

岩浆过程对玄武岩铁氧化状态和氧逸度的影响： 以雷琼地区晚新生代玄武岩为例

韩江伟^{1,2}, 熊小林^{1*}, 朱照宇¹, 王 强¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东广州 510640

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 使用幔源岩浆的铁氧化状态估算岩浆 f_{O_2} 是获得地幔氧逸度及岩浆过程对氧逸度影响的有效途径. 使用湿化学法对雷琼地区晚新生代玄武岩的主量元素成分进行了分析, 并结合一些前人的工作, 发现雷琼地区玄武岩的 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比值可分为两组: 一组比值为 0.20~0.35, 称之为正常样品; 另一组比值为 0.45~0.66, 称之为异常样品. 采用氧逸度与 Fe_2O_3/FeO 之间关系的经验公式对这些玄武岩岩浆的氧逸度进行了估算, 正常样品的氧逸度为 $FMQ+1.1\sim FMQ+2.4$, 略高于前人由地幔捕虏体获得的本区地幔氧逸度 ($FMQ-0.943\sim FMQ+1.235$), 这种差异可能是由于计算方法引起的; 而异常样品形成时的氧逸度范围为 $FMQ+3.3\sim FMQ+4.8$, 比地幔源区氧逸度高出 2.0 log 单位以上, 不能用计算方法的差异来解释. 通过岩浆过程对 f_{O_2} 影响的讨论, 认为分离结晶、岩浆脱气以及熔体上升过程中与岩浆通道物质之间的氧交换都不能解释异常样品的高 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比值和氧逸度. 许多异常样品采自近火山口, 岩浆冷却速度可以引起 f_{O_2} 的重要变化, 因为缓慢淬火过程中离子的局部结构调整可以使 Fe^{2+} 氧化为更小的 Fe^{3+} . 由此可知, 缓慢冷却会使喷出地表的岩浆铁的氧化状态明显提高, 所以使用玄武质熔岩估计其源区氧化状态时, 应选择远离火山口的熔岩.

关键词: 岩浆过程; 玄武岩; 铁氧化状态; 氧逸度; 雷琼地区.

中图分类号: P588.2

文章编号: 1000-2383(2009)01-0127-10

收稿日期: 2008-10-11

Effect of Magmatic Processes on Fe Oxidation State and of Basaltic Melts: A Case Study for Late Cenozoic Basalts from the Leiqiong Area, South China

HAN Jiang-wei^{1,2}, XIONG Xiao-lin^{1*}, ZHU Zhao-yu¹, WANG Qiang¹

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The major element composition of late Cenozoic basalts from Leiqiong area, South China is analyzed by wet chemical method. Coupled with some previous data, $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios of these basalts can be divided into two groups, 0.20–0.35 (named as normal samples) and 0.45–0.66 (named as abnormal samples). The oxygen fugacity in the basalt formation is calculated by the empirical equation which linked f_{O_2} to Fe_2O_3/FeO . The relative f_{O_2} of normal samples are about $FMQ+1.1$ to $FMQ+2.4$, slight higher than that of the mantle xenoliths found by previous researchers ($FMQ-0.943$ to $FMQ+1.235$). The difference may be attributed to the calculation methods, but the relative f_{O_2} of abnormal samples are around $FMQ+3.3$ to $FMQ+4.8$, 2log units higher than that of their source region, and that difference can not be explained in the same way as above. Through discussing the effect of magmatic processes on f_{O_2} , it indicates fractional crystallization, degassing and oxygen exchange between ascending melts and crust material and lithospheric material can not result in so large f_{O_2} and high $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratio in abnormal samples. Many abnormal samples collected from craters and the vicinity of craters are always related to unusual high $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios. Thus we believe that the local structure resetting in lavas due to slowly cooling rate, which will oxidize Fe^{2+} to a smaller Fe^{3+} ion for size consideration during the densification process, has led to elevated $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios of the basaltic melts. One important conclusion is: to estimate the intrinsic f_{O_2} of the source region from which the basalts derived

by Fe oxidation state of these basalts, sampling should be cautious and samples far away from the craters should be selected.

Key words: magmatic process; basalts; Fe oxidation state; oxygen fugacity; Leiqiong area.

0 引言

氧逸度作为一个重要的强度变量,除了直接控制岩浆结晶序列、晶体成分和岩石成因(Carmichael and Ghiorso, 1986)外,与温度、压力、熔体成分一起,还控制着与矿物和熔体共存的流体成分(Mattiolli and Wood, 1986; 刘丛强等, 2001). 由于岩浆流体与成矿作用关系密切,因而氧逸度和成矿作用也有着密切的关系(熊小林等, 2005). 由于铁元素是地幔中最丰富的变价元素,因而其在幔源岩浆中的氧化状态被认为反映了上地幔源区的氧逸度(Carmichael, 1991; Herd, 2008),但是岩浆过程对熔岩形成时铁的氧化状态也有重要的影响(Ballhaus, 1993).

