

温度和体系组成对钒在单斜辉石与熔体间分配的影响及其应用

阮梦飞^{1,2,3}, 熊小林^{1,2*}, 王锦团^{1,2}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 钒(V)作为常见的变价元素, 主要以+2、+3、+4 和+5 价存在于矿物中, 其在矿物-熔体间的分配行为主要受控于氧逸度。在单斜辉石中 V 主要以 V²⁺和 V³⁺形式存在, 以类质同象替换的方式分别取代单斜辉石中 Fe²⁺、Mg²⁺和 Al³⁺、Fe³⁺的位置。近年来, V 的分配行为与氧逸度之间的关系常被用于揭示地幔的氧化还原状态。作者使用活塞圆筒装置, 利用 Ni-NiO 和 HM(赤铁矿-磁铁矿)氧逸度缓冲对控制实验体系氧逸度, 对 V 在单斜辉石与熔体之间的分配行为进行探讨。实验压力为 0.5 GPa、温度为 1000 °C 和 1100 °C。实验氧逸度>FMQ, 因此, V 在单斜辉石中主要以 V³⁺形式存在。综合前人数据和本次实验结果分析表明, V 在单斜辉石中的分配受氧逸度、温度和体系组成影响。随着氧逸度升高, V 的价态发生改变导致其在单斜辉石中由相容变为不相容; 随着温度升高, V 在单斜辉石与熔体间的分配系数减小; 随着实验体系中 Al 在矿物与熔体间分配系数增大而增大。通过多元线性回归得到的公式 $\log D_V^{Cpx/Melt} = -4.19(\pm 0.33) + 0.94(\pm 0.15) \times D_{Al} + 5730(\pm 480)/T - 0.24(\pm 0.01) \times \Delta FMQ$ ($n=71, R^2=0.92$), 用于估算含有单斜辉石且满足条件的天然样品形成时的氧逸度。

关键词: 单斜辉石; V 的分配系数; 氧逸度; 温度; 体系组成

中图分类号: P599; P595 文献标志码: A 文章编号: 1001-1552(2022)05-1046-010

0 引言

氧逸度(f_{O_2})描述地球不同圈层的氧化还原状态, 控制上地幔和其他圈层中变价元素的存在形式(Wood et al., 1990)。在高温高压实验中, 氧逸度控制着变价元素的价态, 主导其在矿物、熔体和流体中的存在形式及矿物/熔体和流体/熔体间的分配行为。而且, 氧逸度还影响地幔固相线、岩浆形成和演化过程以及矿床的形成(Wood, 1990; Foley, 2011; Zhang et al., 2017; 孙卫东, 2020)。此外, 氧逸度还控制着含碳相的稳定性, 诸如金刚石和碳酸盐岩的稳定性(Frost

and McCammon, 2008)。因此, 氧逸度在地质过程中扮演着重要角色。

钒(V)作为氧化还原敏感的变价元素, 在硅酸盐矿物和岩浆中以 V²⁺、V³⁺、V⁴⁺和 V⁵⁺的形式存在(Sutton et al., 2005; Mallmann and O'Neill, 2009, 2013)。V 在矿物与熔体间的分配系数能反映地质样品的氧逸度, 因此, 其被广泛用于反映陆壳俯冲、地幔熔融及分离结晶等过程中氧逸度变化的研究中。在洋壳板片俯冲过程中, 俯冲板片将释放出流体/熔体, 这些流体/熔体诱发地幔楔产生部分熔融并发生交代作用, 在这个过程中, 氧逸度变化导致 V 等微

收稿日期: 2021-03-02; 改回日期: 2021-03-20

项目资助: 中国科学院前沿局重点项目(QYZDJ-SSW-DQC012)资助。

第一作者简介: 阮梦飞(1992-), 女, 博士研究生, 地球化学专业。E-mail: ruanmengfei16@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 熊小林(1963-), 男, 研究员, 主要从事深部过程实验地球化学及火成岩有关的矿床成矿物质富集过程的实验研究。E-mail: xiongxl@gig.ac.cn

