



# 地球内部的氧化还原地球动力学

杨晓志\*, 刘汉永, 张凯

南京大学地球科学与工程学院, 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023

\* 通讯作者, E-mail: xzyang@nju.edu.cn

收稿日期: 2021-08-02; 收修改稿日期: 2021-11-01; 接受日期: 2021-11-03; 网络版发表日期: 2022-02-08

国家自然科学基金项目(批准号: 41725008)和科技部重点研发项目(编号: 2018YFA0702704)资助

**摘要** 氧化还原状态是地球内部非常重要的一个热力学指标。早期研究比较关注地球内部不同层圈氧化还原状态的分布特征和演化, 但近十几年来来的大量工作表明, 氧化还原状态会引起地球内部较大尺度上的动力学过程, 由此提出了地球内部的氧化还原地球动力学, 也就是体系氧化还原状态变化所导致的动力学作用。氧化还原地球动力学贯穿了地球自诞生以来漫长时间尺度上的诸多过程, 驱动了地球内外庞大空间尺度上的地质作用, 综合涵盖了地球内部的结构、组成、性质和演化以及对地表环境和宜居性等效应, 涉及并包括了地球化学和地球物理学等不同学科和领域。本文就氧化还原地球动力学相关的基本原理和应用进行概括性总结。首先就地球内部的氧化还原状态进行简单介绍, 包括近年来对地壳和地幔氧化还原状态的分布与演化特征的一些新认识以及已有研究中的一些问题和争议; 在此基础上, 对一些代表性强的相关深部地球动力学研究成果提供简要评述, 包括早期地幔的氧化机制、早期地壳的快速生长、碳的熔融和冻结作用、氢的熔融和冻结作用、元素迁移和成矿作用、软流圈的低波速特征、核幔边界的有氧运动以及岩浆去气作用和产物。围绕地球的化学演化、物理性质和动力学过程等不同方向和不同领域, 氧化还原地球动力学正在发挥着日益突出的独特作用。

**关键词** 氧化还原地球动力学, 氧化还原状态, 地球内部过程

## 1 引言

地球是一个多圈层耦合的动态行星, 地表附近的大气圈和水圈与地球内部的地壳、地幔和地核共同构成了一个复杂、统一、联动的地球系统。大气圈和水圈的组成与演变以及地球系统变化的驱动力很大程度上来自于地球内部, 地表所观测到的地质构造格局、地球化学组分和地球物理异常也大都受制于地球内部(滕吉文, 2001; Mao和Mao, 2020)。“地球内部如何运行”是地球科学最前沿的问题, 在*Science*评出的125个

前沿科学问题中高居地学类问题榜首, 对这个问题的探索是推动地球科学发展和人类认知进步的关键。准确理解地球内部的动力学机制及其可能的影响因素, 是回答“地球内部如何运行”这个基本科学问题的重要前提。

氧化还原状态是地球内部非常重要的一个热力学指标, 显著影响对氧化还原敏感元素的地球化学性质和行为, 并进而影响地球和生命的演化(Kasting等, 1993; 刘丛强等, 2001; Frost和McCammon, 2008; Stagno和Fei, 2020; 孙卫东, 2020)。近十几年来来的大量

中文引用格式: 杨晓志, 刘汉永, 张凯. 2022. 地球内部的氧化还原地球动力学. 中国科学: 地球科学, 52(5): 842–859, doi: 10.1360/SSTe-2021-0235

英文引用格式: Yang X, Liu H, Zhang K. 2022. Redox geodynamics in Earth's interior. Science China Earth Sciences, 65(4): 624–640, <https://doi.org/10.1007/s11430-021-9864-8>

工作表明, 地球内部的氧化还原状态还会导致显著的动力学作用, 这也是近些年来学术界极为关注的研究方向, 由此提炼总结出了氧化还原地球动力学(redox geodynamics)这个新概念. 需要说明的是, 虽然涵盖的范畴很宽广, 也在学术交流中被广泛使用和认可, 氧化还原地球动力学这个术语截至目前仅在Gaillard等(2015)一文中出现过, 但它涉及的对象和内容贯穿了地球古今近46亿年的时间尺度和地球内外近6400km的空间尺度(甚至包括行星科学). 氧化还原地球动力学, 顾名思义就是与氧化还原状态相关的大尺度动力学作用, 主要是指体系由于氧化还原状态变化所导致的包括熔融作用(Rohrbach和Schmidt, 2011; Dasgupta等, 2013; Stagno等, 2013; Zhang等, 2020)、去气作用(Gaillard和Scaillet, 2014; Yang等, 2014; Ortenzi等, 2020; Sossi等, 2020)、分异作用(Yang, 2012; Gaillard等, 2015; Gennaro等, 2020; Liu和Yang, 2020)等在内的以及与之相关(比如与熔融相关的岩石弱化和变形等)的诸多动力学过程. 这种动力学作用模式, 着重关注的是体系氧化还原状态变化引起关键元素赋存形式和属性变化(比如价态和稳定性等)从而所产生的宏观动力学效应, 可看作是热力学驱动下与元素地球化学行为有关的动力学作用. 作为一个正在发展中的地球内部动力学新研究方向, 国内很多学者对这个领域并不完全了解. 本文根据相关领域近年来的一些代表性成果和进展, 对地球内部的氧化还原地球动力学进行简要评述, 旨在让更多学者对这个新兴方向有更好的认识.

## 2 地球的氧化还原状态

### 2.1 氧化还原状态的复杂性

氧化还原状态(redox state), 最初是化学上的一个概念, 着重用于表征元素的价态. 应用到地球科学后, 这个术语用于泛指封闭体系中地球物质变价元素(如Fe、Cr、C、S等)的价态发生改变的能力或者程度. 一般认为, 地球内部的氧化还原状态是由体系中的矿物组合所控制, 也就是由这些矿物中变价元素的相对含量和平衡所制约, 这也是高温高压实验中人们通常使用氧缓冲剂(buffer pairs)来控制体系氧化还原状态的原因. 但地球内部的实际情况更复杂, 这是因为体系中变价元素的分布和分配同时也会受到氧化还原状态

的影响(两者之间存在类似鸡生蛋与蛋生鸡的争议). 如果体系的氧化还原状态不同, 同样的矿物组合即使在同样的温压条件下发生平衡, 其变价元素组成也不同(Fisler和Mackwell, 1994; Stagno等, 2013). 也就是说, 温压条件自身并不足以完全控制体系中变价元素的价态和组成(乃至矿物组合, 比如金刚石和碳酸盐). 正是如此, 很早就有学者提出地球内部(比如上地幔)的氧化还原状态并不受控于体系中任何特定的矿物组合(Canil等, 1994). 也就是说, 学术界目前对地球内部氧化还原状态主控因素的认识还未达成统一认识. 通常情况下为了简单起见, 地球科学中用氧化还原状态反映一个物质或者体系的氧化还原能力, 也就是用来示意氧化性(或者还原性)的相对强弱. 习惯上, 地球的氧化还原状态往往用氧逸度(oxygen fugacity)这个指标来定量表征, 即氧化条件对应高氧逸度而还原条件对应低氧逸度. 这使得氧化还原状态这个术语在地球科学中有些复杂, 因为它同时包含了两层不同的含义, 也就是元素的价态和氧逸度的高低(McCammon, 2005).

与温度和压强一样, 氧逸度是一个非常重要的热力学参数, 它们三个共同构成了描述地球内部热力学状态的特殊“三维坐标”. 在物理化学和经典热力学中, 这三个参数可以是相对独立或者相互依赖关系比较明确的变量. 但对于地球内部这个高度复杂且非理想态的体系来说情况要复杂得多, 比如: 氧逸度受控于矿物组合和成分并受温度和压强影响, 但温度也与矿物中放射性元素(或称生热元素)有关而并不是完全由热传导控制, 同时温度和压强在深部地球中也具有相互依赖性(Poirier, 2000). 结合前文提及的氧化还原状态与矿物组合和成分间的复杂关系, 目前尚无法简单认为地球内部的氧逸度是完全由温度(和压强)所控制的. 事实上, 世界范围内同类型地幔橄榄岩的平衡温压条件变化范围很大, 但它们所记录的氧逸度在误差范围内大都是具有可比性的(Frost和McCammon, 2008). 我们暂将地球内部的这三个参数独立对待, 但考虑了它们在地球内部的合理分布和变化趋势(见下文). 在很多方面, 氧逸度具有较温度和压强更显著的效应, 突出表现在(但并不局限于): 氧逸度强烈影响地球内部同一圈层不同区域间以及地球内外不同圈层间物理化学反应的类型, 控制着流体/熔体中挥发分(如C、H、O、N、S等)的类型和地幔熔融的深度(Taylor和Green,

1988; Rohrbach和Schmidt, 2011; Gaillard等, 2015)乃至岩浆的形成和去气作用(Wood等, 1990; Yang等, 2014; Ortenzi等, 2020; Sossi等, 2020), 还决定着固态矿物中变价元素(包括Fe、Eu、Cr等)的价态并影响特殊矿物(比如金刚石和碳酸盐等)的稳定性和成因(Frost和McCammon, 2008; Palyanov等, 2013; Chen等, 2018; Matjuschkin等, 2020); 此外, 地球内部物质的输运性质(比如流变强度、离子扩散、电导率等)也受制于氧逸度(Ryerson等, 1989; Dai和Karato, 2014; Kolzenburg等, 2018; Blundy等, 2020)。

## 2.2 地球的氧逸度分布特征

无论在空间尺度还是时间尺度上, 地球内部氧逸度的分布都是显著不均一的(图1)。总体上来说, 地球浅部氧化而深部还原, 随着深度增加逐渐变得更加还原; 在约150km深度内的相似深度上, 地幔楔相对氧化, 而大洋中脊下方和大陆裂谷环境则更为还原(Brandon和Draper, 1996; Rohrbach等, 2007; Frost和McCammon, 2008; Kelley和Cottrell, 2009; Malaspina等, 2010; 陶仁彪等, 2015; Stagno和Fei, 2020; 孙卫东, 2020; Debret等, 2020)。对地球内部氧逸度的估计基于封存能力较好的天然样品和实验标定的氧逸度计, 需要说明的是, 目前各种氧逸度计本身的误差大都至少是0.5~1.5对数单位(Frost, 1991; Herd, 2008; Stagno等, 2013; Birner等, 2018)。相对于FMQ(铁橄榄石-磁铁矿-石英)这个氧缓冲参照体系来说, 现今地球不同圈层的氧逸度变化范围很大: 大气圈一般超出FMQ+10, 浅部地幔是FMQ±2, 而约150~200km深度附近已达到FMQ

-4(图1a); 在约40亿年前, 地壳氧逸度可能低至约FMQ-6, 直到约35亿年前才达到现今地壳相对氧化的状态(图1b)。地幔氧逸度的演化是学术界长期探索的目标, 对幔源样品中V、Cr、V/Sc等的研究发现, 浅部地幔的氧逸度(FMQ±2)在过去约39亿年间未发生显著变化(Canil, 1997; Delano, 2001; Li和Lee, 2004); 但Aulbach和Stagno(2016)根据V/Sc比值的研究提出, 浅部地幔可能在约23亿年前发生氧化。Aulbach和Stagno(2016)研究的12个样品氧逸度都处于FMQ±2变化范围内, 且部分样品的误差是1个对数单位左右: 如果考虑误差, 事实上他们的数据并没有显著变化, 总体落在浅部地幔的氧化还原状态范围内。特别是, Rollinson等(2017)对铬铁矿的研究发现浅部地幔氧逸度可能确实在过去约39亿年间未发生显著变化, 他们也在文章中明确表示不支持Aulbach和Stagno(2016)的结论。因此, 至少在目前仍然可以认为浅部地幔的氧逸度FMQ±2在39亿年间未发生显著变化。这意味着, 浅部地幔与地壳氧逸度的早期演化可能并不是耦合的, 浅部地幔氧化到底是什么时候发生的目前仍缺乏统一认识。