使用地幔捕虏体和幔源岩浆的铁氧化状态估计地幔 f_{O_2} , 是获得地幔氧逸度的两种有效途径. 但是由于地幔捕虏体样品十分稀少,而玄武岩是出露在地表最丰富的幔源样品,因此基于实验建立的玄武岩玻璃的 Fe_2O_3/FeO (摩尔比)和成分、 f_{O_2} 、温度 (T) 之间的经验关系式(Sack *et al.*, 1980; Kilinc *et al.*, 1983; Kress and Carmichael, 1991),被广泛用来估计地幔的氧逸度. 最近, Bézo and Humler (2005)对全球大洋中脊玄武岩(MORB)玻璃的成分重新进行了分析,得到这些玄武岩玻璃的 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比值为 $0.12 \pm 0.02 (1\sigma, N=104)$,这也与普遍接受的玄武岩 Fe_2O_3/FeO 比的平均值(0.20, Middlemost, 1989)基本一致,此外他们用 Kress and Carmichael(1991)的经验公式对其中 100 个样品形成时的氧逸度进行了估计,结果为 $FMQ - 0.41 (\pm 0.43) (1\sigma)$,这也与目前普遍接受由橄榄石-斜方辉石-尖晶石氧逸度计获得的上地幔氧逸度范围 $FMQ \pm 1.5$ (Bryndzia *et al.*, 1989)总体一致. 然而笔者在雷琼地区晚新生代玄武岩中发现许多近火山口的新鲜样品,其 $Fe^{3+}/\Sigma Fe > 0.45$ (这里笔者称之为异常样品),用 Fe_2O_3/FeO 比值(摩尔比)和 f_{O_2} 之间的经验公式得到这些玄武岩形成时的氧逸度大于该区其他玄武岩($Fe^{3+}/\Sigma Fe < 0.35$, 称之为正常样品),也远大于 MORB 玻璃的 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比值和对地幔氧逸度的估计. 在精确测定主量元素(包括 FeO 和 Fe_2O_3 含量)和微量元素组成的基础上,本文对

雷琼地区的异常玄武岩样品和正常玄武岩样品形成时的氧逸度进行了计算,并将结果与该区碱性玄武岩携带的地幔橄榄岩捕虏体得到的地幔源区氧逸度(Li and Wang, 2002)做比较,以探讨雷琼地区玄武岩铁的氧化状态是否反映其地幔源区的氧逸度,以及岩浆过程对熔体氧逸度的影响,进而解释这些异常玄武岩样品高 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比的形成机制.

1 样品和分析方法

雷琼地区指雷州半岛的南部和海南岛的北部,该区广泛分布了晚新生代玄武岩(图 1). K-Ar 年代学(葛同明等, 1989; 朱炳泉和王惠芳, 1989; 孙嘉诗, 1991; Ho *et al.*, 2000)和 Ar-Ar 年代学(Ho *et al.*, 2000)研究表明该区玄武岩的喷发年龄从最老的 28 Ma(孙嘉诗, 1991)到最年轻的 < 0.1 Ma(Ho *et al.*, 2000),大多数小于 15 Ma,属南海停止扩张之后区域响应的一部分(Flower *et al.*, 1992). 该区火山以中心式或裂缝式喷发,沿区内主要的断裂排列. 按其化学成分,该区的玄武岩主要包括石英拉斑玄武岩、碱性橄榄玄武岩和橄榄拉斑玄武岩. 该区玄武岩的微量元素和同位素地球化学具有 OIB 特征(朱炳泉和王惠芬, 1989; Tu *et al.*, 1991; Flower *et al.*, 1992; Ho *et al.*, 2000; 樊祺诚等, 2004),被认为是亏损地幔单元(CIR MORB)和富集地幔 2(EM2)混合的结果. 本文新采集的样品包括雷州半岛和海南岛北部的天然和人工露头,还有部分钻孔样品来自雷州半岛南部. 文献(Flower *et al.*, 1992; 樊祺诚等, 2004)中的样品主要来自琼北.

对于新采集的样品,挑选新鲜的样品,切去其氧化表皮,做岩石切片,在偏光显微镜下对样品的结构、矿物组成及蚀变情况进行观察,然后挑选新鲜的样品进行主量和微量元素分析. 将要进行化学分析的样品磨成 200 目左右的粉末,然后用常规的化学湿法对其主量元素组成进行了分析. 全铁含量 TFe_2O_3 使用分光光度计测定,精度好于 0.3%; FeO 含量用滴定法测定,误差小于 0.5%. 微量元素采用 $HNO_3 + HF + HClO_4$ 在 Teflon 溶样器中,加钢套 190 °C 加热 48 h 溶解,分析测试在中国科学院广州地球化学研究所 PE Elan 6000 型 ICP-MS 上

