https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.354



# 穆斯堡尔光谱仪在揭示地幔氧逸度研究中的应用

王秋霞1,平先权1,郑建平1,2\*,戴宏坤2

1. 中国地质大学地球科学学院,湖北武汉 430074

2. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室,湖北武汉 430074

摘 要:利用地幔橄榄岩包体中平衡矿物对的氧逸度计可以有效限定岩石圈地幔的氧化一还原状态.本文使用中国地质大学(武汉)新购置的WSS-10型常温穆斯堡尔光谱仪对华北地块西北部狼山地区橄榄岩包体的四相矿物开展了铁价态的直接测定.结果显示,斜方辉石Fe<sup>3+</sup>/∑Fe为0.05~0.11,单斜辉石的为0.16~0.25,尖晶石的为0.16~0.22,橄榄石为0.利用橄榄石一斜方辉石-尖晶石氧逸度计,获得狼山地区岩石圈地幔氧逸度为FMQ-0.82至FMQ-0.39(均值为FMQ-0.65).该值略高于依据电子探针测试数据计算获得的氧逸度值(FMQ-1.49至FMQ-0.8,均值为FMQ-1.25),造成这一差异的原因可能是后者忽略了尖晶石晶格中Fe<sup>3+</sup>过剩和阳离子空位导致的非化学计量比.与全球克拉通岩石圈地幔氧逸度值(均值为FMQ-0.35)相比,华北地块西北缘狼山地区岩石圈地幔整体表现为较还原状态,推测与深部地幔低 fO₂熔体上升交代有关.

关键词:岩石圈地幔;氧逸度;橄榄岩包体;穆斯堡尔光谱仪;Fe<sup>3+</sup>/∑Fe;岩石学.

**中图分类号:** P584 **文章编号:** 1000-2383(2023)03-1217-15 **收稿日期:** 2022-06-02

## Mineral Ferric Iron Contents of Peridotite Xenoliths by Mössbauer Spectroscopy: Oxygen Fugacity Applications

Wang Qiuxia<sup>1</sup>, Ping Xianquan<sup>1</sup>, Zheng Jianping<sup>1,2\*</sup>, Dai Hongkun<sup>2</sup>

1. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** The redox state of the lithospheric mantle can be estimated by well equilibrated mineral pairs of mantle peridotite xenoliths. Here we explore the mantle redox state of the northwest North China Craton by measuring the mineral  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  of the Langshan spinel lherzolite xenoliths using the newly established lab of WSS-10 Mössbauer spectroscopy at China University of Geosciences (Wuhan). The results show that the  $Fe^{3+}/\Sigma$  Fe ratios are 0.05 - 0.11 for orthopyroxene, 0.16 - 0.25 for clinopyroxene, 0.16 - 0.22 for spinel, and no  $Fe^{3+}$  was confirmed in olivine. The corresponding mantle oxygen fugacity using the olivine-orthopyroxene-spinel oxy-barometry is FMQ - 0.82 to FMQ - 0.39 (averaged at FMQ - 0.65), slightly higher than the estimates using electron microprobe data (FMQ - 1.49 to FMQ - 0.8, averaged at FMQ - 1.25). This discrepancy may be explained by the non-stoichiometry  $Fe^{3+}$  excess and cation vacancies in the spinel lattice, which is generally ignored in the stoichinometric calculation using electron microprobe data. Compared with global cratonic mantle (averaged at FMQ - 0.35), the lithospheric mantle underneath the northwest North China Craton, represent by Langshan mantle xenoliths, is relatively reduced,

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos. 41930215, 41873038).

作者简介:王秋霞(1996-),女,博士研究生,主要从事地幔岩石学研究.ORCID:0000-0002-8579-3251. E-mail: wangqiuxia@cug.edu.cn

<sup>\*</sup> 通讯作者:郑建平, E-mail: jpzheng@cug. edu. cn

**引用格式:**王秋霞,平先权,郑建平,戴宏坤,2023.穆斯堡尔光谱仪在揭示地幔氧逸度研究中的应用.地球科学,48(3):1217-1231. **Citation:** Wang Qiuxia, Ping Xianquan, Zheng Jianping, Dai Hongkun, 2023. Mineral Ferric Iron Contents of Peridotite Xenoliths by Mössbauer Spectroscopy: Oxygen Fugacity Applications. *Earth Science*, 48(3):1217-1231.

and likely results from metasomatism by low- $fO_2$  melts from deeper mantle domains. **Key words:** lithospheric mantle; oxygen fugacity; peridotite xenoliths; Mössbauer spectrometer; Fe<sup>3+</sup>/ $\Sigma$ Fe; petrology.

## 0 引言

氧逸度(fO<sub>2</sub>)是控制地幔内部、地幔与地壳之 间相互作用的关键热力学参数之一,特别是对变价 元素的赋存状态和分配行为有较大影响(Frost and McCammon, 2008). 以地幔中的碳为例,还原 态的碳通常以单质(金刚石、石墨)或碳化物(如 SiC)的形式存在,对地幔橄榄岩的固相线影响较 小;氧化态碳则主要赋存于碳酸盐矿物中,可以显 著降低地幔岩石的固相线,并改变其他元素在地幔 熔融过程中的分配行为(Dasgupta et al., 2013; Stagno et al., 2013). 此外, 通过控制矿物 Fe<sup>3+</sup>和 OH<sup>-</sup> 的含量,它将对地幔岩石的电导率(Dai and Karato, 2014)、介电常数及热电系数(Wanamaker and Duba, 1992)等产生影响.地幔楔氧逸度对某些矿 床的成矿过程也具有明显的控制作用,例如斑岩 铜金矿床通常产在高氧逸度的俯冲带环境,这是 由于铜、金的亲硫特性,而硫的存在形式与价态 强烈受氧逸度控制,从而影响铜、金的富集(Sun et al., 2017);而锡矿床则往往与还原性岩浆有 关,可能是Sn的溶解度受氧逸度影响导致(Linnen et al., 1995). 不难看出, 对地幔氧逸度的研 究,无论是在探讨地球内部组成、物理化学性质, 还是在探索成矿过程中都能起到重要的作用.

深源天然样品(如地幔捕虏体、玄武岩)的氧逸 度研究是揭示地幔氧化还原状态的重要途径 (Wood and Virgo, 1989; Bryndzia and Wood, 1990; Canil et al., 1990; Davis et al., 2017; 李守奎 等, 2022). 对于玄武岩样品(如 MORB、IAB、 OIB), Kress and Carmichael (1991) 对前人数据 (Sack et al., 1981)进行重新拟合,获得了可以应用 在高压条件下计算氧逸度值的公式.针对地幔捕虏 体常使用的氧逸度计有:(1)橄榄石-斜方辉石-尖 晶石组合(Wood and Virgo, 1989; Ballhaus et al., 1991);(2) 斜方辉石-单斜辉石组合(Luth and Canil, 1993);(3) 橄榄石-斜方辉石-石榴子石组合 (Stagno et al., 2013);(4) 钛铁矿-钛铁尖晶石组合 (Ghiorso and Evans, 2008).氧逸度计算是根据矿物 间的化学平衡反应和反应物或生成物中的变价元 素铁与氧逸度的依存关系进行的(刘丛强等,

2001;陶仁彪等,2015),在计算时不可避免需用到 含铁矿物中的 $Fe^{3+}/\Sigma$ Fe比值,因而厘定准确的  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 是获取可靠氧逸度的关键(Wood and Virgo, 1989; Sobolev *et al.*, 1999; Quintiliani, 2006).

对于样品中Fe<sup>3+</sup>/∑Fe比值的测定,目前有几 种测定方式,(1)穆斯堡尔谱法(Hao and Li, 2013); (2)湿化学分析法(Christie et al., 1986);(3)同步辐 射法(Cottrell et al., 2018);(4)电子探针法(Zhang et al., 2018; 李小犁等, 2019). 穆斯堡尔谱法依据 铁原子的穆斯堡尔效应可获取较准确的Fe<sup>3+</sup>/∑Fe 比值.但该法需将样品研磨成粉末,要求样品量不 能太少且对样品有一定破坏性.此外,对单矿物样 品还要求其元素组成无明显变化.湿化学法主要通 过比色法确定样品中FeO的含量,再用总铁含量减 去 Fe<sup>2+</sup>即可得 Fe<sup>3+</sup>含量. 但若样品中含有其他变价 元素,会影响所测得FeO含量.近年来基于µ-XANES分析技术,同步辐射法逐渐发展成熟并被 大量使用,该方法能够对复杂样品在传统薄片上直 接开展微区、无损分析并获取高精度元素价态信 息,但目前仅对玄武岩玻璃有标样,且实验成本较 高,对含水样品测试还不被认可(Cottrell et al., 2018). 电子探针法测试方式简单, 对样品要求不 高,但电子探针法利用电价差值法或化学计量法 间接计算的 Fe<sup>3+</sup>含量强烈依赖其他配位阳离子 值,使得结果有较大的不确定性,因而产生较大的 误差(Wood and Virgo, 1989; Davis et al., 2017). 此外,近年来,通过优化电子探针Flank Method实 验方法,可以直接获取玻璃、石榴子石、黑云母和 角闪石中 Fe<sup>3+</sup>含量(Zhang et al., 2018; 李小犁 等, 2019; Li et al., 2020), 但对于其他矿物的 应用亟待开发(陈意等, 2021).综合来看要获取 准确 Fe<sup>3+</sup>/∑Fe 比值,穆斯堡尔谱测试仍是一种 相对可靠的方式,尤其是对低Fe<sup>3+</sup>含量的样品.