因此, 地球内外(包括地球内部本身)氧逸度的变化可以超过10个数量级, 这种相对变化远远超出了相同地质环境中温度和压强的变化范围。需要说明的是, 按照物理化学的定义, 氧逸度是体系的有效氧分压或者氧的化学势。严格来讲, 氧逸度本身的数值大小并不能用于指示体系氧化还原状态。这是因为, 对任何一个具有氧缓冲能力的给定理想体系来说, 它的氧逸度都依赖于温度和压强。如果温度和压强条件不明确的话, 那么氧逸度数值本身其实是没有意义的。比如

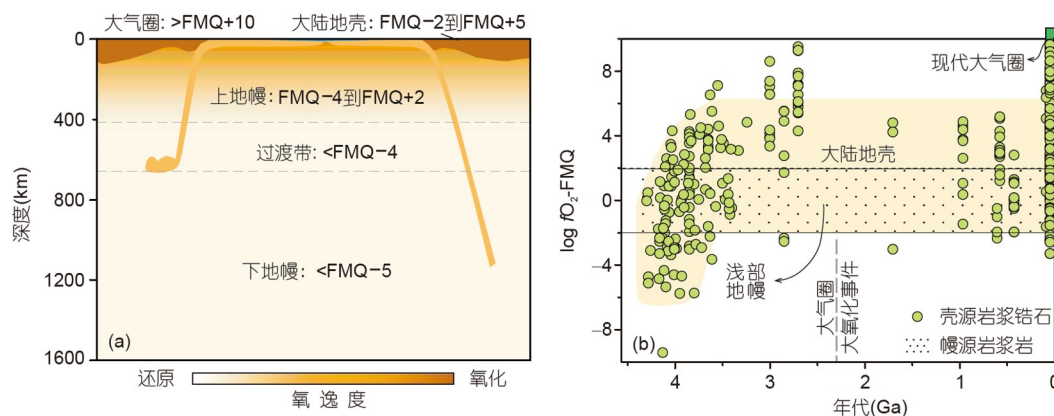


图1 空间(a)和时间(b)尺度上地球的氧化还原状态

(a) 修改自McCammon(2005); (b) 修改自Yang等(2014)

对于常压条件下的FMQ体系来说, 它在600℃和1100℃时的氧逸度分别是 $9.72 \times 10^{-21}$ 和 $2.86 \times 10^{-10}$  bar (Frost, 1991; 1 bar =  $10^5$  Pa): 虽然这两个数字明显不同, 但两者所对应体系的氧化还原状态都是FMQ这个相对氧化的状态. 正因为这样, 地学研究中通常并不使用氧逸度的具体数值来表示体系的氧化或还原状态, 而是用一个氧缓冲参照体系来衡量, 比如FMQ-4是高度还原状态而FMQ+4是相对强氧化状态.

### 2.3 板块俯冲与氧化还原效应

板块俯冲会把地表附近相对氧化的物质(如洋壳、沉积物、岩石圈地幔等)再循环到地球内部, 是地球内外物质交换的重要途径之一. 大量研究表明, 地幔楔橄榄岩和弧岩浆岩的氧逸度比大洋中脊玄武岩(MORB)和正常浅部(亏损)地幔总体偏高(Christie等, 1986; Wood等, 1990; Bryndzia和Wood, 1990; Carmichael, 1991; Parkinson和Arculus, 1999; Kelley和Cottrell, 2009; Brounce等, 2014; 王锦团等, 2020). 这一般被认为是地幔楔处于相对氧化状态的证据, 可能与板块俯冲对地幔楔氧化还原状态的改造或者再造作用有关. 俯冲板块在约100 km深度范围内会发生显著的脱挥发分(包括氢、碳、硫等)作用(Schmidt和Pol, 2014), 释放出含H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、碳酸盐、硫酸盐等相对氧化形式的流体或部分熔融熔体; 相关介质由于密度小会进入上覆地幔楔并引发交代作用, 从而能够造成其相对氧化的特征(Kelley和Cottrell, 2009; Debret等, 2020; Tao和Fei, 2021).

板块俯冲对地球内部氧化还原状态的影响和改变是复杂而多样化的, 与俯冲板块的组成、脱挥发分作用的程度和深度以及深俯冲所能达到的位置等因素均有关. 如果俯冲板块的初始组成物质相对氧化性低、脱挥发分程度弱或者释放的物质氧化性不强、俯冲所能到达的深度相对浅, 那么它对地幔楔氧化还原状态的改变能力可能比较有限. 另一方面, 如果俯冲板块释放出了大量氧化性的组分进入地幔楔, 那么剩余的俯冲板块总体上会处于还原状态; 如此以来板块的进一步深俯冲不但无法引起更深处地幔的氧化作用, 还有可能造成地球内部体系更加还原的特征(取决于深俯冲板块本身与周围地幔氧化还原状态的相对强弱). 也就是说, 地幔楔受俯冲板块作用趋于更加氧化的性质与脱挥发分后俯冲板块本身的还原能力是有相关性

的, 这充分表明俯冲板块对地球内部氧化还原状态影响能力的复杂性.

一些研究确实发现了板块俯冲影响地球内部氧化还原状态的复杂性. Cottrell和Kelley(2013)对大洋中脊玄武岩中玻璃的研究发现, 板块物质深俯冲非但没有引起一些玄武岩源区的氧化, 反而使得相关体系更加还原, 这可能与俯冲板块中挥发分(如氢、碳、硫等)的逸失有关. 这可能反映了不同地区板块俯冲的差异性效应, 也就是与俯冲板块脱挥发分作用的程度以及板块本身的物质组成有关. 有意思的是, 还有一些学者提出, 弧岩浆岩相对氧化的特征可能不是继承自其地幔源区, 而是岩浆演化过程中分异作用等后期过程所导致的, 板块俯冲可能并不会显著改变地幔楔的氧化还原状态(Lee等, 2010). 因此, 板块俯冲与地球内部氧逸度变化间的复杂关系还亟待进一步的研究.

## 3 氧化还原地球动力学

由于地球内部氧化还原状态的显著变化, 它对元素的赋存状态乃至物质的稳定性有直接影响. 这进而会改变体系的物理化学性质并对其熔融和分异作用等方面产生效应, 并导致较大尺度上的动力学过程. 因而, 氧化还原地球动力学主要研究体系氧化还原状态变化相关的动力学作用, 其本质是热力学(氧逸度)驱动元素化学性质改变并产生的物理、化学和动力学等效应.

从术语名称及其所涵盖的范畴上, 氧化还原地球动力学与传统的化学地球动力学有所不同, 前者主要是使用氧逸度驱动的元素属性变化来研究分异作用(包括核幔、壳幔和壳内分异)、地幔对流、地球化学演化、地球物理学作用等相关的地球动力学(图2), 而后者主要是使用同位素(也包括一些微量元素)地球化学手段来示踪地壳和地幔的形成过程和演化历史以及伴随的壳幔作用等相关的地球动力学(Zindler和Hart, 1986; Zheng, 2012). 两者在研究方法上也有所区别, 氧化还原地球动力学与高温高压实验的相关性更强, 而化学地球动力学更依赖于天然地质样品的地球化学分析. 氧化还原地球动力学由于偏重于实验模拟, 可以在缺乏天然样品的情况下对极早期和极深处地球进行有效制约. 相较于已经极为成熟的化学地球动力学来说, 氧化还原地球动力学目前还处在萌芽状态,

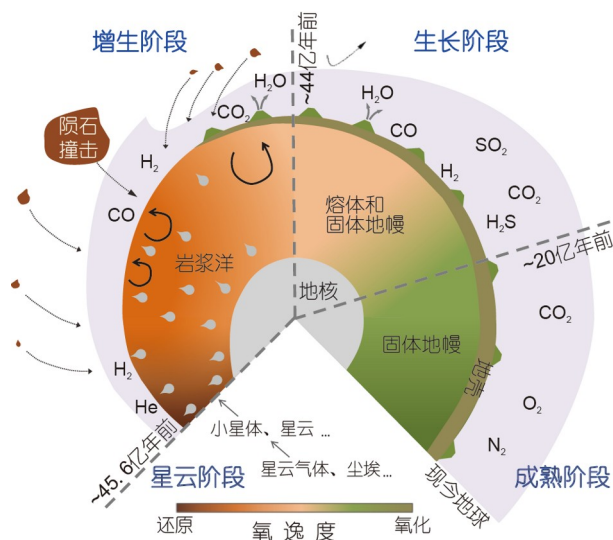


图2 地球演化过程中氧化还原状态驱动的地动力学  
修改自Gaillard和Scailliet(2014)

但它在很多重大地质事件和关键地学问题的解答上已经展现出了独特魅力和强大之处。此处与化学地球动力学的对比,并非是将氧化还原地球动力学与之相对立,只是为了凸显两者在研究对象、研究方法和研究领域等方面的差异。本节根据近十几年来来的研究报道,选取了一些针对不同时间和空间尺度、不同圈层作用以及不同学科方向的代表性工作,就地球内部氧化还原地球动力学进展做初步的归纳总结。限于篇幅,这些方面的研究进展并未覆盖氧化还原地球动力学的所有范畴。

### 3.1 早期地幔的氧化机制

按照现今较为流行的一种学术观点,早期地球经历了一个高度还原的起始阶段,也就是早期地幔在形成过程中(即核幔分异期间)和形成后的若干时间内曾处于非常还原状态(Wood等, 2006; Rubie等, 2011)。之后,在约39亿年前的某个时期,地幔发生了氧化作用。这种通常所说的早期地幔氧化,事实上是指浅部地幔的氧化;此后浅部地幔的氧化还原状态达到了当前值(FMQ $\pm$ 2),并至少在过去约39亿年间保持基本不变(Canil, 1997; Delano, 2001; Li和Lee, 2004; Rollinson等, 2017)。Trail等(2011)根据对“幔源”锆石(来自澳大利亚的Jack Hills)的研究,提出地幔氧化事件可能发生在约44亿年前,也就是核幔分异结束后很短的时间内;

然而,他们判别锆石来源的依据是样品的氧同位素组成为(5.3 $\pm$ 0.3)‰(即正常地幔的 $\delta^{18}\text{O}$ )。这个判别方法严格来说并不严谨,因为壳源物质的氧同位素组成同样可以是(5.3 $\pm$ 0.3)‰(Hoefs, 1997; Zheng, 2012),壳源锆石的氧同位素组成有可能继承这种原岩特征;而且,Jack Hills已发现的碎屑锆石事实上大都是典型的壳源样品(Harrison, 2009; Cavosie等, 2019)。因此,早期地幔氧化的具体时间在目前并不明确,但其内在机制由于与地球成因和演化密切相关是非常值得探索的。

最近,Armstrong等(2019)对高温高压条件下熔体性质的研究发现,早期岩浆洋(magma ocean)深部的 $\text{Fe}^{2+}$ 由于自身的歧化反应会产生 $\text{Fe}^{3+}$ 和金属Fe(零价态),也就是 $3\text{Fe}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}$ (图3)。Armstrong等(2019)进一步的热力学模拟研究表明,这种反应在400km深度附近就可以进行。金属Fe是一种高度还原物质,由于密度较大在熔体中下沉进入地核,从而脱离原有体系,会使得剩余熔体变得较为氧化。相应地,从熔体中结晶出来的上地幔矿物会继承这种较为氧化的特征,从而导致早期地幔的氧化。这是一种非常有意思的理论,它意味着早期地幔的大氧化事件可能在核幔分异过程中就已经发生,甚至有可能贯穿核幔分异过程。高压下剩余熔体中 $\text{Fe}^{3+}$ 的大量出现,可能是造成深部地幔(410km深度以下)矿物中相对富集 $\text{Fe}^{3+}$ 的重要原因(Frost等, 2004; McCammon, 2005)。相比之下,月球和火星虽然同样经历了岩浆洋阶段,但它们的浅部地幔总体上高度还原(尤其是古老样品),氧化还原状态约为FMQ-4到FMQ-5(Wadhwa, 2008),这可能与两者体积较小使得岩浆洋中压强较低而不足以发生显著的 $\text{Fe}^{2+}$ 歧化反应有关(Armstrong等, 2019)。

