 3  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  in spinel versus oxygen fugacity for peridotite xenoliths from Eastern Yangtze Block

计算氧逸度极为重要。

## 5 结论

对方山和盘石山的尖晶石相橄榄岩包体的橄榄石、斜方辉石、单斜辉石和尖晶石的化学成分,采用 FFM 缓冲地质氧逸度计计算平衡氧逸度,表明扬子地块东段岩石圈地幔上部氧逸度为  $\Delta\log(fO_2)^{FMQ} = -3.32 \sim -0.12$ , 集中分布在  $-2.0 \sim -0.5$ , 为大陆岩石圈地幔的典型值。

对本文样品组采用两种地质氧逸度计计算,得到大体相同的结果:BW90 的结果略高于 BBG91 的结果,通常在  $0.5 \Delta\log(fO_2)^{FMQ}$  单位内。

尖晶石中的  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比值对计算氧逸度有重要影响。采用电价平衡法计算  $Fe^{3+}$ , 主要成分 Mg、Al、Cr 的相互比例影响了  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比值,进而影响了平衡氧逸度,因而精确测定尖晶石的成分极为重要。

## 参 考 文 献

- 1 Ballhaus C, Berry R F and Green D H. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1991, 107: 27-40.
- 2 Bryndzia L T and Wood B J. Oxygen thermobarometry of abyssal spinel peridotites: redox state and C-O-H volatile composition of the earth's suboceanic upper mantle. *Amer. J. Sci.*, 1990, 290: 1093-1116.
- 3 Ballhaus C. Redox state of lithospheric and asthenospheric upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1993, 114: 331-348.
- 4 Ionov D A and Wood B J. The oxidation state of subcontinental mantle; oxygen thermobarometry of mantle xenoliths from central Asia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1992, 111: 179-193.
- 5 赵海玲, 邓晋福. 中国东南沿海地区上地幔深部作用特征. 见: 中国上地幔特征与动力学论文集, 北京: 地震出版社, 1990, 62-71.
- 6 张毅刚, 鄂莫岚. 中国东部新生代玄武岩及其地幔包体的氧逸度. *岩石学报*, 1994, 10 (2): 161-170.
- 7 Kohler T P and Brey G P. Calcium exchange between olivine and clinopyroxene calibrated as a geothermobarometer for natural peridotites from 2 to 60 Kb with applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54: 2375-2388.
- 8 Brey G P and Kohler T. Geothermobarometry in four-phase lherzolites II, new thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. *J. Petrol.*, 1990, 31: 1353-1378.

## The Redox State of Subcontinental Lithospheric Mantle Beneath Eastern Yangtze Block

Zhi Xiachen<sup>1,2</sup>, Li Binxian<sup>1,2</sup>, Su Yongjuan<sup>1</sup>, Chen Daogong<sup>1,2</sup>

(1. Department of Earth and Space Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026; 2. Advanced Centre for Earth Sciences and Astronomy, USTC, Third World Academy of Science, Hefei 230026)

**Key words:** oxygen fugacity; peridotite xenolith of spinel phase; subcontinental lithospheric mantle; Eastern Yangtze Block

### Abstract

Chemical compositions of the coexistent mineral phases (olivine, spinel, clinopyroxene and orthopyroxene) in the spinel lherzolite and harzburgite xenoliths from Fanshan and Panshishan, Jiangsu Province, were determined by the electron and proton microprobe. The equilibrium oxygen fugacities were calculated by two oxygen geobarometers calibrated by Ballhaus et al. (1991) and Bryndzia and Wood (1990) respectively. The difference between the two results is lower than  $0.5 \log (fO_2)^{FMQ}$  unit. The oxygen fugacities of the spinel peridotite zone in subcontinental lithospheric mantle beneath Eastern Yangtze Block are  $\Delta \log (fO_2)^{FMQ} = -2.0$  —  $-0.5$ , the typical values for subcontinental lithospheric mantle worldwide. The accurate  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ratio of spinel is a key factor for the calculation of oxygen fugacity.

www.yskw.ac.cn