在岩石圈演化研究中,目前国内学者通常利用 电子探针法间接获取含铁矿物的Fe<sup>3+</sup>/ $\Sigma$ Fe进而估 算地幔氧逸度(Chen *et al.*, 1991; Li and Zhang, 2002;杨清福等, 2011; Wang *et al.*, 2013; Ye *et al.*, 2021).考虑到地幔矿物Fe<sup>3+</sup>的准确度会明显影 响其氧逸度结果(Wood and Virgo, 1989; Ballhaus *et al.*, 1991),中国地质大学(武汉)地球科学学院最 近新购置了穆斯堡尔光谱仪(WSS-10 Mössbauer Spectrometer),并以华北克拉通西北缘狼山地 区的橄榄岩捕虏体为对象,开展了橄榄石-斜方 辉石-单斜辉石-尖晶石4个平衡矿物相的 $Fe^{3+}/$  $\Sigma$ Fe 比值测定,并与电子探针法计算的结果进 行系统对比,目标是:(1)对比不同方法所得 到氧逸度值的偏差;(2)揭示华北克拉通西北 缘岩石圈地幔氧化-还原状态及其地质意义.

## 1 地质背景和样品

狼山地区位于华北克拉通西部北缘,其北侧为 索伦缝合带,与中亚造山带相隔(Xiao et al., 2015; 冯帆等, 2021).区内基底岩石主要包括由长英质片 麻岩和斜长角闪岩组成的太古界乌拉山群和由变 质沉积岩组成的中元古界渣尔泰山群(Darby and Ritts, 2007; Dai et al., 2019). 显生宙盖层为中生代 陆相地层和第四纪松散堆积物(Darby and Ritts, 2007).研究区内岩浆岩分布广泛,以古生代和早中 生代酸性侵入岩为主(Feng et al., 2013),并发育少 量中生代镁铁质岩(Dai et al., 2019).本文研究的狼 山橄榄岩捕掳体就采于产自晚中生代(~89 Ma)的 碱性玄武岩中(Dai and Zheng, 2019). 这些捕掳体 呈浑圆状,直径 3~4 cm 到 30~40 cm 不等,与寄主 岩的接触边界截然(图1a).它们的岩性均为尖晶石 二辉橄榄岩,呈原生粒状到镶嵌粒状结构(图1b), 主要组成矿物为橄榄石(1~2 mm;53.6%~79.1%, 体积比)、斜方辉石(2~3 mm;13.2%~39.1%,体积 比)、单斜辉石(1~2mm;6.0%~11.3%,体积比)和 尖晶石(0.5 mm; 0.6%~1.8%, 体积比). 其中18LS-02样品显微镜下可观察到交代矿物角闪石(1mm; 小于 0.1%,体积比),通常与尖晶石伴生.大部分 样品橄榄石、斜方辉石、尖晶石和单斜辉石单矿 物颗粒新鲜,前 3种氧逸度计算矿物组合颗粒均 无明显环带结构,未观察到其同种矿物不同期次 的生长或再造现象,偶见单斜辉石海绵边结构.

## 2 研究方法

#### 2.1 矿物成分测定

狼山橄榄岩四相矿物(橄榄石-斜方辉石-单斜辉石-尖晶石)主量元素成分测定在自然 资源部海底科学重点实验室的Jeol JXA-8100型 电子探针上完成,分析条件为:15 kV加速电 压、探针电流20 nA,电子束直径5μm,计数时 间均为20 s.探针原始数据用ZAF法校正.

#### 2.2 穆斯堡尔谱测定

**2.2.1 穆斯堡尔光谱及相关参数** 1957年,德国学 者穆斯堡尔在研究<sup>191</sup>Ir的γ射线共振吸收时发现了 无反冲核的γ射线的共振吸收现象,也称γ射线的 共振荧光现象,即穆斯堡尔效应(张宝峰,1991).

通过穆斯堡尔效应,人们可以观察到原子核 和核外电子及配体间的相互作用,这种相互作 用会改变核的能量,对能级产生轻微扰动,称为 超精细相互作用(张宝峰,1991).在实际应用 中,主要考虑3种超精细相互作用(图2):

(1)同质异能位移(IS),由原子核的核电荷和 核所在处由其他电荷引起的电场之间的库仑相互 作用产生.由于放射源和吸收体的穆斯堡尔核处于 不同的环境,吸收体相对放射源会出现一个能量差 值.该能量差值主要由于s电子的贡献,所以通过实 验测得的同质异能位移值可以反映吸收体中铁的



图 1 狼山玄武岩中橄榄岩捕掳体野外(a)及橄榄岩包体显微镜下矿物组合照片(b) Fig.1 Field photo (a) and mineral assemblage microphotographs (b) of the peridotite xenoliths from the Langshan alkali basalts 矿物缩写:OL橄榄石;Opx.斜方辉石;Cpx.斜方辉石;Spl.尖晶石





Fig.2 Mössbauer spectrum and Mössbauer parameters (after Dyar *et al.*, 2006) a. 同质异能位移(IS)和四极分裂(QS);b.α-Fe磁超精细分裂(H<sub>hf</sub>);IS指穆谱中的单峰或双峰的中心位置与多普勒零速度之间的速度差; QS为双峰中两条吸收线中心的距离;磁超精细分裂(H<sub>hf</sub>)指原子核处于核外电子形成的磁场中时,原子核能级进一步分裂后形成六线峰

化学键以及价态等信息.

(2)四极分裂(QS),核电荷通常不是球型对称 分布,导致原子核处形成电场梯度,使得核能态在 电场作用下发生能极的进一步分裂;其可以反映吸 收体中电子的结构对称性等信息.

(3)磁超精细分裂(H<sub>hf</sub>),原子核和周围电子产 生的磁场发生相互作用,也叫核塞曼效应;可以此 区分吸收体中铁的不同化合物.

2.2.2 穆斯堡尔光谱仪 穆斯堡尔谱的测量在中国地质大学(武汉)地球科学学院 WSS-10 Mössbauer光谱仪上进行.该穆斯堡尔光谱仪主要由6部分组成:

(1)放射源,处于激发态的放射性穆斯堡尔 核素 25 mCi <sup>57</sup>Co,衰变成处于激发态的 <sup>57</sup>Fe,以 Rh 作为载体,发射无反冲γ射线,半衰期为 270 d,自然线宽 $\Gamma_{\rm H}$ =4.9×10<sup>-9</sup> eV,γ射线的平均 能量Eγ=14.4 keV.

(2)驱动装置,利用多普勒效应使γ射线的能量发生微小变化,实现能量扫描,使得吸收体吸收 到相应能量后发生原子核的跃迁从而实现共振吸收,通过三角波驱动的等加速度驱动方式,多普勒 速度可在±5 mm/s到±10 mm/s范围内变化.本 研究多普勒速度在±10 mm/s内变化.

(3)吸收体,测试样品为小于 200 目的粉末样, 因测量结果和样品厚度有很大的相关性.当样品质 量<100 mg,笔者使用直径为10 mm的小样品池进 行测试,根据样品中的含铁量以及保证天然铁在 5~10 mg/cm<sup>2</sup>的条件下换算出所需质量.当样品质 量>100 mg,使用直径为20 mm的大样品池测试, 样品最佳厚度通过信噪比Q的极大值估算(Kumar et al., 1989;张富良等, 1997).

(4)γ射线探测装置,γ射线穿过吸收体后,未发 生共振吸收的γ射线到达探测器(正比计数器),转 为电讯号后经前置放大器处理后进入记录装置.

(5)数据采集装置,通过计算机化的多道扫描 系统(1024道)使用Wisssoft软件记录穆斯堡尔谱.

(6)数据分析系统,用来自于捷克Zoltan公司的 MossWinn 4.0软件对测得的穆斯堡尔谱进行解析, 以最小二乘法按洛伦兹线型分布拟合穆斯堡尔谱.

以上由(2)、(4)和(6)组成的WSS-10 Mössbauer光谱仪主机系统来自美国SIDOLIM 公司,放射源<sup>57</sup>Co/25 mCi来自于俄罗斯RIT-VERC公司.采用室温下25 μm厚的α-Fe进行 穆斯堡尔光谱仪速度标定.

2.2.3 样品制备及实验方法 狼山橄榄岩样品先 粗碎到1 cm 左右大小再细碎到60目后进行磁选 分选,随后在双目镜下进行提纯,提纯过程中选 择新鲜无蚀变的单矿物颗粒.将分离出的橄榄 石、单斜辉石、斜方辉石和尖晶石颗粒样品在玛 瑙研钵中研磨至200目以下,研磨时加入无水乙 醇防止氧化和迸溅.为保证最佳测试效果,使用 信噪比极大值估算出各样品测试最佳质量,对应 直径20 mm 样品池,橄榄石、单斜辉石和斜方辉 石使用质量分别为320±5 mg、251±2 mg 和 314±3 mg,尖晶石换用直径10 mm 样品池,使用 质量39~46±5 mg.所有样品均在室温下进行测 试,测试时长 ≥24 h. 拟合获得的  $\chi^2$ 较低,介于 0.71~1.68,表明穆斯堡尔谱拟合的结果可靠. 第3期

#### 3 测试结果

电子探针分析结果显示同一样品同种矿物 不同颗粒间化学组成变化不明显,说明其元素 组成均一.各矿物主量元素成分见附表1;在室 温下对单矿物及全岩粉末进行穆斯堡尔谱测 试,其谱图拟合结果见附表2.