这种机制是否可以解释地核的形成呢?地核主要是由铁组成的(还可能含有一些H、C、O、S、P等轻元素),但截止目前地核的成因问题并未解决。一种通常采用的说法是,岩浆洋由于逐渐降温,熔点很高的铁从熔体中结晶析出并由于自身密度大向地球中心沉淀汇聚成地核。然而按照地球化学的经典模型(Javoy, 1995; Wood等, 2006; Rubie等, 2011),地球等类地行星最初的“建筑材料”是球粒陨石,其中铁的存在形式并不是金属铁而主要是 $\text{Fe}^{2+}$ 。因此,确实需要某种机制把 $\text{Fe}^{2+}$ 转化为金属铁,从而才能发生铁的晶出和地核的形成。如果是岩浆洋深部 $\text{Fe}^{2+}$ 的歧化反应在起作用,那么要形成占整个地球质量约32.5%的铁质地核,理论

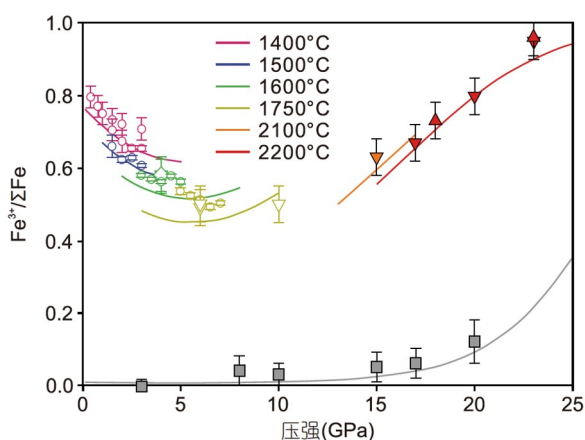


图3 深部岩浆洋中铁的歧化反应与地幔氧化  
修改自Armstrong等(2019)

上所需的地幔铁质量是极度不合理的(远远超出了地幔中铁的可能含量)。这意味着, 要么地核的成因并不是这种氧化还原状态导致的铁的歧化反应所主导, 要么地球的球粒陨石成因模型需要修改, 抑或者这两个方面都需要重新考虑。

### 3.2 早期地壳的快速生长

大陆地壳的出现为生命进化和宜居性环境演化提供了重要的平台, 具有演化成分(即高 $\text{SiO}_2$ 含量, 也就是通常所说的长英质组分)的地壳是地球区别于太阳系其他类地星体的标志性特征。许多关于大陆地壳的增生模型都表明, 早期地壳生长速率很快, 超过约50%的地壳基本上在35亿年前已经就位(Fyfe, 1978; Reymer和Schubert, 1984; Campbell, 2003; Dhuime等, 2012; Pujol等, 2013; Dhuime等, 2017)。然而, 早期地壳快速生长的成因机制一直不清楚。地壳的诞生是壳幔和壳内分异作用的结果, 超镁铁质岩经熔融结晶(也就是壳幔分异作用)产生了镁铁质的地壳, 而长英质地壳的形成是由镁铁质地壳自身的壳内分异作用所驱动的(Rudnick, 1995)。因此, 早期地壳生长速率快意味着相对强烈的壳幔和壳内分异作用。那么, 是什么原因主导了早期地球强烈的壳幔-壳内分异呢? 温度影响熔融作用, 早期地球由于强烈的放射性元素衰变、陨石撞击和重力势能释放, 总体上比现今地球处于更高温的环境氛围; 然而, 包括地壳和浅部地幔在内的早期地球温度与现今地球基本上相当, 约44亿年前花岗岩岩浆的温度与当前几乎没有区别(Watson和Harrison,

2005; Harrison, 2009)。这意味着, 温度应当不是早期地壳快速生长的主要原因。

水也显著影响熔融作用。特别是名义上无水矿物中微量存在的水(比如羟基形式的结构水), 会强烈降低矿物的熔点从而直接改变熔融作用发生的深度和程度(Hirschmann, 2006)。对地壳和上地幔主要组成矿物(长石、单斜辉石、斜方辉石和橄榄石)含水性的高温高压实验研究表明(图4), 在强还原条件(比如FMQ-4或者更低)下, 长石和辉石中羟基的含量较氧化条件(比如FMQ)下明显偏高, 而橄榄石表现出相反趋势(Yang, 2012, 2016; Liu和Yang, 2020)。大陆地壳在约44~35亿年前逐渐变得氧化, 氧化还原状态从低至FMQ-6变化至FMQ乃至更高; 考虑壳幔成因上的密切联系, 上地幔局部地区在约44~40亿年前也应该经历了类似的氧化事件(图1b; Yang等, 2014)。当壳幔体系从还原态逐渐转变为氧化态时, 长石和辉石中羟基的赋存能力降低(图4); 由于矿物晶体结构中无法容纳更多的水, 必然会排出过量的水(矿物脱水)和导致这些矿物水含量下降。其直接结果就是体系发生显著的熔融作用, 也就是通常所说的含水熔融(hydrous melting)。熔体的产生会进一步降低体系的流变强度, 使底侵岩浆更容易侵入。辉石在上地幔(如超镁铁质橄榄岩)和深部地壳(如镁铁质麻粒岩)中都能够显著出现, 辉石的含水性比共生的橄榄石(Hauri等, 2006; Yang等, 2008a; Demouchy和Bolfan-Casanova, 2016)或长石(Yang等, 2008b)都强; 由于所在体系并不是封闭状态, 辉石脱出的水会被熔体携带脱离体系而不会简单地进入橄榄石等矿物结构中(特别是橄榄石在浅部地幔条件下的储水能力并不强(Ardia等, 2012; Yang, 2016))。另一方面, 早期地球形成和分异过程中可能一直有水的存在(Morbidelli等, 2000; Keppler和Smyth, 2006), 这意味着地壳和浅部地幔矿物中含水性饱和条件是可以满足的。总的来说, 体系氧化还原状态转变导致辉石和长石脱水, 产生强烈壳幔和壳内分异以及地壳生长(Yang, 2012; Yang等, 2014; Liu和Yang, 2020)。这有可能是早期地壳快速生长的重要原因, 也就是主要与氧化还原状态驱动下辉石(和长石)含水性的变化有关。

虽然40亿年前可靠的天然地质样品还很缺乏, 已有研究表明早期壳幔体系主要组成矿物的化学成分(比如铁、镁、铝等)可能与现今不同(Boyd, 1987; Griffin等, 2003, 2009)。羟基形式水在矿物中的耦合机

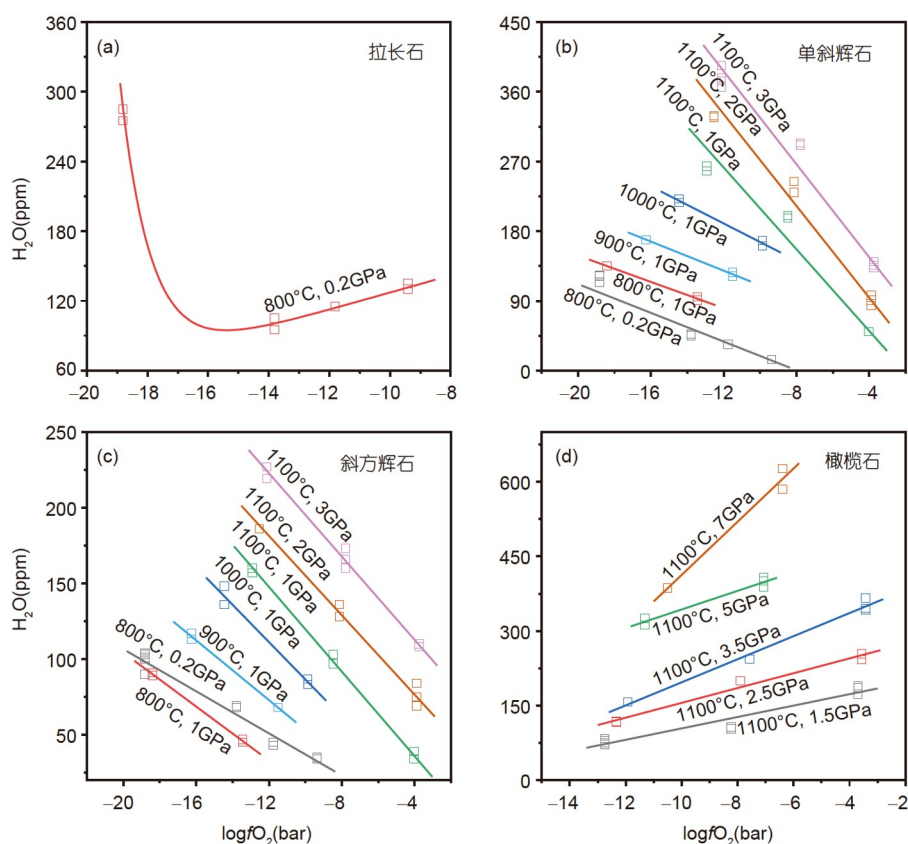


图4 氧化还原状态驱动壳幔主要组成矿物含水性变化

修改自Liu和Yang (2020)

制和赋存能力与其他离子的取代作用和电荷平衡有关 (Keppler和Smyth, 2006), 因此矿物化学成分的变化会引起矿物含水性的变化。然而, 这并不会改变图4中所观测到的矿物水含量与氧化还原状态间的依赖关系 (比如正相关或负相关等), 虽然两者间数据趋势变化的程度 (比如拟合曲线斜率的相对大小) 会有所不同 (Liu和Yang, 2020)。如果确实是这种氧化还原状态伴随的脱水作用最终导致了早期地壳的快速生长, 那么矿物脱水可能在早期壳幔中是相对普遍现象, 这会加剧早期地表水圈的形成并改变地表环境。

### 3.3 碳的熔融和冻结作用

深部碳循环是学术界近20年来的一个研究热点 (Hazen等, 2013; 李曙光和汪洋, 2018; Liu等, 2019; Plank和Manning, 2019)。碳酸盐会显著降低橄榄岩的熔点, 碳酸盐的熔融作用是很多学者关注的一个方面 (Dasgupta和Hirschmann, 2006; Rohrbach和Schmidt,

2011; Stagno等, 2013)。海底沉积物中含有碳酸盐, 因而洋壳深俯冲能将地表碳传输到地球内部, 这些碳随俯冲深度的增加会发生一系列物理化学变化 (包括脱碳作用), 并对深部地幔过程和动力学产生影响。然而, 碳是一种强变价元素, 具有9个价态的变化 (从+4到-4, 包括0价), 其稳定存在形式从+4价二氧化碳和碳酸盐、0价石墨和金刚石到-4价甲烷和碳化硅, 这些形式的碳以及中间价态的碳 (如C-H化合物) 在地球内部都能出现。这种价态的多样性, 使得碳的赋存形式和效应强烈受制于氧化还原状态, 比如氧化条件下碳主要以二氧化碳和碳酸盐存在, 而还原条件下主要以石墨、金刚石等存在。

地球内部随深度增加逐渐变得更加还原 (图1a), 因而板块深俯冲过程中洋壳携带的碳酸盐会发生两个方面的变化: 其一是在较浅深度由于脱水脱碳作用会释放一部分碳, 产生的含水含碳流体或熔体会交代上覆地幔楔 (Plank和Manning, 2019); 其二是在超过约

200km深度后, 剩余的碳大都转化为还原态的石墨或金刚石, 甚至局部地区产生还原态的含 $\text{CH}_4$ 地质流体(Rohrbach和Schmidt, 2011; Stagno等, 2013). 在碳的不同形式物种中, 氧化态的碳酸盐(包括二氧化碳)能够引发熔融作用, 而还原态的石墨、金刚石等并不会对地幔岩石的熔融有明显效应. 这使得Rohrbach和Schmidt(2011)根据碳酸盐在高温高压条件下的稳定性, 提出了碳的氧化还原冻结和熔融作用(redox freezing和melting). 也就是说: 随着俯冲深度的增加, 洋壳中碳酸盐转变为石墨或金刚石, 这部分碳向地球内部的传输并不会导致地幔的熔融, 也就是氧化还原状态冻结了碳的熔融效应; 而深部地幔物质由于上涌、地幔对流等因素向浅部传输时, 在浅部氧化态地幔中石墨、金刚石等还原态碳转变为碳酸盐, 会引起地幔熔融, 也就是氧化还原状态引起的熔融效应(图5). 这两个方面一起, 共同构成了全地幔尺度上的动力学作用, 熔融发生的位置和构造环境受控于氧化还原状态(Rohrbach和Schmidt, 2011; Foley, 2011). 这还有可能会直接导致地球物理观测到的一些低速和高导特征(Rohrbach和Schmidt, 2011; Dasgupta等, 2013).