量元素的价态发生改变, 从而影响元素在矿物与熔体之间的分配行为。

前人对 V 分配系数的研究主要集中在 1 个大气压, 不同氧逸度条件下, V 在上地幔矿物相——橄榄石、斜方辉石、单斜辉石与熔体之间的分配行为 (Canil, 1997, 1999; Canil and Fedortchouk, 2000; Mallmann and O'Neill, 2009; Laubier et al., 2014)。Mallmann and O'Neill (2009) 将氧逸度范围扩展到 FMQ-13.3~FMQ+11.4, 其实验结果表明 V 在这些地幔矿物与熔体间的分配系数随着氧逸度升高而减小。由于 V 分配对氧逸度依赖的这一性质, 其已被用作镁铁质和超镁铁质岩浆结晶过程中潜在的氧化还原指示剂 (Irving, 1978; Canil, 1997, 1999; Canil and Fedortchouk, 2000, 2001; Karner et al., 2007, 2008; Mallmann and O'Neill, 2009, 2013; Laubier et al., 2014)。Karner et al. (2008) 通过利用 X 射线吸收近边结构 (XANES) 直接测定氧逸度为 IW-1、IW+1 和 IW+3.5 (FMQ) 时, V 在熔体中主要为 V^{3+} 和 V^{4+} 且 V^{3+}/V^{4+} 值依赖于氧逸度, 而辉石中主要为 V^{3+} 。前人也证实了 V^{3+} 比 V^{4+} 更容易进入辉石 (Canil, 1999; Toplis and Corgne, 2002; Papike et al., 2005), 当氧逸度依次增大 (IW-1→IW+1→FMQ) 时, 熔体中 V^{3+}/V^{4+} 值减小, 更少的 V^{3+} 进入辉石中, V 在单斜辉石与熔体间的分配系数也降低 (Karner et al., 2008)。Shervais (1982) 报道了 V 和 Ti (高场强元素) 在玄武岩中的含量基本不受后期变质和交代作用影响。同时, 由于 V 和 Ti 具有相似的原子半径, 在地幔熔融和分离结晶过程中 Ti/V 值基本保持恒定, 但 V 在矿物和熔体间的分配系数受氧逸度控制, 因此玄武岩中 Ti/V 值可以用来指示岩浆及其源区的氧逸度。Davis et al. (2013) 报道了板片脱水和部分熔融过程中 Sc 只以 Sc^{3+} 形式存在, 并易于分配进入单斜辉石中, 在俯冲带流体/熔体中不运移, 不会从板片转移到地幔楔。因此, 前人利用 V、Sc 在地幔矿物与硅酸盐熔体间的分配行为及 V/Sc 值追踪地幔岩浆及其源区的氧逸度 (Lee et al., 2005; Wang et al., 2019)。除了研究氧逸度对 V 在单斜辉石与熔体间分配之外, Li (2018) 还报道了 1200~1400 °C、0.8~2.3 GPa、 f_{O_2} : ~FMQ-2 条件下, 随着温度和压力的升高, V 在单斜辉石 (地幔矿物) 与熔体间的分配系数逐渐减小。Wang et al. (2019) 利用 V 在地幔矿物与熔体间的分配系数开展了地幔部分熔融模拟, 结果表明原始 MORBs 和弧玄武岩相似的 V/Sc 或 V/Ti 值并不代表相似氧逸度, 认为地幔楔氧逸度整体比大洋地幔高 0.9 个 log 单位。

单斜辉石作为地幔微量元素的重要储库, 在地幔部分熔融与结晶分异过程中, 对许多微量元素的分配起着至关重要的作用 (Hart and Dunn, 1993; Canil and Fedortchouk, 2000)。V 在单斜辉石中的分配除了受氧逸度影响外, 还可能受温度、矿物组成的影响。因此, 本文拟使用活塞圆筒装置开展 0.5 GPa、1000 °C 和 1100 °C、氧逸度缓冲对为 Ni-NiO 和 HM (赤铁矿-磁铁矿) 条件下, V 在单斜辉石与熔体间的分配。同时, 结合前人对 V 在单斜辉石中的分配行为的研究, 探讨 V 在单斜辉石与熔体间的分配系数的影响因素及估算含有单斜辉石的天然样品形成时的氧逸度。