#### 3.1 穆斯堡尔谱与化学组成

**3.1.1 橄榄石** 狼山橄榄石的穆斯堡尔光谱由两个四极分裂双峰组成(图 3a),由橄榄石结构中M2和M1八面体位置上的Fe<sup>2+</sup>形成,Fe<sup>2+</sup>(M1)的同质异能位移和四极分裂距范围分别是IS=1.12~1.13 mm/s和QS=2.85~2.90 mm/s,另一组Fe<sup>2+</sup>(M2)超精细参数为IS=1.13~1.14 mm/s和QS=3.04~3.10 mm/s.没有发现Fe<sup>3+</sup>四极分裂双峰(Dyar *et al.*, 1989),因此狼山橄榄石全铁(FeOT=9.46%~10.53%),可全部算作二价铁离子.

3.1.2 单斜辉石 狼山地幔橄榄岩捕掳体中的 单斜辉石使用 Woodland and Peltonen(1998)提出 的穆斯堡尔谱模型,拟合结果与前人研究结果 一致 (Luth and Canil, 1993; Canil and O'Neill, 1996; Sobolev et al., 1999). 单斜辉石的光谱由 两个 $Fe^{2+}(M2)$ 和 $Fe^{2+}(M1)$ 的四极分裂双峰和  $- \uparrow Fe^{3+}(M1) 上 的 双 峰 拟 合 而 成 (附 表 2 和 图$ 3b): Fe<sup>2+</sup>(M1)的 IS 从 1.11 到 1.24 mm/s 变化, QS 从 2.24 到 2.59 mm/s 变化,而 IS=1.03~ 1.16 mm/s 和 QS=1.84~2.03 mm/s 双峰分配给  $Fe^{2+}(M2)$ ;在 $Fe^{3+}(M1)$ 中,IS为0.16~0.36 mm/ s, QS为0.53~1.03 mm/s时, 拟合得到单斜辉石 Fe<sup>3+</sup>/∑Fe 比值约为15.72%~25.05%. 电子探针 测定的狼山单斜辉石 Mg<sup>#</sup>为 0.89~0.91, FeOT 的含量为2.71%~3.08%,通过化学计量法计 算得到 Fe<sup>3+</sup>/∑Fe 比值约为 16.0%~42.4%,均 值为30.9%,变化范围为比穆谱测定值大.

3.1.3 斜方辉石 地幔岩石中的单斜辉石与斜方 辉石穆斯堡尔光谱特征相似,表明它们具有本质上 相同的结构(Dyar et al., 1989).在最常见的情况下, 铁原子可以在两个八面体位置(M1和M2)或与缺 少硅组分的四面体配位(Dyar et al., 1989; Woodland et al., 2006).在所有狼山斜方辉石样品中,笔 者拟合得到了一个Fe<sup>3+</sup>双峰和两个Fe<sup>2+</sup>双峰(表 2 和图 3c).Fe<sup>3+</sup>双峰超精细参数:IS=0.31~0.50 mm/ s,QS=0.51~1.27 mm/s,表明Fe<sup>3+</sup>主要分布在八 面体 M1 位上. 拟合得到斜方辉石中 Fe<sup>3+</sup>/ $\Sigma$ Fe 比值 为 4.51%~10.6%. 与 Woodland *et al.*(2006)和 Nikitina *et al.*(2010)一样,将 IS=1.15~1.21 mm/s 和 QS=2.21~2.55 mm/s 的一对四极分裂峰分配给 Fe<sup>2+</sup>(M1);另一组 IS=1.10~1.14 mm/s 和 QS= 2.00~2.17 mm/s 双峰分配给 Fe<sup>2+</sup>(M2),依据是 M2 位置的畸变要比 M1 的大, Fe<sup>2+</sup>的四极分裂随畸 变程度的增大而减小(李哲和应育浦, 1996). 狼 山斜方辉石电子探针测定的全铁含量(FeOT) 为 6.09%~6.58%,通过化学计量法计算得到 Fe<sup>3+</sup>/ $\Sigma$ Fe 比值变化于 0~3.3%,均值为 1.67%, 略低于穆谱测定的平均 Fe<sup>3+</sup>/ $\Sigma$ Fe 值(7.11%).

3.1.4 尖晶石 狼山橄榄岩尖晶石相的穆斯堡尔 光谱显示了4个四极分裂双峰(图 3d),分别代表了 八面体和四面体位的铁原子位置(表2和图3d).基 于前人的研究(Dvar et al., 1989; Hao and Li, 2013),同分异能位移值为0.25~0.32 mm/s,四极分 裂值为0.75~0.84 mm/s,符合位于八面体(B)位 Fe<sup>3+</sup>的光谱数据,拟合得到尖晶石中Fe<sup>3+</sup>/∑Fe比值 为16.29%~22.38%.当IS为0.74~1.08 mm/s,QS 为 0.92~1.77 mm/s 时,指配为四面体位置上的 Fe<sup>2+</sup>.虽然尖晶石中只有一个四面体位置(A),但在 四面体配位中存在3个明显的双峰.对这一现象 最有可能的解释是由次近邻相互作用导致.基于 部分四极分裂理论, Dyar et al. (1989)的研究表 明,通过用Al<sup>3+</sup>取代Cr<sup>3+</sup>,四面体中的每个氧原 子都可以与Cr<sup>3+</sup>和Al<sup>3+</sup>离子的不同组合结合,从 而导致略有不同的晶体结构,比如氧电荷、键长 和 O-Fe<sup>2+</sup>-O 角度, QS 值取决于哪个阳离子或不 同的阳离子组合与四面体配位氧原子成键.电子 探针测定的狼山尖晶石颗粒化学成分无明显变 化,尖晶石的Cr<sup>#</sup>变化为0.089~0.128,说明橄榄 岩部分熔融程度较低,FeOT的含量为10.31%~ 11.17%, 采用化学计量法计算得到 Fe<sup>3+</sup>/∑Fe 比值为 9.9%~15.9%, 均值为 11.9%, 低于穆谱 测定的尖晶石平均 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比值 19.2%.

3.1.5 全岩 对狼山所有尖晶石二辉橄榄岩全岩 样品的穆斯堡尔光谱拟合得到了两个 $Fe^{2+}$ 四极分 裂双峰和一个 $Fe^{3+}$ 的双峰(附表 2): $Fe^{2+}$ 的 IS 变化 范围为 1.14~1.18 mm/s, QS 变化范围为 2.14~ 2.98 mm/s; $Fe^{3+}$ 的 IS 变化范围为 0.3~0.41 mm/s, QS 变化范围为 0.58~0.69 mm/s. 拟合得到它的  $Fe^{3+}/\Sigma$ Fe 比值在 4.13%~19.3% 之间,结合 XRF 测



Fig.3 Mössbauer spectra of typical minerals of the Langshan peridotite xenoliths in room temperature a. 橄榄石(Ol); b. 単斜辉石(Cpx); c. 斜方辉石(Opx); d. 尖晶石(Spl); 橄榄石中Fe<sup>2+</sup>(I)和Fe<sup>2+</sup>(I)分别指配为Fe<sup>2+</sup>(M1)和Fe<sup>2+</sup>(M2). 单斜 辉石和斜方辉石中Fe<sup>2+</sup>(I)和Fe<sup>2+</sup>(I)分别是Fe<sup>2+</sup>(M1)和Fe<sup>2+</sup>(M2), Fe<sup>3+</sup>在八面体M1位. 尖晶石中Fe<sup>2+</sup>(I)、Fe<sup>2+</sup>(I)和Fe<sup>2+</sup>(II)和Fe<sup>2+</sup>(II)是四 面体位置(A)上的不同Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>在八面体B位

定的橄榄岩 8.35%~9.51% 全铁含量(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>T), 可计算得到橄榄岩全岩 FeO和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量分别 在 6.51%~7.75% 和 0.36%~1.73% 范围.

#### 3.2 温度和氧逸度计算

假设狼山橄榄岩捕掳体样品所处地幔压力为 1.5 GPa,分别根据化学计量法计算的矿物 Fe<sup>3+</sup>值 (用 EMPA 表示)以及穆斯堡尔谱仪测定的矿物 Fe<sup>3+</sup>含量(用 Möss 表示)计算的温度和氧逸度结 果见附表 3. 温度计使用 Brey and Köhler(1990)和 Wells(1977)提出的二辉石温度计以及 Ballhaus *et al.*(1991)提出的尖晶石-橄榄石 Fe-Mg 交换温度 计,依据两种方式获取的矿物 Fe<sup>3+</sup>含量计算的狼 山橄榄岩包体平均平衡温度分别为: TBKN90<sup>Mess</sup> (℃)=1 038 ℃、TBKN90<sup>EMPA</sup>(℃)=1 033 ℃; TWells77<sup>Moss</sup> (℃) =983 ℃、TWells77<sup>EMPA</sup> (℃) = 984 ℃; TBall91<sup>Moss</sup> (℃) =1 014 ℃、TBall91<sup>EMPA</sup> (℃) = 919 ℃.可以看出不同温度计受到矿物的三价铁含 量变化的影响明显不同,其中 TBall91 受影响最 大, TBKN90 和 TWells77 受影响不明显,但是 TWells77 相较于其他两种温度计值明显较低, 这可能是因为 TWells77 二辉石温度计适用温度 在1 000 ℃以下(Brey and Köhler, 1990),所以笔 者讨论氧逸度时使用更可靠的 TBKN90 值.