严格来讲, 这种碳的熔融作用主要发生在大洋中脊和洋岛等的下方, 也就是岩浆向地表释放的活动构造环境中(Dasgupta和Hirschmann, 2006; Rohrbach和Schmidt, 2011; Foley, 2011). 在克拉通等相对稳定的正常地幔中, 碳酸盐的熔融效应可能并不显著. 这是因为, 碳酸盐的熔融效应事实上还取决于体系中碳酸盐的含量, 如果碳酸盐含量低, 它能产生的包括部分熔融在内的物理化学效应并不明显. 正常地幔源区碳的含量其实并不高, 表示成C的形式只有约20ppm

(1ppm=1 $\mu\text{g g}^{-1}$ )或者表示成 $\text{CO}_2$ 的形式只有约70ppm(Saal等, 2002). 这使得浅部地幔多数地区能产生的碳酸盐熔体分数不超过0.03%(Hirschmann, 2010), 这种极低含量的碳酸盐可能不足以引发显著的宏观效应; 而在更深的地幔中, 由于体系高度还原, 碳酸盐同样不可能大量出现(Stagno等, 2013). 但最近, 一些研究者提出在上地幔底部还原态的环境中可能存在一层碳酸盐化的橄榄岩(Sun等, 2018). 这是一个有意思的模型, 如果确实如此的话, 碳的氧化还原动力学可能需要去重新认识.

### 3.4 氢的熔融和冻结作用

固体地球中的氢也就是我们通常所说的水. 深部水循环是近30年来学术界的前沿和研究热点, 这是因为氢的活泼性非常强, 因而具有很多突出的物理、化学和动力学效应. 与碳主要以碳酸盐、石墨、金刚石等独立含碳相的形式存在不同, 氢进入硅酸盐矿物的晶体结构中主要以结构水形式存在. +1价的氢( $\text{H}^+$ )在硅酸盐矿物中出现的方式主要是与电负性强的 $\text{O}^{2-}$ 相结合构成羟基, 氢的出现会断开硅酸盐架构中的部分Si-O键, 从而弱化矿物和岩石, 使其流变强度减弱且易于发生熔融; 同时由于氢的离子半径极小(是已知元素中最小的), 在矿物晶格中自由活动的的能力很强, 从而显著影响矿物的几乎各种性质(Bell和Rossman, 1992; Keppler和Smyth, 2006; Peslier等, 2017). 前文提及, 氧化还原状态驱动矿物中羟基含量本身的变化可能是导致早期地壳快速生长的重要原因, 本节介绍的是氢价态变化引发的另一种深部动力学作用机制.

氢具有+1和0两种价态. 前者在硅酸盐矿物中的赋存形式以羟基为主, 而后者则是分子氢( $\text{H}_2$ ). 过去人们认为氢在地球内部主要以羟基形式存在于矿物的晶体结构中, 但最近研究(Yang等, 2016; Moine等, 2020)表明, 分子氢也是深部地幔中一种重要形式的结构水(图6). 与羟基形式的氢不同, 分子氢并不参与成键, 而是以占据晶格间隙的形式填充在矿物结构空腔中(Yang等, 2016). 这使得分子氢并不具备羟基的各种物理化学效应, 但由于它的极度还原特征会导致体系较强的还原性. 此外, 分子氢的赋存受矿物成分和类型影响不大, 而是受控于压强: 分子氢在浅部地幔低压条件下的赋存能力很弱, 而在深部地幔高压条件下的储量可能很显著(Yang等, 2016). 这意味着早期还原态地幔

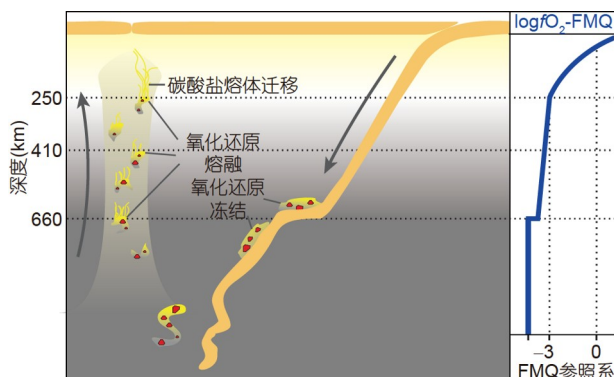


图5 碳的氧化还原熔融和冻结作用

修改自Rohrbach和Schmidt(2011)、Stagno等(2013)

中, 继承自太阳星云中的分子氢可能是矿物结构中主要形式的水; 而在现今地幔中, 浅部氧化态地幔中的水主要是羟基, 而深部还原态地幔中的水可能主要是分子氢(图6)。起源于深部地幔的地幔柱, 其携带的分子氢在浅部地幔中会转化为羟基, 从而造成地幔柱相对富水的特征, 比如深源洋岛玄武岩(OIB)的水含量(可达1000ppm左右)比浅部地幔(约50~200ppm)明显偏高(Saal等, 2002; Dixon等, 2002; Peslier等, 2017)。当板块向地球内部俯冲时, 其中羟基形式的水在深部还原态地幔中可能会部分转化成分子氢, 因而弱化体系的熔融能力; 而当深部物质向地表附近传输时, 其中的分子氢在浅部氧化态地幔中会转化为羟基, 增强体系的熔融能力。这就是氢的氧化还原冻结和熔融作用(与碳类似), 同样是全地幔尺度上的一种动力学作用。

碳与氢的氧化还原冻结和熔融动力学, 在本质上都与体系中铁的价态变化有关, 分别可以表述为 $C^{4+} + 4Fe^{2+} = C + 4Fe^{3+}$ 和 $2H^{+} + 2Fe^{2+} = H_2 + 2Fe^{3+}$ 。这产生了很有意思的现象, 也就是在还原态的深部地幔中, 0价的碳(石墨或金刚石)可以与 $Fe^{3+}$ 稳定共存, 而0价的氢(分子氢)也可以与 $Fe^{3+}$ 稳定共存。这意味着, 深部还原地幔中富集 $Fe^{3+}$ 的特征(McCammon, 2005)除了可能与金属铁的存在(Frost等, 2004)有关外(也就是前文提到的铁的

歧化反应, 即 $3Fe^{2+} = 2Fe^{3+} + Fe$ ), 金刚石或者矿物结构中分子氢的少量出现也都可以很好地解释, 这三者具有可比拟的维持体系高 $Fe^{3+}$ 含量和强还原性的能力。而且, 要达到同样的强还原态效果, 理论上分子氢所需要的量会较碳和铁更少一些。目前, 由于缺乏有效的下地幔直接样品约束, 这几种稳定 $Fe^{3+}$ 的机制都是有可能的。有意思的是, 一些学者对深源地幔熔岩样品的氢同位素组成进行了测定分析, 发现下地幔中可能存在保留了太阳星云原始组成的原生水(Hallis等, 2015)。根据分子氢在固态矿物结构中的赋存, Yang等(2016)提出了在早期地球诞生和演化的过程中, 原始太阳星云中的原始氢(分子氢)有可能显著存储在还原态的深部地幔中, 从而为地球上水的起源提供了一种新的解释机制。如果Hallis等(2015)的发现是正确的话, 那么Yang等(2016)关于分子氢在深部地球中的赋存以及地球上水的起源模型倒是得到了一定的支持。

### 3.5 元素迁移和成矿作用

在地球演化过程中, 高度分散的重要物质(如元素、矿物、化合物等)经由某种或某些作用会在地壳或浅部地幔中富集, 并在特定地质环境中聚集形成相应矿床。成矿作用与成矿元素的性质和物理化学环境

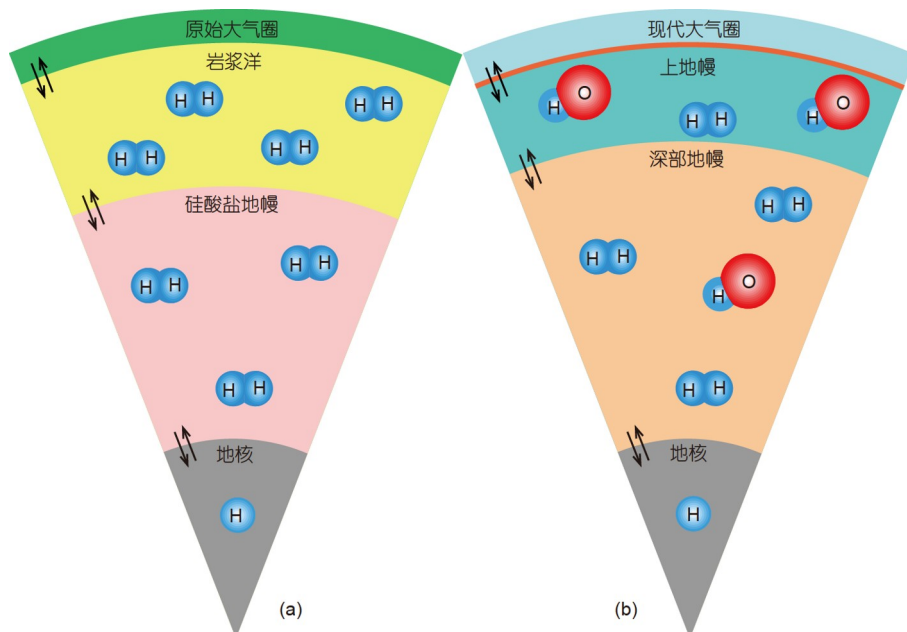


图6 氧化还原状态驱动的内部水赋存类型

修改自Yang等(2016)

等因素密切相关, 目前成矿作用类型的划分以及成矿作用基本理论已经较为成熟, 但元素发生成矿作用的具体过程和机理仍然存在未解之处或伴随一定争议, 尤其是高度分散元素发生超常富集的机制依然是学术界的难题之一(Hedenquist和Lowenstern, 1994; McQueen, 2005; Williams-Jones和Heinrich, 2005; Hou和Wang, 2019; Lee和Tang, 2020). 在众多影响因素中, 氧化还原状态对成矿作用起着重要制约作用, 能够影响成矿元素的迁移和赋存, 也是成矿机制研究中倍受关注的对象(Ishihara, 1977; Blevin和Chappell, 1992; Kigai, 2011; Zhang等, 2017; Liu等, 2018, 2020).