1 实验设计与测试方法

1.1 初始物制备

为了能在 0.5 GPa、1000 °C 和 1100 °C 条件下产生大量熔体和结晶度较好的单斜辉石, 实验设计的初始物为人工合成的类似 30% 透辉石+70% 英安岩的混合物, 主量元素按比例称量化学分析级的氧化物和碳酸盐试剂 (纯度 >95%), 如 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 $CaCO_3$ 、 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 , 微量元素 V (5000×10^{-6})、Sc (2000×10^{-6}) 以氧化物形式称量后, 将其混合物倒入含酒精的玛瑙研钵中研磨均匀 (研磨 2 h)。为了确保碳酸盐粉末能完全脱碳, 将研磨好的混合物倒入铂金坩埚中并放于马弗炉中在 1000 °C 下恒温煅烧 10 h, 然后继续升温至 1500 °C 使其熔融, 并保持 2 h 以达到化学均一 (Liu et al., 2015)。熔融结束后, 将其淬火成玻璃。重复研磨-熔融-研磨这个过程, 获得较为均匀的实验初始物。最后一次熔融淬火后留下一小片玻璃用于电子探针和激光分析, 初始物及其分析结果见表 1。

表 1 实验初始物主要成分组成 (%)
Table 1 Main compositions of the starting material (%)

	初始物 ^a	EPMA	LA-ICP-MS
SiO_2	61.59	60.94(11)	60.85(0)
TiO_2	0.37	0.42(3)	0.39(1)
Al_2O_3	11.42	11.27(4)	10.81(11)
FeO	5.49	5.15(1)	5.20(19)
MgO	6.27	6.23(8)	5.86(7)
CaO	10.07	10.34(1)	9.45(17)
Na_2O	3.44	3.37(10)	3.10(6)
K_2O	1.35	1.319(3)	1.28(2)
V_2O_5	0.89	0.70(2)	0.74(2)
Sc_2O_3	0.31	0.33(1)	0.24(0)
Total	100.00	100.06(23)	96.65(55)

注: a 实验配备的初始物: 透辉石 $CaMgSi_2O_6$ (30%)+英安岩 (70%); 括号内为标准偏差 SD (1σ , 单位为 0.01%), $n=10$ 。

1.2 实验组装及过程

1.2.1 实验样品组装

常用的传统氧逸度控制技术为双管技术,即内部容器(内管)装填样品+水,外部容器(外管)装填氧逸度缓冲剂+水。实验氧逸度控制主要通过外管的含水固体氧逸度缓冲对和内管的含水样品之间的氢交换,使内、外管中的氢逸度(f_{H_2})达到化学平衡(Chou et al., 1987)。一般而言,固体氧逸度缓冲对控制氧逸度时,需要考虑样品管(内管) H_2 的渗透性。Freda et al. (2001)报道了金钯贵金属管($Au_{75}Pd_{25}$)的 H_2 渗透性强,因此我们选用其作为内管。

实验设备为中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室高温高压实验室的Boyd-England型活塞圆筒装置,样品管焊封、装样及组装步骤见阮梦飞等(2020),由于实验压力较低,使用的是3/4英寸组装。样品组装前需要检查样品管的密封性,检查内外管焊封情况,除焊封前后称重对比以外,将焊封后放置于110℃烘箱中1h后再称量,或者放置装有沸腾热水烧杯中检查,根据有无气泡判断其是否密闭。样品及其压力腔组装如图1(左)所示:组装从内到外依次为氧化镁(传压介质)→石墨炉(加热炉)→pyrex玻璃→滑石套→铅皮。石墨炉长43mm,pyrex玻璃、滑石套和铅皮长

45mm。从上到下依次为带叶腊石套的钢塞→单孔氧化镁棒(长16mm)→ Al_2O_3 垫片(厚0.5mm)→样品仓氧化镁柱(长10mm)→氧化镁实心圆柱(长16.5mm)→石墨炉底座(厚2mm),热电偶长52mm。氧逸度控制用双管法(图1右),外管为铂管,长10.0mm,内径2.7mm,外径3.0mm。内管为金钯合金管($Au_{75}Pd_{25}$),长6.0mm,内径1.8mm,外径2.0mm,样品管与氧逸度缓冲对之间用铂片隔开。为确保样品中水饱和,在初始物粉末(~6mg)中加入10%~12% H_2O (装入样品粉末之前,用微量注射器注入内管底部);另外,为保证内、外管体系达到水饱和状态,在一端已密封的外管中加入氢氧化铝($Al(OH)_3$)填充物,提供充足的水分(~35%);最后,为了避免氧逸度缓冲物在实验过程中被消耗完并保证氧逸度缓冲成功,在外管底部加入15~20mg的缓冲物质(Ni 和 NiO , Fe_2O_3 和 Fe_3O_4),按其对应的金属或氧化物,按照摩尔量为1:1的比例配制,并用玛瑙研钵研磨均一,装于密封样品杯中放在储物柜中备用。