针对橄榄石-斜方辉石-尖晶石组合,它们平衡 共存时存在以下反应: $6Fe_2SiO_4(橄榄石)+O_2=$  $3Fe_2Si_2O_6(斜方辉石)+2Fe_3O_4(尖晶石).前人提出$ 了两种精度最高、使用最广泛的上地幔氧逸度计,一种是 Mattioli and Wood (1988)及 Wood*et al.*  (1)

(1990)通过热力学推导并结合活度模型提出热力 学公式:

$$\Delta \lg(fO_2)^{FMQ} = 220/T + 0.35 - 0.036 \ 9P/T - 12\lg X_{Fe}^{ol} - 2 \ 620(X_{Mg}^{ol})^2/T + 3\lg(X_{Fe}^{M1} \cdot X_{Fe}^{M2})^{OPX} + 2\lg a_{Fe}^{spinel},$$

式中的P为压力(bar),T为温度(K), $X_{Fe}^{ol}$ 和 $X_{Mg}^{ol}$ 分别代表橄榄石中的 $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ 和 Mg/( $Fe^{2+}+Mg$ )值;而( $X_{Fe}^{M1}\cdot X_{Fe}^{M2}$ )<sup>OPX</sup>代表斜方辉石M1和M2位置上Fe的原子分数;lg $a_{Fe304}^{pmel}$ 指尖晶石中Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的活度,使用Nell and Wood(1991)提出的活度计算公式:

$$lg a_{\text{FeSO4}}^{\text{spinel}} = lg ((\text{Fe}^{2+}) \cdot (\text{Fe}^{3+})^2 / 4) + 1 / T [406(\text{Al})^2 + 653(\text{Mg})(\text{Al}) + 299(\text{Cr})^2 + 199(\text{Al})(\text{Cr}) + 346(\text{Mg})(\text{Cr})].$$
(2)

另一种是 Ballhaus *et al.*(1991)通过实验结果得 出的经验拟合公式:

$$\Delta \lg (fO_2)^{FMQ} = 0.27 + \frac{2505}{T} - \frac{400P}{T} - 6\lg (X_{Fe}^{ol}) - 3200(1 - X_{Fe}^{ol})^2 / T + 2\lg (X_{Fe2+}^{sp}) + 4\lg (X_{Fe3+}^{sp}) + 2630(X_{A1}^{sp})^2 / T, \qquad (3)$$

其中P为压力,单位是GPa;T为温度,单位是K; $X_{Fe}^{ad}$ 是橄榄石中Fe<sup>2+</sup>/(Fe<sup>2+</sup>+Mg)比值; $X_{Fe^{2+}}^{sp}$ 、 $X_{A1}^{sp}$ 分别为尖晶石中Fe<sup>2+</sup>/(Fe<sup>2+</sup>+Mg)、Fe<sup>3+</sup>/ $\Sigma$ R<sup>3+</sup> 和A1/ $\Sigma$ R<sup>3+</sup>比值.

狼山尖晶石二辉橄榄岩样品根据 Wood et al. (1990)结合 Nell and Wood (1991)、Mattioli and Wood(1988)、Wood and Virgo(1989)以及 Ballhaus et al.(1991)的氧逸度计采用穆谱测定 Fe<sup>3+</sup>/∑Fe 值 得到平均氧逸度相对于 FMQ(fayalite-magnetitequartz 氧逸度缓冲对)分别为:FMQ-0.65(n=6, T=TBKN90); FMQ+0.43 (n=6, FMQ 值来自 Frost(1991), T=TBKN90)或FMQ-0.44(FMQ值 来自O'Neill (1987), T=TBKN90); FMQ-0.84 (n=6,T=TBall91).采用电子探针分析数据计算 出的氧逸度值均值分别为FMQ-1.25(n=6);FMQ-0.17 (n=6, FMQ 值来自(Frost, 1991))或 FMQ-1.05(FMQ值来自O'Neill(1987));FMQ-1.49(n= 6).可以看出不同氧逸度计的计算结果差异较大,特 别是使用 Mattioli and Wood (1988) 公式计算出 FFM(Fayalite-Ferrosilite-Magnetite氧逸度缓冲对) 后,需谨慎选择FMQ值,否则会造成∆FMQ氧逸度 值误差大于1个对数单位.另外与 Wood et al. (1990)的方法相比, Ballhaus et al. (1991)氧逸度计 算系统给出了更低的  $fO_2$  值(表 3), 这与之前的 研究结果(如 Davis *et al.*(2017))一致.

## 4 讨论

#### 4.1 矿物 Fe<sup>3+</sup>对平衡温度和氧逸度计算的影响

根据穆斯堡尔谱拟合结果,橄榄岩中斜方辉石 Fe<sup>3+</sup>/∑Fe比值最低,为4.51%~10.6%,单斜辉石 中 Fe<sup>3+</sup>/∑Fe 比值较高,为15.72%~25.05%,尖晶 石比值介于两者之间,为16.29%~22.38%,与前人 研究结果(Dyar et al., 1989; Luth and Canil, 1993; Canil and O'Neill, 1996; Woodland et al., 2006)有 较好的一致性.同时通过电子探针对矿物成分的测 试结果结合化学计量法,计算了各种矿物的Fe<sup>3+</sup>/ ∑Fe比值,斜方辉石、单斜辉石和尖晶石中Fe<sup>3+</sup>/∑ Fe比值分别为0~3.3%、16.0%~42.4%和9.9%~ 15.9%.结果表明对于尖晶石类矿物,探针计算值 (平均Fe<sup>3+</sup>/∑Fe=11.9%, n=6)普遍比Mössbauer 测试值(平均Fe<sup>3+</sup>/ $\Sigma$ Fe=19.31%, n=6)低,对于辉 石类矿物尤其是单斜辉石,Fe<sup>3+</sup>/∑Fe测定值与计算 值有较大的差别,且无明显相关性(图4a).Dyar et al.(1989)、方同辉和马鸿文(1998)认为这种差别可 能受SiO2的分析精度的影响.在通过化学计量法计 算辉石 Fe<sup>3+</sup>时,使四面体+3价阳离子与+1、+2和 +3价八面体阳离子保持电荷平衡,这对四面体和 八面体 Al和 Si的赋值非常敏感.因此, Si含量的 误差会传播到 Fe<sup>3+</sup>的计算中,造成较大的误差. 例如,辉石的SiO2含量降低1%,相当于每六个氧 减少约 0.01 个 Si 公式单位,可导致计算出的 Fe<sup>3+</sup> 增加 10 倍(McGuire et al., 1989), 所以基于 矿物(如辉石)中Fe<sup>3+</sup>含量计算的模型和温度计 需要更多的验证(Dyar et al., 1989). 尖晶石的 电子探针计算值与穆斯堡尔谱测定值较接近, 主要是因为尖晶石中几乎不含 SiO<sub>2</sub>,但使用化 学计量法时假设有3个阳离子和4个阴离子的 比例,这种方法会忽略晶格中Fe<sup>3+</sup>过剩和阳离 子空位导致非化学计量学的可能性(Quintiliani, 2006),从而计算的Fe<sup>3+</sup>值通常低于测量的Fe<sup>3+</sup>.

不同温度计与氧逸度计受到矿物中 Fe<sup>3+</sup>的影 响也明显不同.三种温度计中 Brey and Köhler (1990)、Wells(1977)的二辉石温度计计算的温度值 误差较小,通常不超过10℃;而使用 Ballhaus *et al.* (1991)的尖晶石-橄榄石 Fe-Mg交换温度计依据电 子探针数据获取的温度值与采用 Mössbauer 测定数



图 4 利用 Mössbauer 光谱和电子探针测定狼山橄榄岩捕虏体矿物中 Fe<sup>3+</sup>/∑Fe 比值比较(a)和依据 Mössbauer 光谱和电子探 针测定 Fe<sup>3+</sup>/∑Fe 比值计算的 Δlg fO<sub>2</sub>(FMQ)值对比(b)

Fig.4 Minerals  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ratios calculated from EPMA analyses of Langshan peridotites plotted against  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ratios of the same Minerals analyzed by Mössbauer spectroscopy (a). The comparison of  $\Delta lg fO_2(FMQ)$  was calculated based on  $Fe^{3+}/\Sigma$  Fe by EMPA and Mössbauer spectroscopy (b).

ΔFMQ(Wood91)指示氧逸度计来自Wood et al.(1990)结合Nell and Wood(1991);ΔFMQ(Wood89+Frost91)指示氧逸度计来自Mattioli and Wood(1988)/Wood and Virgo(1989)结合Frost(1991);ΔFMQ(Wood89+O'Neill87)指示氧逸度计来自Mattioli and Wood(1988)/Wood and Virgo(1989)结合O'Neill(1987);ΔFMQ(Ball91)使用氧逸度计来自Ballhaus et al.(1991)



图 5 不同氧逸度计获取的ΔFMQ<sup>Moss-EMPA</sup>差值与ΔFe<sup>3+</sup>/∑Fe<sup>Moss-EMPA</sup>在狼山橄榄岩矿物尖晶石(a)和单斜辉石和斜方辉石(b)差 值的比较

Fig.5 Comparison of  $\Delta FMQ^{Moss-EMPA}$  and  $Fe^{3+}/\Sigma Fe^{Moss-EMPA}$  in spinel(a), clinopyroxene and orthopyroxene(b) by different oxygen geobarometer.