岩浆的氧化还原状态显著影响很多重要金属元素的成矿作用, 但由于不同成矿金属元素性质和活动能力以及岩浆化学成分的差异, 它们的成矿岩浆氧化还原状态并不相同(图7). 事实上, 学术界很早就发现不同成矿作用与岩浆氧化还原状态的亲缘性: 对于花岗岩相关的矿床来说, 斑岩铜矿往往与氧化性岩浆有关, 锡矿一般与还原性岩浆有关, 而钨矿和钼矿大致介于两者之间(Ishihara, 1977; Thompson等, 1999; Ballard等, 2002; Sillitoe, 2005; Seo等, 2012; 孙卫东, 2020). 氧化还原状态对成矿作用的影响主要通过两个途径: (1) 改变成矿金属元素络合离子价态从而控制成矿作用, 这在亲硫元素铜和金等矿床形成过程中尤为突出; (2) 改变成矿金属元素本身的价态从而控制成矿作用, 这在具有多种化合价态的锡等矿床的形成过程中扮演了重要角色. 简单来说, 硫在氧化和还原态岩浆中的赋存形式分别以硫酸盐( $\text{SO}_4^{2-}$ )和硫离子( $\text{S}^{2-}$ )为主, 前者在岩浆中的溶解能力远超过后者, 使得岩浆中能容纳更高含量的铜和金等而利于成矿(Haughton等, 1974; Carroll和Webster, 2018); 锡在氧化和还原态岩浆中的赋存形式分别以+4价( $\text{Sn}^{4+}$ )和+2价( $\text{Sn}^{2+}$ )的氧化物为主, 前者在岩浆中的溶解能力强过后者, 使得岩浆中能容纳更高含量的锡而利于成矿(Taylor和Wall, 1992; Linnen等, 1996; Schmidt等, 2021). 这些岩浆氧化还原状态引起的金属成矿作用, 相对来说较早就引起了学术界的关注, 但很多体系仍然缺乏定量化的实验约束.

作为一个热力学参数, 氧化还原状态有可能直接影响体系的热力学性质乃至一些元素的活动能力. 这使得, 即使对一些不含变价元素或者变价元素不直接参与成矿作用的体系来说, 氧逸度也同样可能影响金属成矿作用, 但这有待进一步研究的检验. 此外, 对矿

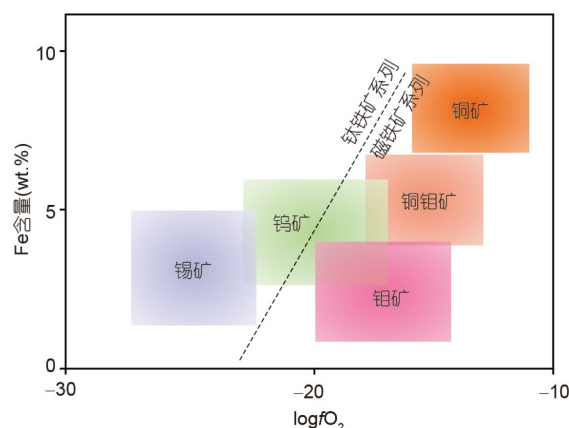


图7 岩浆氧化还原状态与不同的成矿类型  
修改自Thompson等(1999)

床的研究表明金属成矿作用事实上要更复杂. 比如对于斑岩铜-金矿来说, 已经发现一些矿床具有高度还原的矿物组合(如相对富集磁黄铁矿和 $\text{CH}_4$ 流体包裹体), 指示其母岩浆可能是还原性的而不是通常认为的氧化性(Rowins, 2000). 这并不意味着已有的关于斑岩铜-金矿与氧化性岩浆相关的模型不正确, 而是表现出自然界斑岩铜-金矿成矿机制的复杂性, 无论氧化还是还原的岩浆体系都有可能衍生出铜的成矿作用(Rowins, 2000). 这说明, 氧化还原状态并不是控制金属成矿作用的唯一因素, 岩浆组成乃至后期(包括热液阶段)演化等会对成矿作用产生影响, 相关的成矿机制仍然需要探索.

### 3.6 软流圈的低波速特征

板块构造是地球区别于太阳系其他类地星体的另一个重要特征, 而软流圈的存在是板块构造运动的重要前提. 地球物理学探测表明, 软流圈可能具有地震波的低波速和强衰减特征(Richard等, 2002; Höink和Lenardic, 2008; Fischer等, 2010; Rychert等, 2021), 但造成这些现象的起因一直处于争议中. 学术界长期以来存在两种观点: 一种是固态橄榄岩主要组成矿物本身的固有性质, 特别是与矿物中的结构水有关(Karato和Jung, 1998; Stixrude和Lithgow-Bertelloni, 2005; Priestley和McKenzie, 2006; Karato, 2012); 另一种是体系中少量存在的熔体, 与部分熔融有关(Anderson和Spetzler, 1970; Kawakatsu等, 2009; Clark和Leshner, 2017; Selway和O'Donnell, 2019). 岩石学和热力学研

究的结果表明, 浅部地幔(包括软流圈对应深度)中的熔体主要是硅酸盐熔体(玄武质), 其总体上是高度贫碳的, 且在大洋中脊或热点正下方以外地区熔体能够稳定存在的熔体含量不超过0.1%(Plank和Langmuir, 1992; Hirschmann, 2010). 如果含量更高的话, 那么熔体会由于其密度低以及重力分异而在地质尺度上是不稳定的(McKenzie, 1984; Karato, 2012). 这两种学术观点的争议, 截止目前也未得到妥善解决.

最近, Cline II等(2018)在高温高压条件下研究了橄榄石波速性质的影响因素. 他们的数据表明, 橄榄石的波速对水含量并不敏感; 然而, 氧化还原状态的改变会影响橄榄石的晶体缺陷, 从而对其波速性质产生显著效应. 这主要体现在, 氧化还原状态升高会降低橄榄石的波速并导致其强衰减(图8). 由此, Cline II等(2018)提出, 至少一些地区的软流圈波速特征可能受体系氧化还原状态的影响, 软流圈和岩石圈之间的界面可能并不是水造成的. 这意味着, 要造成地球物理观测到的上地幔波速特征, 大洋中脊正下方应该是减压熔融产生的熔体起主导作用, 而在至少一些地区(比如地幔楔)氧化还原状态可能扮演了重要角色. 这提供了解释上地幔波性质的一种新模型, 并且与已有解释机制有所区别. 由于上地幔随深度增加逐渐变得更还原(图1), 那么按照Cline II等(2018)的实验数据, 这种氧化还原状态本身的转变会改变橄榄石的波速, 这种效应有可能会造成地球物理学观测的浅部地幔波速特征. 如此一来, 至少一些地区的板块构造动力学就与上地幔氧化还原状态有关. 但这是否是软流圈低波速和波速强衰减的唯一机制以及是否具有普适性在目前还不清楚.

需要说明的是, 软流圈到底具有哪些典型特征在目前并不明确, 甚至不同研究人员和不同研究方法对软流圈边界的认识也并不统一(Fischer等, 2010). 一些资料中提及的软流圈具有低波速、低黏度和高电导等性质, 事实上是基于上地幔中观测到的低速带、低黏度层和高导层在深度分布上基本一致的假设. 受测定技术手段和分辨率等方面的影响, 目前对同一地区同时开展地震波速和电磁测定的联合研究并不多, 特别是在大洋上几乎还没有可靠的同步数据. 目前对大陆上若干地区的联合测定研究表明, 地球内部的低速带和高导层并不是完全重合一致的(Jones等, 2013; 滕吉文等, 2014; 王帅军等, 2014). 因此, 要准确认识软流圈

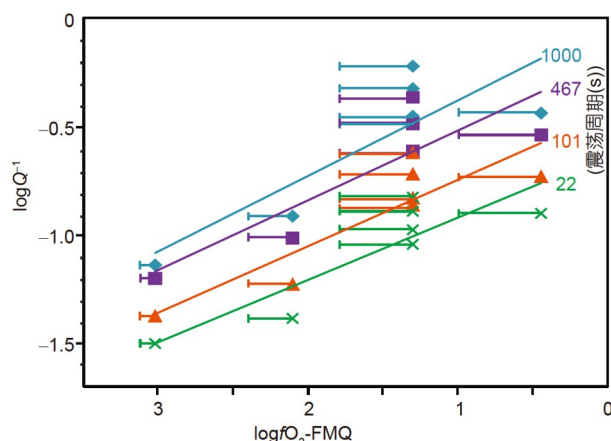


图8 氧化还原状态引起的橄榄石波速衰减变化  
Q, 衰减因子; 修改自Cline II等(2018)

和板块构造运动的动力学起因, 这些地球物理探测方面的工作还有待加强.

### 3.7 核幔边界的有氧运动

核幔边界是固态硅酸盐地幔与液态铁质地核相交接的地带, 深俯冲板块有可能在此处汇集, 超深起源的地幔柱也可能起源于此处. 因此, 核幔边界可能是地球内部热作用和化学作用都非常剧烈的场所, 并对整个地球的动力学和地表环境有显著影响. 地球长期以来发生的各种大型地质事件, 包括地幔对流、地幔柱活动、超大陆裂解、大氧化事件乃至生物大灭绝等, 是否有可能是由某种共同机制造成和控制的呢?

近年来, 北京高压科学研究中心毛河光团队通过高温高压实验, 对一些特殊形式氧化物的晶体结构、稳定性、化学反应、物理效应等方面开展了系统性的研究. 他们发现, 如果深俯冲板块能够携带足够多的针铁矿( $\text{FeOOH}$ )和水到达核幔边界附近的话, 会产生 $\text{FeO}_2$ 形式的超氧化物(Hu等, 2016; Liu等, 2017; Mao和Mao, 2020), 从而在下地幔的底部形成一种特殊的储氧层并产生一种新型的“有氧”运动(图9). 这个储氧层的密度较下地幔矿物偏高, 但又低于地核密度, 因而可以暂时稳定堆积在核幔边界附近. 在地核高温的驱动下, 储氧层的底部会发生分解反应, 会产生不同形式的富氧的Fe-O化合物等物质并释放出强氧化性的氧气. 富氧物质向浅部的迁移上升, 有可能形成超级地幔柱; 而氧气的爆发式释放, 会扰动地幔对流, 甚至导致超大陆裂解和合并. 富氧超级地幔柱到达浅部地

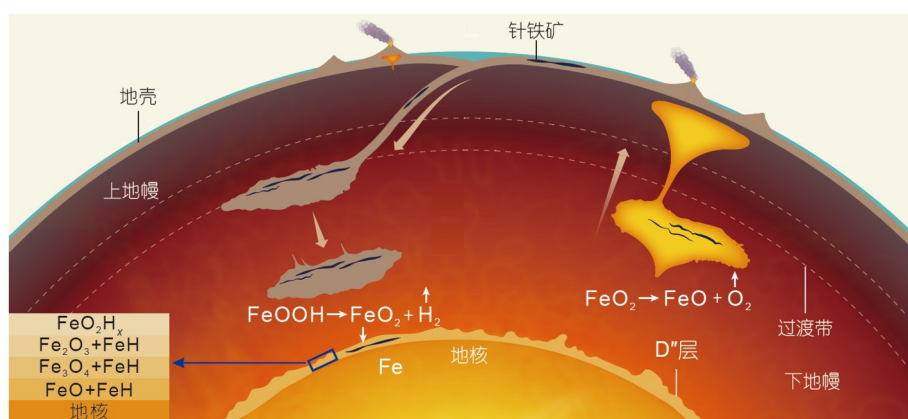


图 9 核幔边界附近的有氧运动示意图

修改自 Yagi(2016)和 Mao和Mao(2020)

球时会引起熔融和形成大火成岩省,氧气的急剧释放则有可能导致约23亿年前大气圈的大氧化事件.地质史上类似的氧爆事件甚至可能造成了超大陆的周期性旋回,并造成了生物大灭绝(和兴起)等多种重大地质事件.这种有氧运动,为理解地球内部运行机制和地表环境变化提供了全新的解释(Mao和Mao, 2020).