1.2.2 实验过程

实验压力为0.5GPa,温度为1000~1100℃。实验温度由Eurotherm控温仪控制,并由S型热电偶($Pt-Pt_{90}Rh_{10}$)测定。热电偶用十字交叉法捏紧,并接触到样品顶部的 Al_2O_3 垫片,热电偶位于整个石墨

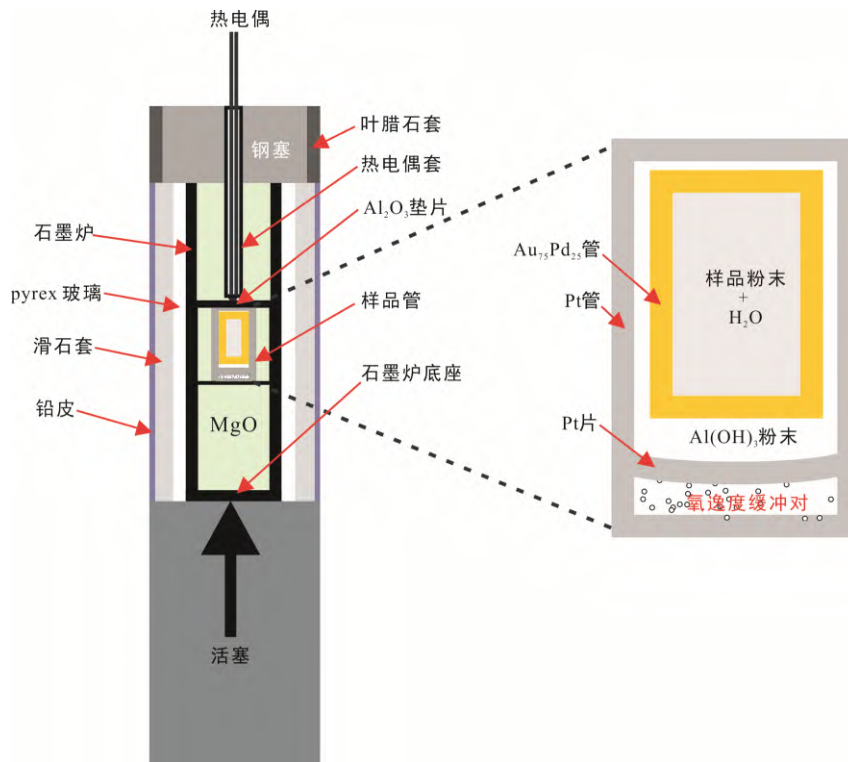


图1 样品组装示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental assembly

加热炉的正中, 此时加热器显示温度与实际温度最接近, 温度波动为 ± 2 °C, 升温速率为 100 °C/min, 恒温恒压运行 48~72 h。实验结束时关闭电源淬火。实验压力误差为 ± 0.1 GPa, 样品管温度梯度误差为 ± 15 °C(Liu et al., 2015)。淬火后温度由自动转为手动, 将功率调为零; 温度达到室温时, 关闭循环水, 并将压力盘中的水吹出, 先卸压, 再卸上压, 最后取出样品。将其切割制靶, 并用砂纸打磨, 随后用金刚石悬浊液抛光, 反复在显微镜下观察、抛光, 直至满足分析测试要求。若两种氧逸度缓冲对都存在, 且实验产物中存在很多水泡(水饱和), 则表明实验氧逸度控制成功。