据计算值相差 78~124 ℃,后者比前两者受到矿物 中 Fe<sup>3+</sup>的影响更大,同时也说明使用电子探针数据 计算平衡温度时,采用 Brey and Köhler(1990)、 Wells(1977)二辉石温度计相对更可靠.使用不同氧 逸度计的计算结果显示利用电子探针分析的 Fe<sup>3+</sup>/ ∑Fe 计算的氧逸度值通常比穆斯堡尔谱测定值计 算结果低(图 4b).使用 Wood *et al.*(1990)氧逸度计 计算 的 平均 ΔFMQ<sup>Moss-EMPA</sup>=0.6, Ballhaus *et al.* (1991) 的 氧 逸度 计 给 出 的 平 均 ΔFMQ<sup>Moss-EMPA</sup>= 0.66,误差均大于0.5个对数单位,超出探针计算氧 逸度的误差范围(0.3个对数单位),表明矿物中Fe<sup>3+</sup> 的准确测定是很有必要的,尤其是尖晶石类矿物.

研究中不管是使用热力学推导公式( $\Delta$ FMQ(Wood91/Wood89))还是实验经验拟合公式( $\Delta$ FMQ(Ball91)), $\Delta$ FMQ<sup>Moss-EMPA</sup>变化都与狼山橄榄岩尖晶石 Fe<sup>3+</sup>/ $\Sigma$ Fe<sup>Moss-EMPA</sup>有很好的正相关性(图 5a),而与辉石无明显关系(图 5b),说明不管是使用哪种氧逸度计,尖晶石 Fe<sup>3+</sup>/ $\Sigma$ Fe 比值变化对氧逸

度值都具有不同程度的影响.例如尖晶石  $Fe^{3+}/\Sigma$ Fe<sup>Moss-EMPA</sup>变化0.1,使用热力学公式计算的氧逸度 值  $\Delta$ FMQ<sup>Möss-EMPA</sup> 变化(0.74 个对数单位)比实验经 验拟合公式计算的氧逸度差值(0.84个对数单位) 稍小.Wood and Virgo(1989)指出尖晶石中Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 含量的测定会明显影响氧逸度值.例如,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>从 0.02到0.03的变化,造成1个对数单位的氧逸度变 化,他们提出应对尖晶石中Fe<sup>3+</sup>/∑Fe 探针测定值 进行二次校准后使用,Ballhaus et al.(1991)则认为 二次校准会造成更大的误差.Wang et al. (2007, 2008) 报道了4个尖晶石标样(KLB8304、 KLB8311、MBR8305、KLB8316) 测定结果 Fe<sup>3+</sup>/ ∑Fe<sup>Möss-EMPA</sup>变化在 0.025 以内, 而本研究中狼山尖 晶石 Fe<sup>3+</sup>/∑Fe<sup>Moss-EMPA</sup>变化范围为0.06~0.1,对比 两组样品发现,前者使用探针数据计算尖晶石Fe<sup>3+</sup>/  $\Sigma$ Fe比值均大于0.15(均值为0.22),后者则普遍小 于0.15(均值为0.11),可见探针计算尖晶石三价铁 含量的准确性与尖晶石 Fe<sup>3+</sup>/∑Fe<sup>EMPA</sup>含量有很大 关系,进一步说明使用Ol-Opx-Spl氧逸度计时,若 探针分析数据计算的尖晶石 Fe<sup>3+</sup>/∑Fe 比值<0.15 时,计算的氧逸度值可靠性降低,需谨慎对待.

#### 4.2 华北克拉通岩石圈地幔氧化还原状态

对于华北克拉通岩石圈地幔氧逸度研究的报 道较少而且集中在东部地区(Li and Wang, 2002; Hao and Li, 2013; Wang et al., 2013). Li and Wang (2002)使用橄榄石-斜方辉石-尖晶石氧压计,根据 矿物电子探针分析数据估算了63个中国东部新生 代玄武岩的地幔捕虏体记录的氧逸度,结果表明中 国东部岩石圈地幔氧逸度南高北低,其中华北克拉 通(汉诺坝、宽甸和女山)岩石圈地幔氧逸度最低 (均值为FMQ-0.37),与大洋地幔氧逸度相似.他们 认为其氧化还原状态的变化主要受来自软流圈地 幔的 C-O-H 流体控制. Wang et al. (2013) 估算了华 北克拉通东北缘(龙岗、汪清和吉林等)产出的地幔 橄榄岩氧逸度在FMQ-2.64到FMQ+0.39之间,他 们比较了二辉橄榄岩和方辉橄榄岩氧逸度值与非 交代样品和交代样品的 fO2均没有发现明显的差 异,认为该区域的 fO2不受部分熔融和交代作用控 制,而是构造环境和地球动力学过程控制了地幔氧 逸度变化.Ye et al.(2021)通过收集前人报道的关于 华北克拉通橄榄岩包体(鹤壁、集宁、山旺等605个 样品)的电子探针数据计算了华北克拉通地区的氧 逸度值,以此说明华北克拉通被破坏过程中氧逸度 的变化情况.该克拉通破坏是从难熔到饱满,随着橄榄石镁值从高到低,氧逸度表现为降低的趋势,所以随着破坏,华北克拉通岩石圈地幔呈现更还原特征(Ye et al., 2021).

综合前人报道的电子探针分析数据所计算的 华北克拉通氧逸度值在FMQ-2至FMQ+1.5范围 内(Zheng et al., 1998; Zheng et al., 2001; Zheng et al., 2005; Zheng et al., 2007; 陈曦和郑建平, 2009; 余淳梅, 2009; 周媛婷等, 2010), 主要集中在 相对 FMQ 值-0.5 到 0 范围,均值为 FMQ-0.31(图 6b).但从矿物 Fe<sup>3+</sup>对平衡温度和氧逸度计算的影 响来看,根据电子探针分析数据计算的氧逸度值 误差较大.目前,利用穆斯堡尔谱法直接测定华 北克拉通橄榄岩矿物 Fe<sup>3+</sup>/∑Fe 比值来确定其氧 逸度值的文献报道较少(方同辉和马鸿文, 1998; Hao and Li, 2013). 方同辉和马鸿文 (1998)、Hao and Li(2013)分别对宽甸和女山的 橄榄岩包体中的矿物进行了穆斯堡尔光谱测定, 根据穆谱结果计算得到宽甸橄榄岩氧逸度值为 FMQ+0.35, 女山橄榄岩氧逸度值为FMQ-0.1.

本研究对华北克拉通西北缘狼山地区产出的6个橄榄岩包体使用穆谱测定Fe<sup>3+</sup>/∑Fe 值计算的氧逸度值为FMQ-0.82至FMQ-0.39. 从根据穆谱测定的Fe<sup>3+</sup>/∑Fe值计算的氧逸度 值来看,华北克拉通西北缘岩石圈地幔比东部 呈更还原状态,但是由于华北克拉通东部穆谱 数据量少,可能代表性不够,尚待获取更多的 矿物Fe<sup>3+</sup>/∑Fe准确值后展开对华北克拉通岩 石圈地幔氧化还原状态的综合对比研究.

## **4.3** 华北克拉通西北缘岩石圈地幔氧逸度研 究意义

华北克拉通西北部岩石圈地幔氧逸度值整体 在全球大陆岩石圈地幔的fO2值范围内(图6a),略 高于深海橄榄岩的平均fO2值(FMQ-1),但比与 俯冲带相关的地幔橄榄岩氧逸度值低.相比于西伯 利亚克拉通和Salve克拉通内部产出尖晶石橄榄岩 平均氧逸度值FMQ-0.35(McCammon and Kopylova, 2004; Goncharov *et al.*, 2012),狼山地区岩石圈 地幔氧化还原状态整体表现较还原(均值为FMQ-0.51).一般认为,地幔岩石的氧逸度可能受到部分 熔融作用、交代作用及构造环境的制约(McGuire *et al.*, 1991;杨清福等, 2011; Wang *et al.*, 2012; 刘 金霖等, 2021).Canil *et al.*(1994)认为由于Fe<sup>3+</sup>中度



- 图 6 狼山地区橄榄岩的氧逸度值与(a)全球典型构造地区产出橄榄岩氧逸度值对比和(b)华北克拉通地区产出橄榄岩依据探 针数据计算氧逸度值比较;地幔橄榄岩的ΔlgfO<sub>2</sub>(FMQ)-Cr<sup>#</sup>(Sp)图解(c)
- Fig.6 Comparison of the  $fO_2$  of the peridotites from the Langshan area with those for other typical tectonic regions mantle peridotites (a) and (b) mantle xenoliths from North China Craton and (c)  $\Delta lg fO_2(FMQ)$ -temperature diagrams of Langshan mantle peridotites.

图例同图 4;数据来源:俯冲环境(Wood and Virgo, 1989; Brandon and Draper, 1996; Bénard et al., 2018);深海环境(Bryndzia and Wood, 1990);造山带橄榄岩地体(Woodland et al., 1992; Woodland et al., 2006);大陆岩石圈地幔(Wood and Virgo, 1989; Canil et al., 1990; Ionov and Wood, 1992; Canil et al., 1994);克拉通(McCammon and Kopylova, 2004; Goncharov et al., 2012);华北克拉通(Zheng et al., 1998; Zheng et al., 2007; 陈曦和郑建平, 2009; 余淳梅, 2009; 周媛婷等, 2010)

不相容特性,部分熔融作用可降低残留地幔氧逸 度值,但矿物的晶体化学效应会抑制部分熔融过 程中氧逸度的降低(Woodland *et al.*, 1992; Canil and O'Neill, 1996). 狼山橄榄岩捕掳体样品中, 尖晶石的 Cr<sup>#</sup>与尖晶石 Fe<sup>3+</sup>/ $\Sigma$ Fe 值及  $fO_2$ 之间 均无明显相关性(图 6c),说明部分熔融可能不 是该地区岩石圈地幔氧逸度变化的主控因素.