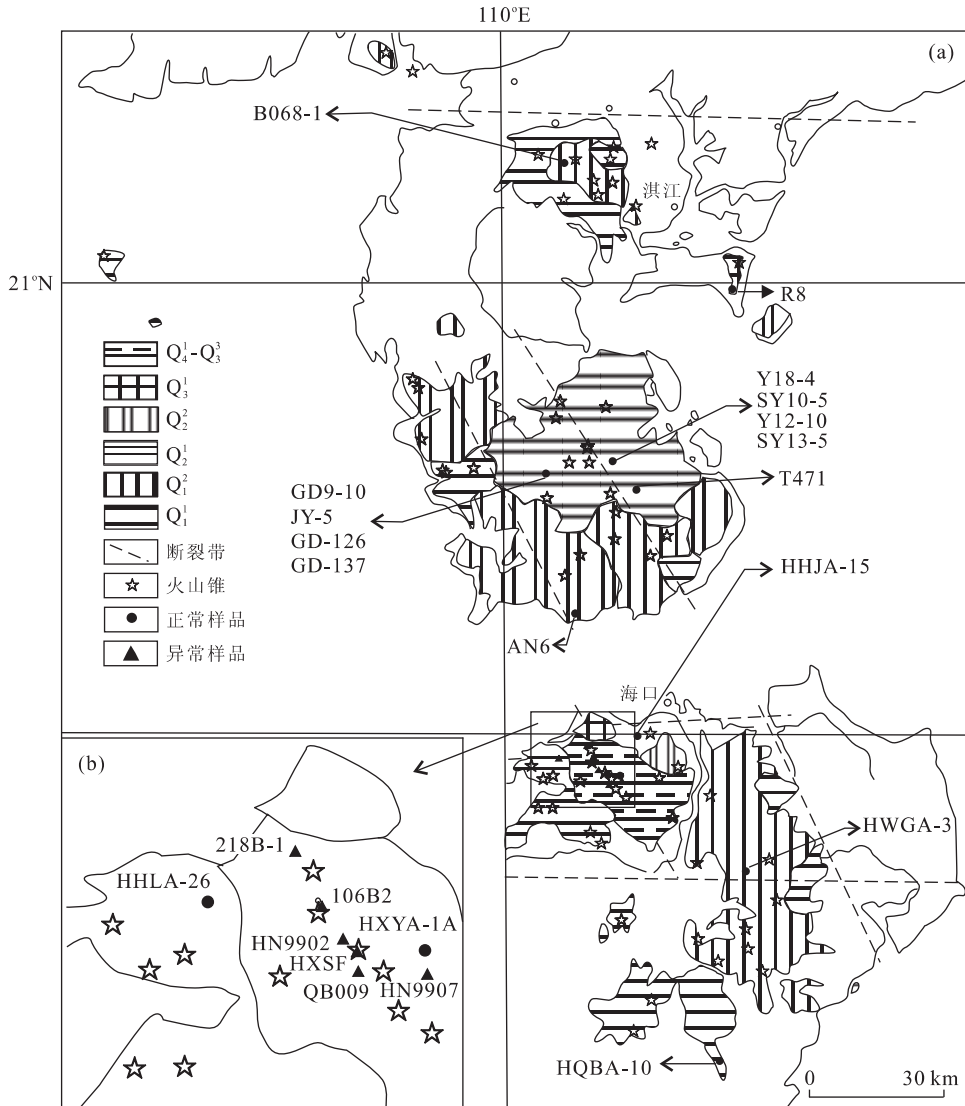


图 1 雷琼新生代火山分布图(a)(据黄镇国和蔡福祥,1994)和异常样品与火山锥的相对位置(b)

Fig. 1 Sketch map showing distribution of Cenozoic volcanic rocks in Leiqiong area (a) and distribution of the unusual samples and volcanic craters (b)

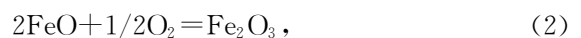
完成,分析流程参考刘颖等(1996). 稀土元素和高场强元素精度好于 5%, 所有微量元素的标准差(RSD)小于 10%. 主量元素组成和微量元素(这里仅列出了 Ni)分析结果如表 1. 来自 Flower *et al.* (1992)的异常样品,主量元素成分和部分微量元素用 X-射线荧光光谱(XRF)测得,另一部分微量元素使用中子活化法(INAA)测定,FeO 含量通过湿化学法获得. 而引用的樊祺诚等(2004)样品,主量元素含量使用 X-射线荧光光谱(XRF)分析,微量元素浓度采用和新样品相同的方法在中国科学院广州地球化学研究所完成测定,其 FeO 含量也用湿化学法测定.

2 氧逸度计算

目前对上地幔氧逸度的估计更多地使用变价元素铁在玄武岩浆中的氧化还原反应:



或



平衡时的热力学参数将玄武岩的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ 与 f_{O_2} 联系起来. 早期的工作(Kennedy, 1948; Fudali, 1965)根据反应(1)的化学计量系数及热力学方程,得到了一个氧逸度和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ (摩尔比)的简单关系式,即:

$$\ln(X_{\text{FeO}_{1.5}}^{\text{liq}}/X_{\text{FeO}}^{\text{liq}}) = 0.25\ln f_{\text{O}_2} + \ln K. \quad (3)$$

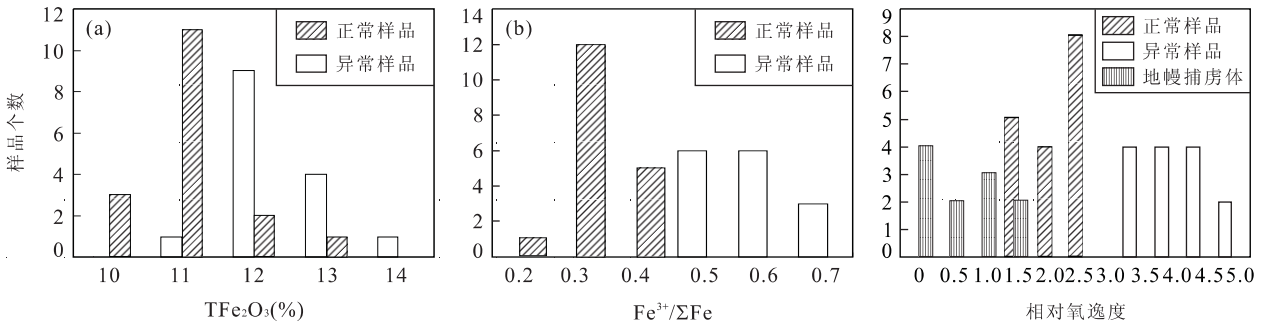


图 2 雷琼地区新生代玄武岩全铁含量 TFe_2O_3 (%) 的分布(a),雷琼新生代玄武岩 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 摩尔比的分布(b)以及雷琼地区玄武岩形成时的相对氧逸度和地幔捕虏体估计(Li and Wang,2002)的地幔源区相对氧逸度的分布(c)

Fig. 2 Distribution of TFe_2O_3 content (a), $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio (b) and ΔFMQ of Leiqiong basalts and the oxygen fugacity (c) of mantle source region beneath Leiqiong area