1.3 测试方法

由于矿物和熔体都较小不能用激光测试, 仅对合成初始物玻璃进行了激光测试, 方法见阮梦飞等(2020)。对实验产物中的主量元素及 V、Sc 进行电子探针分析, 电子探针测试在中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室(JEOL JXA-8230)完成。我们选用 SPI 系列硅酸盐矿物或氧化物作为标样, 分别是硬玉(Si)、金红石(Ti)、铁铝榴石(Al、Fe、Mg)、透辉石(Ca)、钠长石(Na)、透长石(K), 并采用原子数吸收荧光法(ZAF)对数据进行校正(Li et al., 2017)。除了 Na 和 K 易挥发元素峰的计数时间为 10 s, 微量元素 V 和 Sc 峰的计数时间为 60 s, 其余元素均为 20 s。矿物相测试条件: 加速电压为 15 kV, 电流为 20 nA, 束斑为 1 μm , 淬火熔体和初始物测试条件为 15 kV、10 nA、10 μm 。将 XT168 干玻璃作为样品测试的监控标样, 用以考察测试结果的准确性, 监控标样参考值来自 Xiong et al. (2005) 和 Liu et al. (2015)。实验结果的分析精度: SiO₂、Al₂O₃ 和 CaO 误差在 $\pm 2\%$ 以内, TiO₂、FeO、MnO、MgO 和 K₂O 误差在 $\pm 5\%$ 以内, 测试结果准确可靠。

2 实验结果

2.1 实验产物

实验产物包括矿物和淬火玻璃, 淬火玻璃相互连通并均匀分布在矿物之间(图 2 b、e); 同一样品抛光面不同, 颗粒测试结果均匀, 证明实验已经达到平衡。熔体中充满了水泡空洞, 说明实验达到水饱和; 外管中用于控制氧逸度的缓冲对均存在, 且氧逸度缓冲对位于外管底部(图 2a、d), 两种缓冲对在电子探针成分图像中很容易被区分: NNO 缓冲对中 Ni 相对 NiO 更亮, HM 缓冲对中 Fe₃O₄ 比 Fe₂O₃ 更亮,

说明实验氧逸度控制成功。由于初始物偏氧化, 实验产物中除了单斜辉石和熔体以外, 还出现少量钛-磁铁矿, 单斜辉石呈自形-半自形短柱状产出(图 2), 1000 °C 结晶的颗粒粒径(< 5 μm)小于 1100 °C 结晶的颗粒(< 10 μm)。实验条件及产物见表 2。通过质量平衡计算得到单斜辉石质量分数为 5.16%~26.25%, 钛磁铁矿体积分数为 0.48%~4.52%, 熔体体积分数为 71.58%~94.36%, 且随着温度的升高而增大。体系氧逸度通过经验公式(1)、(2)、(3)、(4)计算得到, NNO 控制的氧逸度为 FMQ+0.50~FMQ+0.51, HM 控制的氧逸度为 FMQ+4.99~FMQ+5.05, 相对氧逸度基本不受温度影响(王锦团等, 2020)。氧逸度计算公式为:

$$\log f_{\text{O}_2} = -24930 / T + 9.360 + 0.046(P - 1) / T$$

(NNO; Huebner and Sato, 1970) (1)

$$\log f_{\text{O}_2} = -25700.6 / T + 14.588 + 0.019(P - 1) / T$$

(HM; Frost, 1991) (2)

$$\log f_{\text{O}_2} = -25096.3 / T + 8.735 + 0.110(P - 1) / T$$

(FMQ; Frost, 1991) (3)