这种深部地幔中极高压条件下的有氧运动,通过三种关键元素Fe、O和H以及相关的氧化还原反应,把地球内外不同时间和不同空间尺度上的多种重大地质事件有机地串联了起来(Yagi, 2016; Mao和Mao, 2020).这个模型要求满足两个重要前提条件:(1)在远远超过约23亿年前的大气圈大氧化事件之前,板块俯冲(也就是板块构造运动)就已经启动和成熟;(2)板块俯冲能够再循环显著量的针铁矿和/或大量的水到达核幔边界附近.从地球的漫长演化和复杂历史来看,这些条件是有可能得到满足的,但仍然需要从地球科学其他学科进行多角度联合检验.值得肯定的是,这种氧化还原状态参与的核幔边界有氧运动以及相关的动力学,从一个新的角度对地球内部过程以及地球内外联动进行了阐述,为认识深部地球的性质和过程提供了新的思路.

### 3.8 岩浆去气作用和产物

地表附近的大气圈和水圈乃至环境变化受控于岩浆去气作用(degassing).去气作用主要是指岩浆中H、C、N、S、O等挥发分向地球浅部和外部的释放,其本质在于:挥发分大都是不相容元素,地幔和地壳的部分熔融使得熔体富集挥发分,这些熔体到达地表附近时由于压强显著降低,其中溶解的挥发分就会释放

出来进入大气圈和水圈(Allègre等, 1987; Holland和Turekian, 2014).由于地幔岩浆活动的规模和程度较地壳更为显著,一般用地幔去气来泛指岩浆的去气作用,但值得说明的是地壳岩浆去气也会在局部地区影响大气圈的组成.岩浆去气作用的产物(包括类型和相对含量)强烈受氧化还原状态控制,但在一定程度上也受温度、压强、初始岩浆挥发分含量等的影响.

岩浆去气作用主要发生在地表附近的低压条件下,事实上很多相关的研究都是一个大气压(1bar)下开展的.在低压高温的环境氛围中,挥发性气体表现出近似理想气体的行为,因而热力学模拟是研究岩浆去气作用的强有力工具.压强会影响岩浆去气作用的产物,但主要是对体系中不同组分的相对含量有所影响;而温度会显著影响去气产物中的挥发分类型(图10a).对于同种类型(比如花岗质或玄武质)的岩浆来说,通常情况下其在地表附近发生去气作用的温度和压强变化范围并不大,因而总体上来说两者的效应并不显著.相对来说,玄武质岩浆去气的温度一般较高(比如超过1200℃),而花岗质岩浆去气的温度相对较低(比如低于800℃).两者去气产物的最大区别是低温条件下会产生CH<sub>4</sub>而高温无法产生(图10a),这是因为地表附近低压条件下CH<sub>4</sub>在低温下稳定而在高温下不稳定(Hirschmann, 2012; Yang等, 2014).因此,虽然深部地幔高压环境中CH<sub>4</sub>能够稳定存在(Zhang和Duan, 2009; Song等, 2009; Tao等, 2018),但相关的岩浆活动在地表低压条件下的高温去气作用并不能直接产生CH<sub>4</sub>.地表附近无机成因CH<sub>4</sub>的形成对早期地球初级有机细胞的诞生和演化具有重要的科学意义,这为自然条件

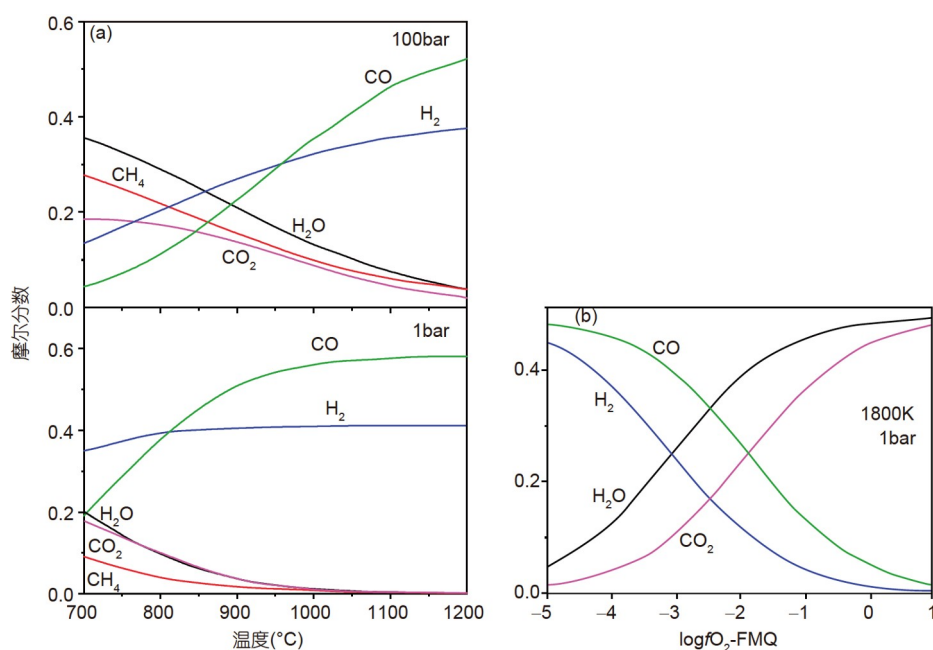


图 10 花岗质(a)和玄武质(b)岩浆去气作用

(a) 修改自Yang等(2014); (b) 修改自Ortenzi等(2020)

下生命的诞生和演化提供了重要条件。相较于温度和压强,氧化还原状态强烈影响岩浆去气的产物和相对组成(图10b):氧化条件下去气产物主要是氧化态的H<sub>2</sub>O和CO<sub>2</sub>,而还原条件下去气产物主要是还原态的CO和H<sub>2</sub>,这些气体又进一步影响了大气圈的组成和氧化还原状态。岩浆的氧化还原状态受控于其地球内部源区,因而地球内部圈层与地表大气圈的氧化还原状态是具有一定耦合关系的。

值得说明的是,基于气体平衡的热力学模拟往往只考虑了理想条件下不同类型挥发分间可能的组合关系,并没有充分考虑这些挥发分间非理想态的复杂反应,同时也忽略了真实地球内部矿物-熔体-气体之间的复杂依赖关系。事实上在地球内部条件下,一定量的硅酸盐矿物可以溶解在C-H-O-N-S等组成的含水流体介质中(Morey等, 1962; Weill和Fyfe, 1964; Manning, 1994),意味着这些挥发分并不是纯粹的挥发分。也就是说这些挥发分本身与硅酸盐矿物之间是有所关联的。这不仅发生在超临界流体阶段,甚至在形成超临界流体的温压条件之外也可以发生。但这种复杂的关联性在已有的热力学模拟研究中几乎没有被考虑过,这是否以及在多大程度上会影响气体平衡的模拟结果尚不明确。

## 4 结论和展望

近年来,氧化还原地球动力学吸引了国际上很多学者的浓厚研究兴趣。作为一个尚处于萌芽状态的新研究方向,氧化还原地球动力学展示出了强大的发展潜力和广阔的应用前景,并已经在地球从诞生之初到当前的长期演化以及从地表到地核的复杂圈层作用等诸多方面取得了一系列原创性极强的成果。通过氧化还原状态这个核心参数,氧化还原地球动力学把地球内部不同圈层间的反应以及地球内外不同圈层间的联动从时间和空间角度上有机地联系了起来。氧化还原地球动力学的综合性和学科交叉性很强,关注的是较大时间和空间尺度上不同圈层间的复杂作用和耦合关系,因而具有鲜明的地球系统科学的特点。除了本文重点介绍的地球自身,氧化还原地球动力学还在月球与其他类地行星的诞生和演化等方面也取得了很多极具创新性的认识(Gaillard和Scaillet, 2014; Li等, 2016)。

截至目前,氧化还原地球动力学主要是使用氧化还原状态驱动的元素属性变化对地球内部过程和动力学等方面进行研究,但现阶段只涉及了有限的若干元素,研究范畴还有待进一步拓展。此外,氧化还原状态驱动的同位素属性变化有可能为氧化还原地球动力学

这个方面注入新的活力, 对开展地球和类地星体研究提供新的思路, 但这个方向的工作相对来说更为缺乏, 目前只有极少数学者初步考虑了氧化还原状态对个别同位素分馏的效应. 虽然国内有一些学者已经加入了氧化还原地球动力学的研究队伍, 但总体体量相对于国内其他学科还存在显著不足, 特别是与国际上其他国家相比还有不少差距. 考虑到这个研究方向的前沿性、新颖性和萌芽状态, 通过这一领域的工作, 有可能在国际上占据领先地位, 并取得一些全新的地球科学认识.

**致谢** 与德国巴伐利亚地质研究所Catherine McCammon研究员讨论了地幔氧化还原状态控制机制, 与浙江大学徐义贤教授讨论了地球物理波速和电磁探测技术, 与长安大学吴昌志教授交流了成矿过程中的元素迁移, 这些加深了笔者对一些相关问题的认识. 感谢三位审稿人的评审意见.

## 参考文献

- 李曙光, 汪洋. 2018. 中国东部大地幔楔形成时代和华北克拉通岩石圈减薄新机制——深部再循环碳的地球动力学效应. *中国科学: 地球科学*, 48: 809–824
- 刘从强, 李和平, 黄智龙, 苏根利. 2001. 地幔氧逸度的研究进展. *地学前缘*, 8: 73–82
- 孙卫东. 2020. 地球氧逸度. *地球化学*, 49: 1–20
- 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: 1879–1890
- 滕吉文. 2001. 地球内部物质、能量交换与资源和灾害. *地学前缘*, 8: 1–8
- 滕吉文, 李松岭, 张永谦, 赵金仁, 皮娇龙, 王夫运, 闫雅芬, 杨辉, 胡国泽, 潘素珍. 2014. 秦岭造山带与沉积盆地和结晶基底地震场及动力学响应. *地球物理学报*, 57: 770–788
- 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: 1799–1817
- 王帅军, 王夫运, 张建狮, 嘉世旭, 张成科, 赵金仁, 刘宝峰. 2014. 华北克拉通岩石圈二维P波速度结构特征——文登-阿拉善左旗深地震测深剖面结果. *中国科学: 地球科学*, 44: 2697–2708
- Allègre C J, Staudacher T, Sarda P. 1987. Rare gas systematics: Formation of the atmosphere, evolution and structure of the Earth's mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 81: 127–150
- Anderson D L, Spetzler H. 1970. Partial melting and the low-velocity zone. *Phys Earth Planet Inter*, 4: 62–64
- Ardia P, Hirschmann M M, Withers A C, Tenner T J. 2012. H<sub>2</sub>O storage capacity of olivine at 5–8 GPa and consequences for dehydration partial melting of the upper mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 345–348: 104–116
- Armstrong K, Frost D J, McCammon C A, Rubie D C, Boffa Ballaran T. 2019. Deep magma ocean formation set the oxidation state of Earth's mantle. *Science*, 365: 903–906
- Aulbach S, Stagno V. 2016. Evidence for a reducing Archean ambient mantle and its effects on the carbon cycle. *Geology*, 44: 751–754
- Ballard J R, Palin M J, Campbell I H. 2002. Relative oxidation states of magmas inferred from Ce(IV)/Ce(III) in zircon: Application to porphyry copper deposits of northern Chile. *Contrib Mineral Petrol*, 144: 347–364
- Bell D R, Rossman G R. 1992. Water in Earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255: 1391–1397
- Birner S K, Cottrell E, Warren J M, Kelley K A, Davis F A. 2018. Peridotites and basalts reveal broad congruence between two independent records of mantle  $f_{\text{O}_2}$  despite local redox heterogeneity. *Earth Planet Sci Lett*, 494: 172–189
- Blevin P L, Chappell B W. 1992. The role of magma sources, oxidation states and fractionation in determining the granite metallogeny of eastern Australia. *Earth Environ Sci Trans R Soc Edinb*, 83: 305–316
- Blundy J, Melekhova E, Zibera L, Humphreys M C S, Cerantola V, Brooker R A, McCammon C A, Pichavant M, Ulmer P. 2020. Effect of redox on Fe-Mg-Mn exchange between olivine and melt and an oxybarometer for basalts. *Contrib Mineral Petrol*, 175: 103
- Boyd F R. 1987. High- and low-temperature garnet peridotite xenoliths and their possible relation to the lithosphere-asthenosphere boundary beneath Africa. In: Nixon P H, ed. *Mantle Xenoliths*. Hoboken: John Wiley and Sons. 403–412
- 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
- Brounce M N, Kelley K A, Cottrell E. 2014. Variations in  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  of Mariana Arc basalts and mantle wedge  $f_{\text{O}_2}$ . *J Petrol*, 55: 2513–2536
- 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. *Am J Sci*, 290: 1093–1116
- Campbell I H. 2003. Constraints on continental growth models from Nb/U ratios in the 3.5 Ga barberton and other Archean basalt-komatiite suites. *Am J Sci*, 303: 319–351
- Canil D. 1997. Vanadium partitioning and the oxidation state of Archean komatiite magmas. *Nature*, 389: 842–845
- Canil D, O'Neill H S C, Pearson D G, Rudnick R L, McDonough W F, Carswell D A. 1994. Ferric iron in peridotites and mantle oxidation states. *Earth Planet Sci Lett*, 123: 205–220