但是 Fudali(1965)发现 1 200 °C 时, $\ln(X_{\text{FeO}_{1.5}}/X_{\text{FeO}})$ vs $\ln f_{\text{O}_2}$ 的斜率不等于反应(2)中 O_2 的化学计量系数 0.25. 在前人研究的基础上,基于反应(2),Sack *et al.* (1980)根据他们的实验结果,建立了第一个真正意义上可以用于计算玄武岩形成时氧逸度的公式,即:

$$\ln(X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}/X_{\text{FeO}}^{\text{liq}}) = a \ln f_{\text{O}_2} + \frac{b}{T} + c + \sum_i d_i X_i \quad (4)$$

式(4)中, $(X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}/X_{\text{FeO}}^{\text{liq}})$ 为硅酸盐玻璃中 Fe_2O_3 成分和 FeO 成分的摩尔比, X_i 为主量元素成分的摩尔分数, a 、 b 、 c 和 d_i 由实验结果回归获得的常数. Kilinc *et al.* (1983) 扩大了 Sack *et al.* (1981) 的实验温度范围,对得到的 46 个实验玻璃产物进行了分析,并结合 Sack *et al.* (1981) 的实验结果,对经验方程(4)中的系数进行了修正. 此后,又有多个版本的经验公式出现,他们大多建立在方程(4)的基础上,只是添加了一些对氧逸度产生影响的项目,如 Kress and Carmichael(1991)的公式加入了压力的修正项; Borisov and Shapkin(1990)对公式(4)中的 b 项引入成分的修正等. 但是,由于后来的这些修订使这些方程的应用复杂化,因而它们都没有得到推广. 目前只有 Sack *et al.* (1980) 和 Kilinc *et al.* (1983) 的经验公式以及 Kress and Carmichael (1991) 公式的简化版本仍然在广泛使用. 与 Sack *et al.* (1981) 经验公式相比, Kilinc *et al.* (1983) 的经验公式建立在更多的数据基础上,而且去掉了一些不影响氧逸度计算的成分; Kress and Carmichael (1991) 的公式相对于 Kilinc *et al.* (1983) 的公式,尽管加入压力校正项,但是他们同时也指出压力对相对氧逸度 ΔFMQ 的影响非常小(1 GPa 的压力对相

对氧逸度的影响只有 0.17 log 单位), 所以一个大气的压力校正对氧逸度的计算结果的影响基本可以忽略. 因此,在这 3 个经验公式中,又以 Kilinc *et al.* (1983) 的经验公式使用最广泛.

本文采用 Kilinc *et al.* (1983) 的经验公式(和公式(4)表达一样,其中: $a=0.2185$, $b=12670$, $c=-7.54$, $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}=-2.24$, $d_{\text{FeO}}=1.55$, $d_{\text{CaO}}=2.96$, $d_{\text{Na}_2\text{O}}=8.42$, $d_{\text{K}_2\text{O}}=9.59$), 对雷琼地区玄武岩形成时的氧逸度进行计算. 因为不含晶体的玄武岩玻璃非常少见,所以通常用含斑晶很少的熔岩成分近似地代表岩浆熔体的成分(Rhodes and Vollinger, 2005). 本文选取斑晶含量小于 20% (Carmichael and Ghiorso, 1986) 样品进行计算. 计算时公式中的温度取 1 200 °C 基于 3 个理由: (1) 普遍接受的玄武岩岩浆温度介于 1 000 ~ 1 300 °C 之间; (2) 1 大气压, 温度 1 200 °C, $\log f_{\text{O}_2} = 9.3$ 对应的相对氧逸度为 FMQ-1(Herd, 2008), 便于将计算结果标准化到 1 200 °C 时 FMQ(fayalite-magnetite-quartz) 氧缓冲剂的氧逸度; (3) 相对氧逸度是一个不随温度变化的量. 计算的 f_{O_2} 误差为 0.5 log 单位, 结果标准化到 1 200 °C 时的 FMQ 氧缓冲剂, 列于表 1.

3 结果

从表 1 和图 2 可以看出, 根据 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 的比值, 雷琼地区的玄武岩可以分为两组: 一组 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} < 0.35$, 称之为正常样品, 其 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比值范围为 0.20~0.35; 另一组 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} > 0.45$, 称之为异常样品, $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比值范围为 0.45~0.66 (图 2a). 两组样品对应 TFe_2O_3 范围分别为 9.28%~12.07% 和 10.86%~13.1% (图 2b), 总体

上,两组样品的全铁含量(TFe_2O_3)一致.根据方程(4)计算结果,得到正常样品形成时的相对氧逸度(ΔFMQ)范围为 $FMQ+1.1 \sim FMQ+2.4$,而异常样品为 $FMQ+3.3 \sim FMQ+4.8$,两者都高于 Li and Wang(2002)对该区地幔捕虏体估计的地幔源区氧逸度范围($FMQ-0.943 \sim FMQ+1.235$)(图 2c).异常样品比地幔捕虏体样品获得的氧逸度至少高 2.5 log 单位.

4 讨论

与地幔捕虏体估计的地幔源区氧逸度($FMQ-0.943 \sim FMQ+1.235$, Li and Wang, 2002)相比,正常玄武岩样品形成时的相对氧逸度略高于其地幔源区,这可能是由于两种计算氧逸度方法的系统差异引起的,所以正常样品铁的氧化状态可以近似地认为反映了其地幔源区的氧逸度.本文所采用的样品均没有明显的蚀变,说明异常玄武岩的高 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比不是由于后期在大气中的风化过程产生的. ^{57}Fe 穆斯堡尔光谱法和湿化学法测定玄武岩中 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比值的比较结果表明两种分析方法同样可靠(Mysen *et al.*, 1985; Dyar *et al.*, 1987).来自风炉岭火山口的样品 HXS^{F1} 和 HXS^{F2},见表 1),进一步说明湿化学法测定 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比值的可靠性,同时也表明异常样品的高 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比及对应的高 ΔFMQ 不是由于分析方法导致的.在使用 Kilinc *et al.* (1983)经验公式计算 f_{O_2} 时,0.2%的 FeO 误差使产生 0.5 log 单位的 f_{O_2} 误差.由于笔者测定的 FeO 的误差为 0.38%,大于计算公式中使用 FeO 的误差范