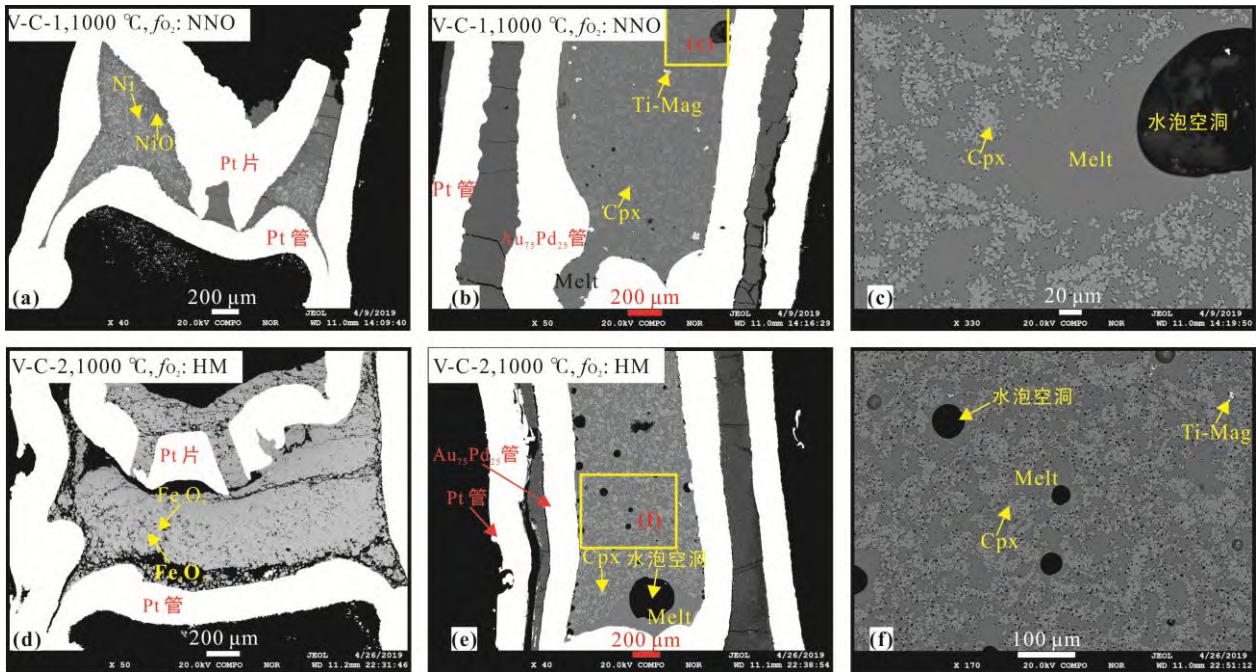
$$\Delta \text{FMQ} = \log f_{\text{O}_2}^{\text{实际}} - \log f_{\text{O}_2}^{\text{FMQ}}$$

(4)

T 为温度(K), P 为压力(bar), 本次研究压力为 0.5 GPa (5000 bar), 根据公式(4)可求可求得具体实验条件下的氧逸度。

2.2 矿物及熔体组成

矿物及熔体组成见表 3。实验产物中单斜辉石组成为: SiO₂: 51.76%~53.53%, TiO₂: 0.09%~0.26%, Al₂O₃: 0.95%~2.35%, FeO: 2.32%~5.69%, MgO: 15.10%~17.72%, CaO: 23.00%~23.91%, Na₂O: 0.40%~0.48%, V₂O₃: 0.03%~0.34%, Mg[#]: 83~93。随着 Mg[#]增大, V 的分配系数减小, 与 Toplis and Corgne (2002)结果相一致。单斜辉石三个组成端元的摩尔质量分数分别为硅灰石(Wo): 47.14%~47.49%、单斜顽火辉石(En): 43.40%~48.94% 和单斜铁辉石(Fs): 3.60%~9.12%。熔体组成为: SiO₂: 56.16%~60.41%, TiO₂: 0.33%~0.40%, Al₂O₃: 10.68%~13.42%, FeO: 3.68%~5.09%, MgO: 2.43%~5.02%, CaO: 5.29%~8.71%, Na₂O: 1.57%~2.21%, K₂O: 1.34%~1.63%, V₂O₃: 0.54%~0.71%。在每个实验中, 由于分析的单斜辉石颗粒较小, 且熔体贯穿其中(图 2b、e), 实验容易达到扩散平衡, 因此, V 在单斜辉石与熔体间的分配也达到平衡。实验温度为 1000 °C 时, 两种氧逸度缓冲对条件下获得的单斜辉石成分均一, 仅 V₂O₃ 含量差别较大(0.23%~0.34%), 主要受控于氧逸度; 实验温度为 1100 °C 时, 除了 V₂O₃ 含量变化大以外(0.16%, 0.03%), FeO 的含量差别也较大(3.57%, 2.32%), 可推测 Fe 影响 V 的分配。



(a)、(d) 外管氧逸度缓冲对; (b)、(e) 实验产物。矿物代号: Cpx. 单斜辉石; Ti-Mag. 钛磁铁矿; Melt. 淬火熔体。

图 2 代表性实验产物

Fig.2 The representative experimental products

表 2 实验条件及产物

Table 2 Experimental conditions and products

实验编号	温度 (°C)	压力 (GPa)	氧逸度缓冲对	运行时长 (h)	水含量 (%)	实验产物 ^a (%)			铁损失 ^b (%)	ΣR ^{2c}	f ₀₂ (ΔFMQ) ^d
						Cpx	Ti-Mag	Melt			
V-C-1	1000	0.5	NNO	72	10	26.25	2.17	71.58	26.79	4.44	0.50
V-C-2	1000	0.5	HM	72	12	22.79	4.52	72.69	0.08	0.15	4.99
V-C-3	1100	0.5	NNO	48	11	10.76	2.99	86.26	2.66	0.32	0.51
V-C-4	1100	0.5	HM	48	10	5.16	0.48	94.36	9.62	0.72	5.05