- 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
- Carroll M R, Webster J D. 2018. Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas. In: Carroll M R, Holloway J R, eds. *Volatiles Magmas*, Berlin: De Gruyter. 231–280
- Cavosie A, Valley J, Wilde S. 2019. The oldest terrestrial mineral record: Thirty years of research on Hadean zircon from Jack Hills, Western Australia. In: van Kranendonk M, Bennett V, Hoffmann E, eds. *Earths Oldest Rocks*. Amsterdam: Elsevier. 255–278
- Chen M, Shu J, Xie X, Tan D, Mao H K. 2018. Natural diamond formation by self-redox of ferromagnesian carbonate. *Proc Natl Acad Sci USA*, 115: 2676–2680
- 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
- Clark A N, Leshner C E. 2017. Elastic properties of silicate melts: Implications for low velocity zones at the lithosphere-asthenosphere boundary. *Sci Adv*, 3: e1701312
- Cline II C J, Faul U H, David E C, Berry A J, Jackson I. 2018. Redox-influenced seismic properties of upper-mantle olivine. *Nature*, 555: 355–358
- Cottrell E, Kelley K A. 2013. Redox heterogeneity in mid-ocean ridge basalts as a function of mantle source. *Science*, 340: 1314–1317
- Dai L, Karato S. 2014. Influence of oxygen fugacity on the electrical conductivity of hydrous olivine: Implications for the mechanism of conduction. *Phys Earth Planet Inter*, 232: 57–60
- Dasgupta R, Hirschmann M M. 2006. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide. *Nature*, 440: 659–662
- Dasgupta R, Mallik A, Tsuno K, Withers A C, Hirth G, Hirschmann M M. 2013. Carbon-dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle. *Nature*, 493: 211–215
- Debret B, Reekie C D J, Mattielli N, Beunon H, Ménez B, Savov I, Williams H M. 2020. Redox transfer at subduction zones: Insights from Fe isotopes in the Mariana forearc. *Geochem Persp Lett*, 12: 46–51
- Delano J W. 2001. Redox history of the Earth's interior since 3900 Ma: Implications for prebiotic molecules. *Origins Life Evol Biosphere*, 31: 311–341
- Demouchy S, Bolfan-Casanova N. 2016. Distribution and transport of hydrogen in the lithospheric mantle: A review. *Lithos*, 240–243: 402–425
- Dhuime B, Hawkesworth C J, Delavault H, Cawood P A. 2017. Continental growth seen through the sedimentary record. *Sediment Geol*, 357: 16–32
- Dhuime B, Hawkesworth C J, Cawood P A, Storey C D. 2012. A change in the geodynamics of continental growth 3 billion years ago. *Science*, 335: 1334–1336
- Dixon J E, Leist L, Langmuir C, Schilling J G. 2002. Recycled dehydrated lithosphere observed in plume-influenced mid-ocean-ridge basalt. *Nature*, 420: 385–389
- Fischer K M, Ford H A, Abt D L, Rychert C A. 2010. The lithosphere-asthenosphere boundary. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 38: 551–575
- Fisler D K, Mackwell S J. 1994. Kinetics of diffusion-controlled growth of fayalite. *Phys Chem Miner*, 21: 156–165
- Foley S F. 2011. A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time. *J Petrol*, 52: 1363–1391
- Frost B R. 1991. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. *Rev Mineral Geochem*, 25: 1–9
- Frost D J, Liebske C, Langenhorst F, McCammon C A, Trønnnes R G, Rubie D C. 2004. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle. *Nature*, 428: 409–412
- Frost D J, McCammon C A. 2008. The redox state of Earth's mantle. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 36: 389–420
- Fyfe W S. 1978. The evolution of the Earth's crust: Modern plate tectonics to ancient hot spot tectonics? *Chem Geol*, 23: 89–114
- Gaillard F, Scaillet B. 2014. A theoretical framework for volcanic degassing chemistry in a comparative planetology perspective and implications for planetary atmospheres. *Earth Planet Sci Lett*, 403: 307–316
- Gaillard F, Scaillet B, Pichavant M, Iacono-Marziano G. 2015. The redox geodynamics linking basalts and their mantle sources through space and time. *Chem Geol*, 418: 217–233
- Gennaro E, Paonita A, Iacono-Marziano G, Moussallam Y, Pichavant M, Peters N, Martel C. 2020. Sulphur behaviour and redox conditions in etnean magmas during magma differentiation and degassing. *J Petrol*, 61: ega095
- Griffin W L, O'Reilly S Y, Abe N, Aulbach S, Davies R M, Pearson N J, Doyle B J, Kivi K. 2003. The origin and evolution of Archean lithospheric mantle. *Precambrian Res*, 127: 19–41
- Griffin W L, O'Reilly S Y, Afonso J C, Begg G C. 2009. The composition and evolution of lithospheric mantle: A re-evaluation and its tectonic implications. *J Petrol*, 50: 1185–1204
- Hallis L J, Huss G R, Nagashima K, Taylor G J, Halldórsson S A, Hilton D R, Mottl M J, Meech K J. 2015. Evidence for primordial water in Earth's deep mantle. *Science*, 350: 795–797
- Harrison T M. 2009. The Hadean crust: Evidence from >4 Ga zircons. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 37: 479–505
- Haughton D R, Roeder P L, Skinner B J. 1974. Solubility of sulfur in mafic magmas. *Econ Geol*, 69: 451–467
- Hauri E H, Gaetani G A, Green T H. 2006. Partitioning of water during melting of the Earth's upper mantle at H<sub>2</sub>O-undersaturated

- conditions. *Earth Planet Sci Lett*, 248: 715–734
- Hazen R M, Jones A P, Baross J A. 2013. Carbon in Earth. Washington, DC: Mineralogical Society of America. 698
- Hedenquist J W, Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, 370: 519–527
- Herd C D K. 2008. Basalts as probes of planetary interior redox state. *Rev Mineral Geochem*, 68: 527–553
- Hirschmann M M. 2006. Water, melting, and the deep Earth H<sub>2</sub>O cycle. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 34: 629–653
- Hirschmann M M. 2010. Partial melt in the oceanic low velocity zone. *Phys Earth Planet Inter*, 179: 60–71
- Hirschmann M M. 2012. Magma ocean influence on early atmosphere mass and composition. *Earth Planet Sci Lett*, 341–344: 48–57
- Hoefs J. 1997. Stable Isotope Geochemistry. 4th ed. Heidelberg: Springer-Verlag. 203
- Höink T, Lenardic A. 2008. Three-dimensional mantle convection simulations with a low-viscosity asthenosphere and the relationship between heat flow and the horizontal length scale of convection. *Geophys Res Lett*, 35: L10304
- Holland H D, Turekian K K. 2014. Treatise on Geochemistry. 2nd ed. Oxford: Elsevier
- Hou Z, Wang R. 2019. Fingerprinting metal transfer from mantle. *Nat Commun*, 10: 3510
- Hu Q, Kim D Y, Yang W, Yang L, Meng Y, Zhang L, Mao H K. 2016. FeO<sub>2</sub> and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles. *Nature*, 534: 241–244
- Ishihara S. 1977. The magnetite-series and ilmenite-series granitic rocks. *Min Geol*, 27: 293–305
- Javoy M. 1995. The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophys Res Lett*, 22: 2219–2222
- Jones A G, Fishwick S, Evans R L, Muller M R, Fullea J. 2013. Velocity-conductivity relations for cratonic lithosphere and their application: Example of Southern Africa. *Geochem Geophys Geosyst*, 14: 806–827
- Karato S. 2012. On the origin of the asthenosphere. *Earth Planet Sci Lett*, 321–322: 95–103
- Karato S, Jung H. 1998. Water, partial melting and the origin of the seismic low velocity and high attenuation zone in the upper mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 157: 193–207
- Kasting J F, Egger D H, Raeburn S P. 1993. Mantle redox evolution and the oxidation state of the Archean atmosphere. *J Geol*, 101: 245–257
- Kawakatsu H, Kumar P, Takei Y, Shinohara M, Kanazawa T, Araki E, Suyehiro K. 2009. Seismic evidence for sharp lithosphere-asthenosphere boundaries of oceanic plates. *Science*, 324: 499–502
- Kelley K A, Cottrell E. 2009. Water and the oxidation state of subduction zone magmas. *Science*, 325: 605–607
- Keppler H, Smyth J R. 2006. Water in Nominally Anhydrous Minerals. Washington DC: Mineralogical Society of America. 473
- Kigai I N. 2011. Redox problems in the “metallogenic specialization” of magmatic rocks and the genesis of hydrothermal ore mineralization. *Petrology*, 19: 303–321
- 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
- Lee C T A, Luffi P, Le Roux V, Dasgupta R, Albarède F, Leeman W P. 2010. The redox state of arc mantle using Zn/Fe systematics. *Nature*, 468: 681–685
- Lee C T A, Tang M. 2020. How to make porphyry copper deposits. *Earth Planet Sci Lett*, 529: 115868
- Li Y, Dasgupta R, Tsuno K, Monteleone B, Shimizu N. 2016. Carbon and sulfur budget of the silicate Earth explained by accretion of differentiated planetary embryos. *Nat Geosci*, 9: 781–785
- Li Z X A, Lee C T A. 2004. The constancy of upper mantle  $f_{\text{O}_2}$  through time inferred from V/Sc ratios in basalts. *Earth Planet Sci Lett*, 228: 483–493
- Linnen R L, Pichavant M, Holtz F. 1996. The combined effects of  $f_{\text{O}_2}$  and melt composition on SnO<sub>2</sub> solubility and tin diffusivity in haplogranitic melts. *Geochim Cosmochim Acta*, 60: 4965–4976
- Liu G Q, Zhao K D, Jiang S Y, Chen W. 2018. *In-situ* sulfur isotope and trace element analysis of pyrite from the Xiwang uranium ore deposit in South China: Implication for ore genesis. *J Geochem Explor*, 195: 49–65
- Liu H, Yang X. 2020. Solubility of hydroxyl groups in pyroxenes: Effect of oxygen fugacity at 0.2–3 GPa and 800–1200°C. *Geochim Cosmochim Acta*, 286: 355–379
- Liu H, Liao R, Zhang L, Li C, Sun W. 2020. Plate subduction, oxygen fugacity, and mineralization. *J Ocean Limnol*, 38: 64–74
- Liu J, Hu Q, Kim D Y, Wu Z, Wang W, Xiao Y, Chow P, Meng Y, Prakapenka V B, Mao H K, Mao W L. 2017. Hydrogen-bearing iron peroxide and the origin of ultralow-velocity zones. *Nature*, 551: 494–497
- Liu Y, Chen C, He D, Chen W. 2019. Deep carbon cycle in subduction zones. *Sci China Earth Sci*, 62: 1764–1782
- Malaspina N, Scambelluri M, Poli S, Van Roermund H L M, Langenhorst F. 2010. The oxidation state of mantle wedge majoritic garnet websterites metasomatised by C-bearing subduction fluids. *Earth Planet Sci Lett*, 298: 417–426
- Manning C E. 1994. The solubility of quartz in H<sub>2</sub>O in the lower crust and upper mantle. *Geochim Cosmochim Acta*, 58: 4831–4839
- Mao H K, Mao W L. 2020. Key problems of the four-dimensional Earth system. *Matter Radiat at Extremes*, 5: 038102