围,所以笔者计算的氧逸度误差应高于该计算方法本身的误差,得到的氧逸度误差约为 1 log 单位左右.即使扣除了这一误差,异常玄武岩的相对氧逸度仍然大大高于由地幔捕虏体获得的地幔源区氧逸度的范围,因此异常样品形成时的相对氧逸度高于地幔源区也不是计算方法导致的.不同程度(5%~30%)地幔部分熔融产生的全球 MORB 的 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 和 ΔFMQ 几乎接近常数,说明熔融程度和熔体氧逸度之间没有相关性(Bézo and Humler, 2005).岩石圈地幔氧逸度分布不均一性似乎可以解释不同地区、不同喷发期玄武岩形成时氧逸度的差异,然而本区玄武岩很小的 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 同位素变化范围(Tu *et al.*, 1991)说明其地幔源区组成相对比较均一;特别是同一地区同一期火山熔岩 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 和 ΔFMQ 表现出较大的差异(图 1b),地幔不均一性无法解释这种现象.岩浆过程,即分离结晶、脱气、熔体与岩浆通道之间的氧交换以及岩浆淬火是影响玄武岩浆铁氧化态变化的重要因素,分别讨论如下.

4.1 分离结晶

岩浆上升过程中将发生冷却和分离结晶.早期结晶的矿物主要是含 Fe^{2+} 橄榄石和正辉石,这些矿物的分离结晶将导致残余熔体的 Fe^{2+} 降低, $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比值升高.在分离结晶过程中,由于 Ni 和 Mg 对于橄榄石和正辉石为相容元素,所以橄榄石和正辉石的分离结晶也将同时减少残余熔体中的 Ni 和 Mg 成分,经历这种分离结晶的残余熔体, Ni 和 MgO 成分将与 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 表现为负相关关系.然而,如表 1 和图 3 所示,本文的玄武岩样品,无论是全部样品还是同一岩浆系列的样品(如永兴和石山

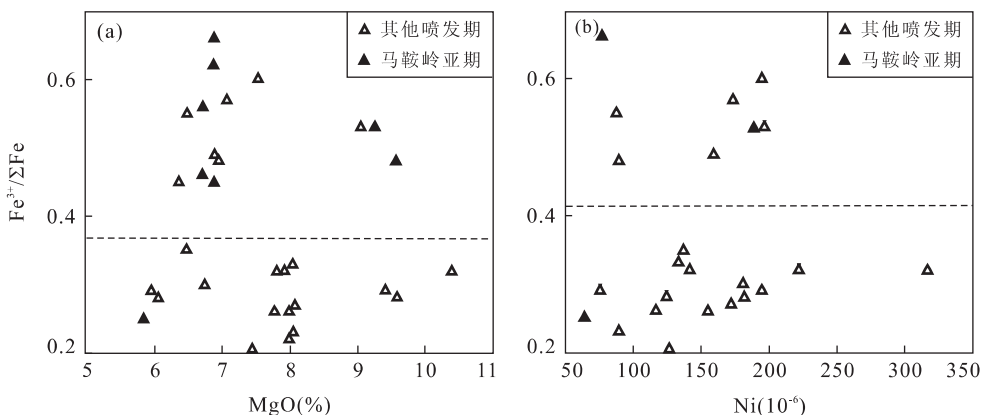


图 3 雷琼地区新生代玄武岩 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (a)与 MgO 含量(%)和 Ni 含量相关图(b)

Fig. 3 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratio (a) vs MgO contents and $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratio vs Ni concentration of Leiqiong basalts (b)

地区马鞍岭期熔岩), $Fe^{3+}/\sum Fe$ 比与 Ni 成分和 $Fe^{3+}/\sum Fe$ 比与 MgO 成分均没有任何的相关性. 此外, Ghiorso(1997)使用 MELTS 软件模拟的结果表明分离结晶过程最多只能引起熔体氧逸度变化 0.8 log 单位, 因此, 即使雷琼地区的玄武岩浆确实经历了橄榄石和正辉石的分离结晶, 这种过程对岩浆氧逸度的提高也难以达到异常样品形成时氧逸度的水平. 因此, 笔者认为这些异常玄武岩高的 $Fe^{3+}/\sum Fe$ 比和氧逸度不是由于分离结晶作用产生的.

4.2 脱气

岩浆上升过程中, 由于压力降低, 所含的变价元素挥发性成分(S-C-H)将释放出来. 尽管对于岩浆脱气是否影响玄武岩 Fe 的氧化状态仍存在争议, 但是普遍同意脱气对玄武岩铁的氧化状态的改变有限(Ballhaus, 1993). 对于玄武岩而言, 成岩时挥发成分已经基本上全部释放, 因此玄武岩浆含有的挥发份的量及其成分均无法确定. 但是玄武岩气孔的体积可以近似代表岩浆挥发份的体积, 从而确定脱气的程度, 气孔多的样品含挥发份多, 脱气程度高. 对于雷琼地区的玄武岩, 样品 HXSF 和样品 HXYA-1A 均为富气孔的玄武岩, 其气孔含量相似, 但是其氧逸度差异悬殊(表 1), 而基本不含气孔的异常样品 SY9-7 比其他致密无气孔的正常玄武岩的 $Fe^{3+}/\sum Fe$ 比值高, 这与 Ballhaus(1993)得出的脱气程度与 f_{O_2} 之间无大的相关性的观点一致. 如果脱气对岩浆氧逸度的影响取决于其在熔体中的成分(Sato and Wright, 1966; Mathez, 1984; Burgisser and Scaillet, 2007), 那么对于相同地区同一喷发期的岩浆, 由于其挥发份的成分及含量应该是一致的, 这样的岩浆脱气后形成的玄武岩, 其铁的氧化状态应该差异不大. 然而, 同属于马鞍岭喷发亚期(樊祺诚等, 2004)的样品 QB009、HN9902、106B2 和 HXSF 的 $Fe^{3+}/\sum Fe$ 比和相对氧逸度却存在较大的差异, 这说明异常样品铁的氧化状态也不是由挥发份成分的差异引起的. 所以雷琼地区的异常玄武岩的高 $Fe^{3+}/\sum Fe$ 比值不是由岩浆脱气过程引起的.