研究区位于华北克拉通西北缘,古生代时期, 古亚洲洋南向俯冲于华北之下,势必会对华北北缘 岩石圈产生显著影响.由于俯冲碰撞后的伸展作用 和软流圈上涌,华北北缘巨厚难熔的岩石圈被侵蚀 和减薄、最终被饱满地幔置换(Wu et al., 2017; Dai et al., 2019).此外,俯冲板片脱水受热后部分熔融 可产生具亏损放射性同位素特点的富硅熔体,这种 熔体上升后会与地幔楔橄榄岩反应(Liu et al., 2010; Dai et al., 2019; Dai and Zheng, 2019; Dai et al., 2020).Dai et al.(2019)对狼山地区多个橄榄 岩包体进行单矿物主、微量分析后,证实狼山地区 的岩石圈经历了低熔岩比条件下的隐性交代作用 并且单斜辉石微量元素特征表明交代介质主要为 硅酸盐熔体.笔者样品中矿物的化学组成与岩石 类型与Dai et al.(2019)研究的样品无明显差别,除 18LS-02外,其余样品均未观察到交代矿物,推测 它们同样主要经历了硅酸盐熔体的隐性交代作用. 仅在18LS-02中出现少量角闪石,暗示局部地区存 在显性交代作用,然而它的氧逸度值(FMQ-0.8)比 其他狼山橄榄岩平均氧逸度值(FMQ-0.65)低.Li and Zhang(2002)报道了女山含角闪石橄榄岩比未 含角闪石橄榄岩更为还原,他们认为可能是由于 更深的软流圈中富含CH4的C-H-O流体交代导 致.杨清福等(2011)认为交代的样品与其他样品 的 fO<sub>2</sub>并无明显差别是由于交代介质来源于软流 圈,所以不对其同源的橄榄岩的 fO2产生明显改 变.综上,笔者认为研究区地幔橄榄岩氧逸度变 化可能与华北克拉通西北缘岩石圈地幔受到了 后期低氧逸度熔体的交代改造有关,而交代熔体 可能起源于氧逸度值相对较低的更深部地幔,局 部地区可能存在低氧逸度的C-H-O流体的交代.

第3期

#### 1227

## 5 结论

(1)根据电子探针分析获取矿物的Fe<sup>3+</sup>/∑ Fe比值与穆斯堡尔谱仪测定值有一定偏差. 不同温度计与氧逸度计受到矿物中Fe<sup>3+</sup>的影 响不同.电子探针数据可获取可靠的TBKN90 (℃)温度值,但当尖晶石Fe<sup>3+</sup>/∑Fe<0.15时会 降低氧逸度值估计的可靠性.

(2)使用中国地质大学(武汉)WSS-10 Mössbauer光谱仪可准确获取样品中的Fe<sup>3+</sup>/∑Fe比值. 通过穆谱测定矿物Fe<sup>3+</sup>/∑Fe值计算的华北克拉通 西北缘氧逸度值为FMQ-0.82至FMQ-0.39,相比于 其东部岩石圈地幔氧逸度值(FMQ-0.1至FMQ+ 0.35),华北克拉通西北缘岩石圈地幔稍显还原.

(3)华北西北部岩石圈地幔与全球克拉通 地幔相比,仍表现出较还原状态,而且橄榄岩 fO<sub>2</sub>和部分熔融没有明显相关性,而与交代作 用有关,推测交代熔体可能起源于氧逸度值相 对较低的更深部地幔.

致谢:谨以此文庆祝母校中国地质大学(武汉) 70周年华诞.同时感谢主编对稿件的处理,以及两 位审稿人的宝贵修改意见!

附表见本刊官网(http://www.earth-science.net/).

#### References

- 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. Contributions to Mineralogy and Petrology, 107(1): 27-40. https://doi. org/10.1007/BF00311183
- Bénard, A., Woodland, A. B., Arculus, R. J., et al., 2018. Variation in Sub-Arc Mantle Oxygen Fugacity during Partial Melting Recorded in Refractory Peridotite Xenoliths from the West Bismarck Arc. Chemical Geology, 486: 16-30. https://doi. org/10.1016/j. chemgeo.2018.03.004
- 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. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60 (10): 1739-1749. https://doi.org/10.1016/0016-7037 (96)00056-7
- Brey, G. P., Köhler, T., 1990. Geothermobarometry in Four - Phase Lherzolites II. New Thermobarometers,

and Practical Assessment of Existing Thermobarometers. Journal of Petrology, 31(6): 1353-1378. https:// doi.org/10.1093/petrology/31.6.1353

- Bryndzia, L. T., Wood, B. J., 1990. Oxygen Thermobarometry of Abyssal Spinel Peridotites: The Redox State and C-O-H Volatile Composition of the Earth's Sub-Oceanic Upper Mantle. American Journal of Science, 290(10): 1093-1116. https://doi.org/10.2475/ajs.290.10.1093
- Canil, D., O'neill, H. S. C., 1996. Distribution of Ferric Iron in Some Upper-Mantle Assemblages. Journal of Petrology, 37(3): 609-635. https://doi.org/10.1093/petrology/37.3.609
- Canil, D., O'Neill, H. S. C., Pearson, D. G., et al., 1994.
  Ferric Iron in Peridotites and Mantle Oxidation States.
  Earth and Planetary Science Letters, 123(1-3): 205-220. https://doi.org/10.1016/0012-821X(94)90268-2
- Canil, D., Virgo, D., Scarfe, C. M., 1990. Oxidation State of Mantle Xenoliths from British Columbia, Canada. Contributions to Mineralogy and Petrology, 104(4): 453-462. https://doi.org/10.1007/BF01575622
- Chen, X., Zheng, J. P., 2009. Mineral Chemistry of Peridotite Xenoliths in Yangyuan Cenozoic Basalts: Significance for Lithospheric Mantle Evolution Beneath the North China Craton. Earth Science, 34(1): 203-219 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Y. D., Pearson, N. J., O' Reilly, S. Y., et al., 1991. Applications of Olivine - Orthopyroxene - Spinel Oxygen Geobarometers to the Redox State of the Upper Mantle. Journal of Petrology, Special\_Volume(2): 291-306. https://doi. org/10.1093/petrology/Special\_Volume.2.291
- Chen, Y., Hu, Z. C., Jia, L. H., et al., 2021. Progress of Microbeam Analytical Technologies in the Past Decade (2011-2020)and Prospect. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 40(1):1-35 (in Chinese with English abstract).
- Christie, D. M., Carmichael, I. S. E., Langmuir, C. H., 1986. Oxidation States of Mid - Ocean Ridge Basalt Glasses. Earth and Planetary Science Letters, 79(3-4): 397-411. https://doi. org/10.1016/0012 - 821X(86) 90195-0
- Cottrell, E., Lanzirotti, A., Mysen, B., et al., 2018. A Mössbauer-Based XANES Calibration for Hydrous Basalt Glasses Reveals Radiation-Induced Oxidation of Fe. American Mineralogist, 103(4): 489-501. https://doi. org/10.2138/am-2018-6268
- Dai, H. K., Zheng, J. P., 2019. Mantle Xenoliths and Host Basalts Record the Paleo-Asian Oceanic Materials in the

Mantle Wedge Beneath Northwest North China Craton. Solid Earth Sciences, 4(4): 150–158. https://doi.org/ 10.1016/j.sesci.2019.09.001

- Dai, H. K., Zheng, J. P., Griffin, W. L., et al., 2020. Pyroxenite Xenoliths Record Complex Melt Impregnation in the Deep Lithosphere of the Northwestern North China Craton. Journal of Petrology, 62(2): egaa079. https:// doi.org/10.1093/petrology/egaa079
- Dai, H. K., Zheng, J. P., Xiong, Q., et al., 2019. Fertile Lithospheric Mantle Underlying Ancient Continental Crust Beneath the Northwestern North China Craton: Significant Effect from the Southward Subduction of the Paleo - Asian Ocean. GSA Bulletin, 131(1-2): 3-20. https://doi.org/10.1130/b31871.1
- Dai, L. D., Karato, S. I., 2014. Influence of Oxygen Fugacity on the Electrical Conductivity of Hydrous Olivine: Implications for the Mechanism of Conduction. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 232: 57-60. https:// doi.org/10.1016/j.pepi.2014.04.003
- Darby, B. J., Ritts, B. D., 2007. Mesozoic Structural Architecture of the Langshan, North-Central China: Intraplate Contraction, Extension, and Synorogenic Sedimentation. Journal of Structural Geology, 29: 2006–2016. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2007.06.011
- Dasgupta, R., Mallik, A., Tsuno, K., et al., 2013. Carbon-Dioxide-Rich Silicate Melt in the Earth's Upper Mantle. Nature, 493(7431): 211-215. https://doi.org/10.1038/ nature11731
- Davis, F. A., Cottrell, E., Birner, S. K., et al., 2017. Revisiting the Electron Microprobe Method of Spinel-Olivine-Orthopyroxene Oxybarometry Applied to Spinel Peridotitesk. American Mineralogist, 102(2): 421-435. https://doi.org/10.2138/am-2017-5823
- Dyar, M. D., Agresti, D. G., Schaefer, M. W., et al., 2006. Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 34: 83-125. https://doi. org/10.1146/annurev. earth.34.031405.125049
- Dyar, M. D., McGuire, A. V., Ziegler, R. D., 1989.Redox Equilibria and Crystal Chemistry of Coexisting Minerals from Spinel Lherzolite Mantle Xenoliths. American Mineralogist, 74(9-10): 969-980.
- Fang, T. H., Ma, H. W., 1998. Ferric Iron Contents of Mantle Xenolith Minerals by Mössbauer Spectroscopy and Its Implications to Calculated Temperature Pressure and Oxygen Fugacity. Geoscience, 12(2): 197-203 (in Chinese with English abstract).
- Feng, F., Xu, Z. Y., Dong, X. J., et al., 2021. Chronolo-

gy, Geochemistry and Hf Isotope of Granite Porphyry in Wenduermiao-Jining Area, Inner Mongolia and Its Geological Significance. Earth Science, 46(6): 1973-1992 (in Chinese with English abstract).