- Matjuschkin V, Woodland A B, Frost D J, Yaxley G M. 2020. Reduced methane-bearing fluids as a source for diamond. *Sci Rep*, 10: 6961
- McCammon C. 2005. The paradox of mantle redox. *Science*, 308: 807–808
- McKenzie D. 1984. The generation and compaction of partially molten rock. *J Petrol*, 25: 713–765
- McQueen K G. 2005. Ore deposit types and their primary expressions. In: Butt C R M, Robertson I D M, Scott K M, Cornelius M, eds. *Regolith Expression of Australian Ore Systems*. Bentley: CRC LEME. 1–14
- Moine B N, Bolfan-Casanova N, Radu I B, Ionov D A, Costin G, Korsakov A V, Golovin A V, Oleinikov O B, Deloule E, Cottin J Y. 2020. Molecular hydrogen in minerals as a clue to interpret  $\delta D$  variations in the mantle. *Nat Commun*, 11: 3604
- Morbidelli A, Chambers J, Lunine J I, Petit J M, Robert F, Valsecchi G B, Cyr K E. 2000. Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth. *Meteorit Planet Sci*, 35: 1309–1320
- Morey G W, Fournier R O, Rowe J J. 1962. The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25°C to 300°C. *Geochim Cosmochim Acta*, 26: 1029–1043
- Ortenzi G, Noack L, Sohl F, Guimond C M, Grenfell J L, Dorn C, Schmidt J M, Vulpus S, Katyal N, Kitzmann D, Rauer H. 2020. Mantle redox state drives outgassing chemistry and atmospheric composition of rocky planets. *Sci Rep*, 10: 10907
- Palyanov Y N, Bataleva Y V, Sokol A G, Borzdov Y M, Kupriyanov I N, Reutsky V N, Sobolev N V. 2013. Mantle-slab interaction and redox mechanism of diamond formation. *Proc Natl Acad Sci USA*, 110: 20408–20413
- Parkinson I J, Arculus R J. 1999. The redox state of subduction zones: Insights from arc-peridotites. *Chem Geol*, 160: 409–423
- Peslier A H, Schönbächler M, Busemann H, Karato S I. 2017. Water in the Earth's interior: Distribution and origin. *Space Sci Rev*, 212: 743–810
- Plank T, Langmuir C H. 1992. Effects of the melting regime on the composition of the oceanic crust. *J Geophys Res*, 97: 19749–19770
- Plank T, Manning C E. 2019. Subducting carbon. *Nature*, 574: 343–352
- Poirier J P. 2000. *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*. Cambridge: Cambridge University Press. 312
- Priestley K, McKenzie D. 2006. The thermal structure of the lithosphere from shear wave velocities. *Earth Planet Sci Lett*, 244: 285–301
- Pujol M, Marty B, Burgess R, Turner G, Philippot P. 2013. Argon isotopic composition of Archaean atmosphere probes early Earth geodynamics. *Nature*, 498: 87–90
- Reymer A, Schubert G. 1984. Phanerozoic addition rates to the continental crust and crustal growth. *Tectonics*, 3: 63–77
- Richard G, Monnereau M, Ingrin J. 2002. Is the transition zone an empty water reservoir? Inferences from numerical model of mantle dynamics. *Earth Planet Sci Lett*, 205: 37–51
- Rohrbach A, Ballhaus C, Golla-Schindler U, Ulmer P, Kamenetsky V S, Kuzmin D V. 2007. Metal saturation in the upper mantle. *Nature*, 449: 456–458
- Rohrbach A, Schmidt M W. 2011. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling. *Nature*, 472: 209–212
- Rollinson H, Adetunji J, Lenaz D, Szilas K. 2017. Archaean chromitites show constant  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  in Earth's asthenospheric mantle since 3.8 Ga. *Lithos*, 282–283: 316–325
- Rowins S M. 2000. Reduced porphyry copper-gold deposits: A new variation on an old theme. *Geology*, 28: 491–494
- Rubie D C, Frost D J, Mann U, Asahara Y, Nimmo F, Tsuno K, Kegler P, Holzheid A, Palme H. 2011. Heterogeneous accretion, composition and core-mantle differentiation of the Earth. *Earth Planet Sci Lett*, 301: 31–42
- Rudnick R L. 1995. Making continental crust. *Nature*, 378: 571–578
- Rychert C A, Tharimena S, Harmon N, Wang S, Constable S, Kendall J M, Bogiatzis P, Agius M R, Schlaphorst D. 2021. A dynamic lithosphere-asthenosphere boundary near the equatorial Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet Sci Lett*, 566: 116949
- Ryerson F J, Durham W B, Cherniak D J, Lanford W A. 1989. Oxygen diffusion in olivine: Effect of oxygen fugacity and implications for creep. *J Geophys Res*, 94: 4105–4118
- Saal A E, Hauri E H, Langmuir C H, Perfit M R. 2002. Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle. *Nature*, 419: 451–455
- Schmidt C, Gottschalk M, Zhang R, Lu J. 2021. Oxygen fugacity during tin ore deposition from primary fluid inclusions in cassiterite. *Ore Geol Rev*, 139: 104451
- Schmidt M W, Poli S. 2014. Devolatilization during subduction. In: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier. 669–701
- Selway K, O'Donnell J P. 2019. A small, unextractable melt fraction as the cause for the low velocity zone. *Earth Planet Sci Lett*, 517: 117–124
- Seo J H, Guillong M, Heinrich C A. 2012. Separation of molybdenum and copper in porphyry deposits: The roles of sulfur, redox, and pH in ore mineral deposition at bingham canyon. *Econ Geol*, 107: 333–356
- Sillitoe R H. 2005. Supergene oxidized and enriched porphyry copper and related deposits. In: Hedenquist J W, Thompson J F H, Goldfarb R J, Richards J P, eds. *One Hundredth Anniversary Volume*. Littleton: Society of Economic Geologists. 723–768
- Song S G, Su L, Niu Y L, Lai Y, Zhang L F. 2009.  $CH_4$  inclusions in orogenic harzburgite: Evidence for reduced slab fluids and implication for redox melting in mantle wedge. *Geochim Cosmo-*

- chim Acta*, 73: 1737–1754
- Sossi P A, Burnham A D, Badro J, Lanzirotti A, Newville M, O'Neill H S C. 2020. Redox state of Earth's magma ocean and its Venus-like early atmosphere. *Sci Adv*, 6: 48
- Stagno V, Fei Y. 2020. The redox boundaries of Earth's interior. *Elements*, 16: 167–172
- 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
- Stixrude L, Lithgow-Bertelloni C. 2005. Mineralogy and elasticity of the oceanic upper mantle: Origin of the low-velocity zone. *J Geophys Res*, 110: B03204
- Sun W, Hawkesworth C J, Yao C, Zhang C, Huang R, Liu X, Sun X, Ireland T, Song M, Ling M, Ding X, Zhang Z, Fan W, Wu Z. 2018. Carbonated mantle domains at the base of the Earth's transition zone. *Chem Geol*, 478: 69–75
- Tao R, Fei Y. 2021. Recycled calcium carbonate is an efficient oxidation agent under deep upper mantle conditions. *Commun Earth Environ*, 2: 45
- 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
- Taylor W R, Green D H. 1988. Measurement of reduced peridotite-C-O-H solidus and implications for redox melting of the mantle. *Nature*, 332: 349–352
- Taylor J R, Wall V J. 1992. The behavior of tin in granitoid magmas. *Econ Geol*, 87: 403–420
- Thompson J F H, Sillitoe R H, Baker T, Lang J R, Mortensen J K. 1999. Intrusion-related gold deposits associated with tungsten-tin provinces. *Mineralium Deposita*, 34: 323–334
- Trail D, Watson E B, Tailby N D. 2011. The oxidation state of Hadean magmas and implications for early Earth's atmosphere. *Nature*, 480: 79–82
- Wadhwa M. 2008. Redox conditions on small bodies, the Moon and Mars. *Rev Mineral Geochem*, 68: 493–510
- Watson E B, Harrison T M. 2005. Zircon thermometer reveals minimum melting conditions on earliest Earth. *Science*, 308: 841–844
- Weill D F, Fyfe W S. 1964. The solubility of quartz in H<sub>2</sub>O in the range 1000–4000 bars and 400–550°C. *Geochim Cosmochim Acta*, 28: 1243–1255
- Williams-Jones A E, Heinrich C A. 2005. 100th Anniversary special paper: Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Econ Geol*, 100: 1287–1312
- 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
- Wood B J, Walter M J, Wade J. 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature*, 441: 825–833
- Yagi T. 2016. Hydrogen and oxygen in the deep Earth. *Nature*, 534: 183–184
- Yang X. 2012. An experimental study of H solubility in feldspars: Effect of composition, oxygen fugacity, temperature and pressure and implications for crustal processes. *Geochim Cosmochim Acta*, 97: 46–57
- 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
- Yang X, Gaillard F, Scaillet B. 2014. A relatively reduced Hadean continental crust and implications for the early atmosphere and crustal rheology. *Earth Planet Sci Lett*, 393: 210–219
- Yang X, Keppler H, Li Y. 2016. Molecular hydrogen in mantle minerals. *Geochem Persp Lett*, 2: 160–168
- Yang X Z, Deloule E, Xia Q K, Fan Q C, Feng M. 2008b. Water contrast between Precambrian and Phanerozoic continental lower crust in eastern China. *J Geophys Res*, 113: B08207
- Yang X Z, Xia Q K, Deloule E, Dallai L, Fan Q C, Feng M. 2008a. Water in minerals of the continental lithospheric mantle and overlying lower crust: A comparative study of peridotite and granulite xenoliths from the North China Craton. *Chem Geol*, 256: 33–45
- Zhang C, Duan Z. 2009. A model for C–O–H fluid in the Earth's mantle. *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 2089–2102
- 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 Z, Ling M, Zhang L, Sun S, Sun W. 2020. High oxygen fugacity magma: Implication for the destruction of the North China Craton. *Acta Geochim*, 39: 161–171
- Zheng Y F. 2012. Metamorphic chemical geodynamics in continental subduction zones. *Chem Geol*, 328: 5–48
- Zindler A, Hart S. 1986. Chemical geodynamics. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 14: 493–571

(责任编辑: 郑永飞)