4.3 熔体与围岩之间的氧交换

与大洋玄武岩相比, 在大陆上喷发的玄武岩浆上升过程要穿过更厚的岩石圈, 因而熔体上升过程中有更多的机会与岩石圈之间发生氧交换. 已有的研究表明, 雷琼地区岩石圈地幔与软流圈地幔的界面深度约 100 km(Yu *et al.*, 2003), 地壳厚度约 28 km(林传勇等, 2003). 若上升熔体的氧逸度和大

陆下岩石圈的氧逸度差异悬殊, 则熔体与围岩之间的氧交换将导致上升熔体的氧逸度发生显著改变(Carmichael, 1991). Li and Wang(2002)已经指出中国东部的软流圈地幔比岩石圈地幔相对还原, 他们用地幔捕虏体橄榄石—斜方辉石—尖晶石氧逸度计得到雷琼地区岩石圈地幔的氧逸度范围为 $FMQ-0.943 \sim FMQ+1.235$. 雷琼地区玄武岩的同位素成分反映了 N-MORB 地幔和 EM2 型地幔混合的特征(Tu *et al.*, 1991), 其中 N-MORB 端元为软流圈地幔, EM2 成分来自大陆下岩石圈地幔(Ho *et al.*, 2000), 因此该区原始岩浆应该是软流圈地幔部分熔体和岩石圈地幔部分熔融体的混合, 由于岩浆熔体受到岩石圈地幔氧逸度缓冲, 其氧逸度应接近该区岩石圈地幔的氧逸度, 这就是为什么笔者以 Li and Wang(2002)通过捕虏体获得的岩石圈地幔氧逸度为基础来讨论岩浆过程对熔体氧化态的影响. 中酸性的地壳物质铁的含量远低于玄武岩, 即使同化了具有高 $Fe^{3+}/\sum Fe$ 比值的地壳物质, 也不会引起熔体 $Fe^{3+}/\sum Fe$ 比值的显著变化(Bézos and Humler, 2005), 更无法解释本区异常玄武岩的高 $Fe^{3+}/\sum Fe$ 比(0.45~0.66)和高氧逸度值($FMQ+3.3 \sim FMQ+4.8$). 因此笔者认为上升的岩浆与岩浆通道之间的氧交换也不可能导致本区如此高氧逸度的异常样品.

4.4 淬火过程

大气的氧逸度为 0.21 bar(Kilinc *et al.*, 1983), 因此, 在大气中平衡的玄武岩似乎应该比海水中形成的玄武岩具有更高的氧逸度. 但是, Dyar *et al.*(1987)对高温硅酸岩熔体分别在空气、4% $H_2-96\% Ar$ 、海水介质中淬火的玻璃成分进行了比较, 结果表明淬火介质对 Fe^{3+}/Fe^{2+} 没有影响. 但是在不同的介质中淬火会导致熔体的淬火速度有差异. 根据 Birnie and Dyar(1986)的理论计算, 熔体在空气中的冷却速度($\sim 70 \text{ }^\circ\text{C/s}$)远小于其在卤水($\sim 300 \text{ }^\circ\text{C/s}$). Dyar *et al.*(1987)指出, 淬火速度越慢, 产生的玄武岩密度越大, 这是因为玄武岩浆冷凝过程中, 一个微小的结构调整就足以导致某一阳离子的电子结构不再受其相邻阴离子的影响, 而且这种结构的调整与改变氧化状态相比, 需要更小的能量, 更容易发生, 从而促使 Fe^{2+} 氧化为更小的 Fe^{3+} 离子, 以产生密度更大的玻璃. Rhodes and Volinger(2005)对夏威夷 1984 年喷发的 Mauna Loa 熔岩形成时的氧逸度研究时发现, 缓慢淬火的熔岩

比快速淬火的熔岩具有更高的铁氧化状态,这种差异表现在相对氧逸度上,最大可达 3.55 log 单位。需要指出的是,他们认为缓慢淬火样品的高氧逸度是由于 H_2 比 O_2 扩散更快,导致 H_2O 热解导致的。不过, Ballhaus(1993)指出这种高温 H_2 扩散导致氧化的作用是微不足道的。相对而言,笔者更倾向于用 Dyar *et al.* (1987)的观点解释淬火引起的氧化状态的改变。根据图 1 采样点和火山锥的相对位置,可以明显看出,异常样品大多分布在火山口附近,因为它们受火山口高温控制,冷却速度缓慢,因而有高 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比值和 ΔFMQ ,如火山口样品 HXSf 和 106B2,它们的 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比分别为 0.66 和 0.45, ΔFMQ 分别为 $FMQ+4.8$ 和 $FMQ+3.3$;近火山口样品 QB013 和 QB009,它们的 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比分别为 0.53 和 0.56, ΔFMQ 分别为 $FMQ+4.0$ 和 $FMQ+4.2$ 。而且,来自风炉岭火山口样品 HXSf 的 ΔFMQ 比该火山锥脚下熔岩样品 QB009 的 ΔFMQ 高 0.6 log 单位。因此,笔者认为雷琼地区这些异常样品的高 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比和 ΔFMQ 是因为它们受火山口高温控制,其冷却速度远小于远离火山口的正常样品,火山口缓慢的冷却速度导致熔体结构调整,使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,产生了高 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 和高氧逸度的熔岩。