- Feng, J. Y., Xiao, W. J., Windley, B., et al., 2013. Field Geology, Geochronology and Geochemistry of Mafic -Ultramafic Rocks from Alxa, China: Implications for Late Permian Accretionary Tectonics in the Southern Altaids. Journal of Asian Earth Sciences, 78: 114-142. https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2013.01.020
- Frost, B. R., 1991. Introduction to Oxygen Fugacity and Its Petrologic Importance. In: Lindsley, D. H., ed., Volume 25: Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. Stony Brook, New York.
- Frost, D. J., McCammon, C. A., 2008. The Redox State of Earth's Mantle. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 36: 389-420. https://doi.org/10.1146/annurev.earth.36.031207.124322
- 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. American Journal of Science, 308(9): 957– 1039. https://doi.org/10.2475/09.2008.01
- Goncharov, A. G., Ionov, D. A., Doucet, L. S., et al., 2012. Thermal State, Oxygen Fugacity and C-O-H Fluid Speciation in Cratonic Lithospheric Mantle: New Data on Peridotite Xenoliths from the Udachnaya Kimberlite, Siberia. Earth and Planetary Science Letters, 357-358: 99-110. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.09.016
- Hao, X. L., Li, Y. L., 2013. <sup>57</sup>Fe Mössbauer Spectroscopy of Mineral Assemblages in Mantle Spinel Lherzolites from Cenozoic Alkali Basalt, Eastern China: Petrological Applications. Lithos, 156-159: 112-119. https:// doi.org/10.1016/j.lithos.2012.10.016
- Ionov, D. A., Wood, B. J., 1992. The Oxidation State of Subcontinental Mantle: Oxygen Thermobarometry of Mantle Xenoliths from Central Asia. Contributions to Mineralogy and Petrology, 111(2): 179-193. https:// doi.org/10.1007/BF00348950
- Kress, V. C., Carmichael, I. S. E., 1991. The Compressibility of Silicate Liquids Containing Fe2O3 and the Effect of Composition, Temperature, Oxygen Fugacity and Pressure on Their Redox States. Contributions to Mineralogy and Petrology, 108(1-2): 82-92. https://doi. org/10.1007/BF00307328
- Kumar, A., Singh, M. R., Sarma, P. R., et al., 1989. Optimised Thickness of Diffusive Mössbauer Absorbers. Journal of Physics D: Applied Physics, 22(3): 465 - 466.

https://doi.org/10.1088/0022-3727/22/3/015

- Li, J. P., Wang, J., 2002. Mantle Redox State Evolution in Eastern China and Its Implications. Acta Geologica Sinica - English Edition, 76(2): 238-248. https://doi.org/ 10.1111/j.1755-6724.2002.tb00089.x
- Li, J. P., Zhang, S., 2002. Redox State of Amphibole-Bearing Mantle Peridotite from Nüshan, Anhui Province in Eastern China and Its Implications. Science in China (Series D), 45(4): 348-357. https://doi.org/10.1360/ 02yd9036
- Li, S. K., Liu, X. L., Lu, Y. X., et al., 2022. Indication of Zircon Oxygen Fugacity to Different Mineralization Control Factors of Porphyry Deposits in Zhongdian Ore-Concentrated Area, Southern Yidun Arc. Earth Science, 47 (4):1435-1458 (in Chinese with English abstract).
- Li, X. L., Tao, R. B., Li, Q. Y., et al., 2019. Microprobe Analysis of Ferric Iron in Garnet: The Flank Method and Case Application. Acta Petrologica Sinica, 35(4): 1058-1070 (in Chinese with English abstract).
- Li, X. Y., Zhang, C., Behrens, H., et al., 2020. Calculating Biotite Formula from Electron Microprobe Analysis Data Using a Machine Learning Method Based on Principal Components Regression. Lithos, 356-357: 105371. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105371
- Li, Z., Ying, Y. P., 1996. Mössbauer Spectroscopy of Minerals. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Linnen, R. L., Pichavant, M., Holtz, F., et al., 1995. The Effect of fO2 on the Solubility, Diffusion, and Speciation of Tin in Haplogranitic Melt at 850 °C and 2 kbar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(8): 1579-1588. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00064-7
- Liu, C. Q., Li, H. P., Huang, Z. L., et al., 2001. A Review of Studies on Oxygen Fugacity of the Earth Mantle. Earth Science Frontiers, 8(3): 73-82 (in Chinese with English abstract).
- Liu, J. L., Li, H. B., Wang, J., et al., 2021. Characteristics of Oxygen Fugacity of Mantle Peridotites in the Northern Xing' an-Mongolia Orogenic Belt. Acta Petrologica Sinica, 37(7): 2073-2085 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y. S., Gao, S., Hu, Z. C., et al., 2010. Continental and Oceanic Crust Recycling-Induced Melt-Peridotite Interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb Dating, Hf Isotopes and Trace Elements in Zircons from Mantle Xenoliths. Journal of Petrology, 51(1-2): 537-571. https://doi.org/10.1093/petrology/egp082
- Luth, R. W., Canil, D., 1993. Ferric Iron in Mantle-Derived Pyroxenes and a New Oxybarometer for the Mantle.

Contributions to Mineralogy and Petrology, 113(2): 236-248. https://doi.org/10.1007/BF00283231

- Mattioli, G. S., Wood, B. J., 1988. Magnetite Activities across the MgAl2O4-Fe3O4 Spinel Join, with Application to Thermobarometric Estimates of Upper Mantle Oxygen Fugacity. Contributions to Mineralogy and Petrology, 98(2): 148-162. https://doi. org/10.1007/ BF00402108
- McCammon, C., Kopylova, M. G., 2004. A Redox Profile of the Slave Mantle and Oxygen Fugacity Control in the Cratonic Mantle. Contributions to Mineralogy and Petrology, 148(1): 55-68. https://doi. org/10.1007/ s00410-004-0583-1
- McGuire, A. V., Dyar, M. D., Nielson, J. E., 1991. Metasomatic Oxidation of Upper Mantle Periodotite. Contributions to Mineralogy and Petrology, 109(2): 252-264. https://doi.org/10.1007/BF00306483
- McGuire, A. V., Dyar, M. D., Ward, K. A., 1989. Neglected Fe3+/Fe2+ Ratios: A Study of Fe3+ Content of Megacrysts from Alkali Basalts. Geology, 17(8): 687. https://doi. org/10.1130/0091 - 7613(1989)0170687: nffras>2.3.co;2
- Nell, J., Wood, B. J., 1991. High-Temperature Electrical Measurements and Thermodynamic Properties of Fe3O4-FeCr2O4-MgCr2O4-FeAl2O4 Spinels. American Mineralogist, 76(3-4): 405-426.
- Nikitina, L. P., Goncharov, A. G., Saltykova, A. K., et al., 2010. The Redox State of the Continental Lithospheric Mantle of the Baikal - Mongolia Region. Geochemistry International, 48(1): 15-40. https://doi.org/ 10.1134/s0016702910010027
- O' Neill, H. S. C., 1987. The Quartz-Fayalite Iron and Quartz-Fayalite- Magnetite Equilibria and the Free Energies of Formation of Fayalite (Fe2SiO4) and Magnetite (Fe3O4). American Mineralogist, 72: 67-75.
- Quintiliani, M., 2006. Fe2+ and Fe3+ Quantification by Different Approaches and fO2 Estimation for Albanian Cr - Spinels. American Mineralogist, 91(5-6): 907-916. https://doi.org/10.2138/am.2006.2000
- Sack, R. O., Carmichael, I. S. E., Rivers, M., et al., 1981. Ferric-Ferrous Equilibria in Natural Silicate Liquids at 1 Bar. Contributions to Mineralogy and Petrology, 75(4): 369-376. https://doi.org/10.1007/BF00374720
- Sobolev, V. N., McCammon, C. A., Taylor, L. A., et al., 1999. Precise Mössbauer Milliprobe Determination of Ferric Iron in Rock - Forming Minerals and Limitations of Electron Microprobe Analysis. American Mineralogist, 84 (1-2): 78-85. https://doi.org/10.2138/am-1999-1-208

- 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. Nature, 493 (7430): 84-88. https://doi.org/10.1038/nature11679
- Sun, W. D., Wang, J. T., Zhang, L. P., et al., 2017. The Formation of Porphyry Copper Deposits. Acta Geochimica, 36(1): 9-15. https://doi.org/10.1007/ s11631-016-0132-4
- Tao, R. B., Zhang, L. F., Liu, X., 2015. Oxygen Fugacity of Earth's Mantle and Deep Carbon Cycle in the Subduction Zone. Acta Petrologica Sinica, 31(7): 1879-1890 (in Chinese with English abstract).
- Wanamaker, B. J., Duba, A. G., 1992. The Thermoelectric Power (Seebeck Coefficient) of San Carlos Olivine as a Function of Oxygen Fugacity and Silica Activity. Transactions-American Geophysical Union, 73:66.
- Wang, J., Hattori, K. H., Kilian, R., et al., 2007. Metasomatism of Sub-Arc Mantle Peridotites below Southernmost South America: Reduction of fO2 by Slab-Melt. Contributions to Mineralogy and Petrology, 153(5): 607-624. https://doi.org/10.1007/s00410-006-0166-4
- Wang, J., Hattori, K. H., Li, J. P., et al., 2008. Oxidation State of Paleozoic Subcontinental Lithospheric Mantle below the Pali Aike Volcanic Field in Southernmost Patagonia. Lithos, 105(1-2): 98-110. https://doi.org/ 10.1016/j.lithos.2008.02.009
- Wang, J., Hattori, K., Xie, Z. P., 2013. Oxidation State of Lithospheric Mantle along the Northeastern Margin of the North China Craton: Implications for Geodynamic Processes. International Geology Review, 55(11): 1418-1444. https://doi.org/10.1080/00206814.2013.780722
- Wang, J., Hattori, K., Xu, W. L., et al., 2012. Origin of Ultramafic Xenoliths in High-Mg Diorites from East-Central China Based on Their Oxidation State and Abundance of Platinum Group Elements. International Geology Review, 54(10): 1203-1218. https://doi. org/ 10.1080/00206814.2011.628206
- Wells, P. R. A., 1977. Pyroxene Thermometry in Simple and Complex Systems. Contributions to Mineralogy and Petrology, 62(2): 129-139. https://doi.org/10.1007/ BF00372872
- Wood, B. J., Bryndzia, L. T., Johnson, K. E., 1990. Mantle Oxidation State and Its Relationship to Tectonic Environment and Fluid Speciation. Science, 248(4953): 337-345. https://doi.org/10.1126/science.248.4953.337
- Wood, B. J., Virgo, D., 1989. Upper Mantle Oxidation State: Ferric Iron Contents of Iherzolite Spinels by 57Fe Mössbauer Spectroscopy and Resultant Oxygen Fugaci-

ties. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53(6): 1277-1291. https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90062-8

- Woodland, A. B., Kornprobst, J., Tabit, A., 2006. Ferric Iron in Orogenic Lherzolite Massifs and Controls of Oxygen Fugacity in the Upper Mantle. Lithos, 89(1-2): 222-241. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2005.12.014
- Woodland, A. B., Kornprobst, J., Wood, B. J., 1992. Oxygen Thermobarometry of Orogenic Lherzolite Massifs. Journal of Petrology, 33(1): 203-230. https://doi.org/ 10.1093/petrology/33.1.203
- Woodland, A. B., Peltonen, P., 1998. Ferric/Ferrous Iron Contents of Garnet and Clinopyroxene and Calculated Oxygen Fugacities of Peridotite Xenoliths from the Eastern Finland Kimberlite Province. International Kimberlite Conference, Cape Town.
- Wu, D., Liu, Y. S., Chen, C. F., et al., 2017. In-Situ Trace Element and Sr Isotopic Compositions of Mantle Xenoliths Constrain Two-Stage Metasomatism Beneath the Northern North China Craton. Lithos, 288–289: 338–351. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2017.07.018
- Xiao, W. J., Windley, B. F., Sun, S., et al., 2015. A Tale of Amalgamation of Three Permo-Triassic Collage Systems in Central Asia: Oroclines, Sutures, and Terminal Accretion. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 43: 477-507. https://doi.org/10.1146/annurevearth-060614-105254
- Yang, Q. F., Wang, J., Hattori, K. H., et al., 2011. Redox State of the Lithospheric Mantle Beneath Huinan-Jingyu Area, Southern Jilin Province, China. Acta Petrologica Sinica, 27(6):1797-1809 (in Chinese with English abstract).
- Ye, C. Y., Ying, J. F., Tang, Y. J., et al., 2021. Oxygen Fugacity Evolution of the Mantle Lithosphere Beneath the North China Craton. International Geology Review, 1-16. https://doi.org/10.1080/00206814.2021.2015630
- Yu, C. M., 2009. Ages of Peridotitic Xenoliths from the Central and Eastern Areas of North China Craton and Mantle Heterogeneity (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Zhang, B. F., 1991. Mössbauer Spectroscopy. Tianjin University Publishing House, Tianjin (in Chinese).
- Zhang, C., Almeev, R. R., Hughes, E. C., et al., 2018. Electron Microprobe Technique for the Determination of Iron Oxidation State in Silicate Glasses. American Mineralogist, 103(9): 1445-1454. https://doi.org/10.2138/ am-2018-6437
- Zhang, F. L., Yi, F., Chen, Y. L., et al., 1997. Determination of the Optimum Thickness of an Absorber in Moss-

bauer Spectroscopy. Journal of Wuhan University (Natural Science Edition), 43(3): 348-352 (in Chinese with English abstract).

- Zheng, J. P., Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y., et al., 2007. Mechanism and Timing of Lithospheric Modification and Replacement Beneath the Eastern North China Craton: Peridotitic Xenoliths from the 100 Ma Fuxin Basalts and a Regional Synthesis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(21): 5203-5225. https://doi.org/10.1016/j. gca.2007.07.028
- Zheng, J. P., Griffin, W. L., O'Reilly, S. Y., et al., 2005. Late Mesozoic-Eocene Mantle Replacement Beneath the Eastern North China Craton: Evidence from the Paleozoic and Cenozoic Peridotite Xenoliths. International Geology Review, 47(5): 457–472. https://doi.org/10.2747/ 0020-6814.47.5.457
- Zheng, J. P., O'reilly, S. Y., Griffin, W. L., et al., 1998. Nature and Evolution of Cenozoic Lithospheric Mantle Beneath Shandong Peninsula, Sino-Korean Craton, Eastern China. International Geology Review, 40(6): 471– 499. https://doi.org/10.1080/00206819809465220
- Zheng, J. P., O' Reilly, S. Y., Griffin, W. L., et al., 2001. Relict Refractory Mantle Beneath the Eastern North China Block: Significance for Lithosphere Evolution. Lithos, 57(1): 43-66. https://doi.org/10.1016/ S0024-4937(00)00073-6
- Zhou, Y. T., Zheng, J. P., Yu, C. M., et al., 2010. Peridotite Xenoliths in Jining Cenozoic Basalts: Mineral-Chemistry and Significance for Lithospheric Mantle Evolution Beneath the North China Craton. Acta Perologica et Mineralogica, 29(3): 243-257 (in Chinese with English abstract).

#### 附中文参考文献

陈曦,郑建平,2009.河北阳原新生代玄武岩中橄榄岩捕虏 体矿物化学:华北岩石圈地幔演化.地球科学,34(1): 203 - 219.

- 陈意,胡兆初,贾丽辉,等,2021.微束分析测试技术十年 (2011-2020)进展与展望.矿物岩石地球化学通报,40 (1):1-35.
- 方同辉,马鸿文,1998.辽宁宽甸地幔矿物三价铁的穆斯堡 尔谱测定及意义.现代地质,12(2):197-203.
- 冯帆,徐仲元,董晓杰,等,2021.内蒙古温都尔庙-集宁地 区花岗斑岩年代学、地球化学、Hf同位素特征及其地质 意义.地球科学,46(6):1973-1992.
- 李守奎,刘学龙,卢映祥,等,2022.锆石氧逸度对义敦岛弧 南段中甸矿集区斑岩型矿床差异性成矿控制因素的指 示.地球科学,47(4):1435-1458.
- 李小犁,陶仁彪,李清云,等,2019. 石榴子石 Fe<sup>3+</sup>含量电子 探针原位分析: Flank Method 方法的实例应用. 岩石学 报,35(4):1058-1070.
- 李哲, 应育浦, 1996. 矿物穆斯堡尔谱学. 北京: 科学出版社.
- 刘丛强,李和平,黄智龙,等,2001.地幔氧逸度的研究进 展.地学前缘,8(3):73-82.
- 刘金霖, 李怀滨, 王建, 等, 2021. 兴蒙造山带北部岩石圈地 幔橄榄岩氧逸度特征研究. 岩石学报, 37(7): 2073-2085.
- 陶仁彪,张立飞,刘曦,2015.地幔氧逸度与俯冲带深部碳 循环.岩石学报,31(7):1879-1890.
- 杨清福, 王建, Hattori, K. H., 等, 2011. 吉林南部辉南-靖 宇地区岩石圈地幔氧化-还原状态及研究意义. 岩石学 报, 27(6): 1797-1809.
- 余淳梅,2009.华北克拉通中东部典型地区橄榄岩捕虏体年 龄及地幔不均一性(博士学位论文).武汉:中国地质 大学.
- 张宝峰, 1991. 穆斯堡尔谱学. 天津: 天津大学出版社,
- 张富良,易凡,陈义龙,等,1997.穆斯堡尔谱学中样品最佳 厚度的确定.武汉大学学报(自然科学版),43(3): 348-352.
- 周媛婷,郑建平,余淳梅,等,2010.内蒙古集宁新生代玄武 岩中橄榄岩包体矿物化学特征及其地幔演化意义.岩 石矿物学杂志,29(3):243-257.