5 结论

雷琼地区晚新生代玄武岩正常样品的 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比值范围为 0.19~0.35,其形成时的相对氧逸度范围($FMQ+1.1\sim FMQ+2.4$)略高于地幔橄榄岩对其源区相对氧逸度的估计范围,这种差异可能主要是由于氧逸度计算的方法引起的。所以,可以近似地认为正常样品铁的氧化状态反映了其地幔源区的氧逸度。异常样品采自火山口及附近,其 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比值的范围为 0.45~0.66,形成时的相对氧逸度($FMQ+3.3\sim FMQ+4.8$)远大于其地幔源区的氧逸度,笔者认为这是由于火山口及附近岩浆冷却速度比远离火山口的早期喷发岩浆更慢,导致熔体局部结构调整,使 Fe^{2+} 氧化为更小的 Fe^{3+} ,从而提高了异常玄武岩的 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比和氧逸度。本文的一个重要结论是,在使用玄武岩的 Fe_2O_3/FeO 比值和氧逸度之间的经验关系来估计其地幔源区的氧逸度时,除了保证样品新鲜、结晶程度小外,还应注意采样地点和火山口的位置关系,应避免使用火山口或火

山口附近的玄武岩进行地幔源区氧逸度的估计。

致谢:主量元素由中国科学院广州地球化学研究所白韵兰老师完成,微量元素分析过程得到中国科学院广州地球化学研究所同位素实验室刘颖、胡光黔、曾文、马金龙老师的帮助,在此对他们表示感谢;同时也感谢中国地震局地质研究所樊祺诚研究员提供了使用样品的详细信息。

References

- Ballhaus, C., 1993. Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114(3):331–348.
- Bézos, A., Humler, E., 2005. The $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios of MORB glasses and their implications for mantle melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3):711–725.
- Birnie, D. P., Dyar, M. D., 1986. Cooling rate calculations for silicate glasses. *Journal of Geophysical Research*, 91(4):D509–D513.
- Borisov, A. A., Shapkin, A. I., 1990. A new empirical equation relating the Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio in natural melts to composition, oxygen fugacity and temperature. *Geochemistry International*, 27:111–116.
- Bryndzia, L. T., Wood, B. J., Dick, H. J. B., 1989. The oxidation state of the earth's sub-oceanic mantle from oxygen thermobarometry of abyssal spinel peridotites. *Nature*, 341:526–527.
- Burgisser, A., Scaillet, B., 2007. Redox evolution of a degassing magma rising to the surface. *Nature*, 445:194–197.
- Carmichael, I. S. E., 1991. The redox states of basic and silicic magmas: A reflection of their source regions? *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 106(2):129–141.
- Carmichael, I. S. E., Ghiorso, M. S., 1986. Oxidation-reduction relations in basic magma: A case for homogeneous equilibria. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 78(2):200–210.
- Dyar, M. D., Naney, M. T., Swanson, S. E., 1987. Effects of quench methods on Fe^{3+}/Fe^{2+} ratios: A Mössbauer and wet-chemical study. *American Mineralogist*, 72(7–8):792–800.
- Fan, Q. C., Sun, Q., Li, N., et al., 2004. Periods of volcanic activity and magma evolution of Holocene in North Hainan Island. *Acta Petrologica Sinica*, 20(3):533–544 (in Chinese with English abstract).
- Flower, M. F. J., Zhang, M., Chen, C. Y., et al., 1992. Mag-

- matism in the South China basin; 2. Post-spreading Quaternary basalts from Hainan Island, South China. *Chemical Geology*, 97(1): 65—87.
- Fudali, R. F., 1965. Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 29(9): 1063—1075.
- Ge, T. M., Chen, W. J., Xu, X., et al., 1989. The geomagnetic polarity time scale of Quaternary for Leiqiong region; The K-Ar dating and palaeomagnetic evidences from igneous rocks. *Acta Geophysica Sinica*, 32(5): 550—557 (in Chinese with English abstract).
- Ghiorso, M. S., 1997. Thermodynamic models of igneous processes. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, 25: 221—241.
- Herd, C. D. K., 2008. Basalts as probes of planetary interior redox state. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 68(1): 527—553.
- Ho, K. S., Chen, J. C., Juang, W. S., 2000. Geochronology and geochemistry of Late Cenozoic basalts from the Leiqiong area, southern China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 18(3): 307—324.
- Huang, Z. G., Cai, F. X., 1994. A new approach to the Quaternary volcanicity in the Leiqiong area. *Tropical Geography*, 14(1): 1—10 (in Chinese with English abstract).
- Kennedy, G. C., 1948. Equilibrium between volatiles and iron oxides in igneous rocks. *American Journal of Science*, 246: 529—549.
- Kilinc, A., Carmichael, I. S. O., Rivers, M. L., et al., 1983. The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 83(1): 136—140.
- 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. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108(1—2): 82—92.
- Li, J. P., Wang, J., 2002. Mantle redox state evolution in eastern China and its implications. *Acta Geologica Sinica*, 76(2): 238—248.
- Lin, C. Y., Huang, X. L., Xu, Y. G., et al., 2003. Thermal structure and rheology of upper mantle beneath Leizhou Peninsula, Guangdong Province, China. *Journal of Tropical Oceanography*, 22(2): 49—62 (in Chinese with English abstract).
- 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, Y., Liu, H. C., Li, X. H., 1996. Simultaneous and precise determination of 40 trace elements in rock samples using ICP-MS. *Geochimica*, 25(6): 552—558 (in Chinese with English abstract).
- Mathez, E. A., 1984. Influence of degassing on oxidation states of basaltic magmas. *Nature*, 310: 371—375.
- Mattioli, G. S., Wood, B. J., 1986. Upper mantle oxygen fugacity recorded by spinel lherzolites. *Nature*, 322: 626—628.
- Middlemost, E. A. K., 1989. Iron oxidation ratios, norms and the classification of volcanic rocks. *Chemical Geology*, 77(1): 19—26.
- Mysen, B. O., Carmichael, I. S. E., Virgo, D., 1985. A comparison of iron ^{57}Fe Mössbauer redox ratios in silicate glasses determined by wet-chemical and resonant absorption methods. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 90(2—3): 101—106.
- Rhodes, J. M., Vollinger, M. J., 2005. Ferric/ferrous ratios in 1984 Mauna Loa lavas; A contribution to understanding the oxidation state of Hawaiian magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149(6): 666—674.
- 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.
- Sato, M., Wright, T. L., 1966. Oxygen fugacities directly measured in magmatic gases. *Science*, 153: 1103—1105.
- Sun, J. S., 1991. Cenozoic volcanic activity in the northern South China Sea and Guangdong coastal area. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 11(3): 45—67 (in Chinese with English abstract).
- Tu, K., Flower, M. F. J., Carlson, R. W., 1991. Sr, Nd and Pb isotopic compositions of Hainan basalts (South China): Implications for a subcontinental lithosphere Dupal source. *Geology*, 19(6): 567—569.
- Xiong, X. L., Cai, Z. Y., Niu, H. C., et al., 2005. The Late Paleozoic adakites in eastern Tianshan area and their metallogenetic significance. *Acta Petrologica Sinica*, 21(3): 967—976 (in Chinese with English abstract).
- Yu, J. H., O'Reilly, S. Y. O., Griffin, W. L., et al., 2003. The thermal state and composition of the lithospheric mantle beneath the Leizhou Peninsula, South China. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 122(3—4): 165—189.
- Zhu, B. Q., Wang, H. F., 1989. Nd-Sr-Pb isotopic and chemical evidence for the volcanism with MORB-OIB source characteristics in the Leiqiong area, China. *Geochimica*, 18(3): 193—201 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

樊祺诚,孙谦,李霓,等,2004. 琼北火山活动分期与全新世岩浆演化. 岩石学报,20(3): 533—544.

葛同明,陈文寄,徐行,等,1989. 雷琼地区第四纪地磁极性年表——火山岩钾—氩年龄及古地磁学证据. 地球物理学报,32(5): 550—558.

黄镇国,蔡福祥,1994. 雷琼第四纪火山活动的新认识. 热带地理,14(1): 1—10.

林传勇,黄小龙,徐义刚,等,2003. 广东省雷州半岛上地幔热结构和流变学特征. 热带海洋学报,22(2): 49—62.

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.

刘颖,刘海臣,李献华,1996. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素. 地球化学,25(6): 552—558.

孙嘉诗,1991. 南海北部及广东沿海新生代火山活动. 海洋地质与第四纪地质,11(3): 45—67.

熊小林,蔡志勇,牛贺才,等,2005. 东天山晚古生代埃达克岩成因及铜金成矿意义. 岩石学报,21(3): 967—976.

朱炳泉,王惠芬,1989. 雷琼地区 MORB-OIB 过渡型地幔源火山作用的 Nd-Sr-Pb 同位素证据. 地球化学,18(3): 193—201.

热烈祝贺《地球科学》(英文版)进入国际著名检索系统 SCIE

根据美国汤姆森科技信息集团科学信息研究所(Thomson ISI)的正式通知和 ISI 网查询,《地球科学》(英文版)(Journal of China University of Geosciences, ISSN: 1002—0705)已经被列入美国《科学引文索引(扩展库)》(SCIE)来源期刊,2007 年第 18 卷第 1 期开始正式收录.

《地球科学》(英文版)创刊于 1990 年,十几年来,在中国地质大学校领导的大力支持下,学报编辑部坚持按照国际期刊规范办刊,坚定不移地走国际化、专业化的道路,报道中国地球科学领域前瞻性的研究成果和最新发现,该刊的学术质量稳步上升.

尤其是 1999 年以来,《地球科学》编辑部确立了进入 SCI 的奋斗目标,为了提高期刊质量,严格按照 SCI 选刊、评估标准办刊,并且采取了一系列措施:2003 年改革了编委会,增加了 17 名国际编委,2004—2006 年聘请了英国语言学博士 Paul Richard Weldon 来编辑部工作,2005 年 9 月与国际著名出版公司 ELSEVIER 签订了合作出版、发行英文版电子版的协议;2006 年起由国际著名出版集团 ELSEVIER 独家海外发行英文版电子版,扩大了英文版的国际知名度. 2007 年 6 月 28 日期盼已久的美国汤姆森公司发来喜讯:《地球科学》(英文版)2007 年起正式被 SCIE 收录.

八年来,《地球科学》编辑部在中国地质大学校领导和编委会的正确领导下,主编王亨君教授率领的《地球科学》团队求真务实,开拓创新,在选题策划、编辑人才培养、网站建设和国际化发展等方面付出了艰辛的努力,取得了一次又一次的成绩,为繁荣科技出版和地球科学事业做出了应有贡献.

今后《地球科学》编辑部将要承担着更大的压力和挑战,要不断与时俱进,开拓创新,为争创国际一流科技期刊而努力奋斗.