注: a 利用各矿物相及熔体主元素质量平衡计算, Cpx 为单斜辉石; Ti-Mag 为钛磁铁矿; Melt 为淬火熔体; b 相对于初始物玻璃中的铁损失百分比, 表达式为: 铁损失=100×(FeO_{质量平衡计算}-FeO_{初始物玻璃})/FeO_{初始物玻璃}; c 质量平衡计算中 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、FeO、MgO、CaO 残差的平方和; d 通过公式(1~4)计算得到的相对氧逸度。

2.3 V 在单斜辉石与熔体间的分配系数

实验氧逸度可以通过氧逸度缓冲对很好地控制, 根据 Kress and Carmichael (1991)的公式, 氧逸度可以计算出熔体中 Fe³⁺与 Fe^T。本次实验结果显示, 氧逸度越高, Fe³⁺/Fe^T 值也越大, 与之相对应的单斜辉石中 Fe³⁺/Fe^T 值也增大, 与 McCanta et al. (2004)实验结果相一致。当温度为 1000 °C时, 氧逸度缓冲对为 NNO 和 HM 的淬火熔体中 Fe³⁺/Fe^T 值分别为 0.29 和 0.75, 单斜辉石中 Fe³⁺/Fe^T 值分别为 0.32 和 0.70; 当温度为 1100 °C时, 含有 NNO、HM 缓冲对的样品中淬火熔体和单斜辉石中的 Fe³⁺/Fe^T 分别为 0.34、0.82 和 1.81、3.22(表 3)。

随氧逸度变化, V 的价态发生变化。温度影响元

素分配, 从而影响其在单斜辉石中的分配。同一温度下, V 在单斜辉石与熔体间的分配系数随着氧逸度升高而减小; 相同氧逸度条件下, V 在单斜辉石与熔体间的分配系数随温度升高而减小(图 3)。但氧逸度更高时分配系数随着温度变化较大, 可能受矿物组成影响。V 在辉石中主要为 V³⁺, 而且 V³⁺比 V⁴⁺更容易进入辉石, V³⁺通常与 O 原子形成八面体配位, 在单斜辉石中类质同象替代机制为: 由于 V³⁺与 Fe³⁺的离子半径更相近(Shannon and Prewitt, 1970), 而且本次电子探针测试结果显示单斜辉石中 FeO 含量大于 Al₂O₃, 相较于四面体中的 Al³⁺, V³⁺更容易替代八面体占位的 Fe³⁺, Sc³⁺与 V³⁺在单斜辉石中的替代占位机制相似。从 Fe 与 V、Sc 在单斜辉石

表 3 单斜辉石和熔体主量、微量元素组成及分配系数

Table 3 Major and trace element compositions of the clinopyroxene and melts and partition coefficients

实验编号	V-C-1		V-C-2		V-C-3		V-C-4	
	Cpx	Melt	Cpx	Melt	Cpx	Melt	Cpx	Melt
温度(°C)	1000		1000		1100		1100	
压力(GPa)	0.50		0.50		0.50		0.50	
氧逸度缓冲对	NNO		HM		NNO		HM	
SiO ₂	52.15(34)	60.41(39)	51.76(46)	58.67(20)	53.53(42)	56.16(22)	53.41(42)	56.39(37)
TiO ₂	0.23(2)	0.33(1)	0.26(3)	0.40(1)	0.11(1)	0.38(1)	0.09(3)	0.38(3)
Al ₂ O ₃	2.35(21)	13.43(10)	2.29(21)	12.69(14)	1.16(9)	11.07(13)	0.95(9)	10.68(1)
FeO	5.66(17)	3.68(5)	5.69(27)	4.53(10)	3.57(24)	5.09(8)	2.32(10)	4.88(8)
MgO	15.10(38)	2.43(6)	15.47(31)	2.49(9)	16.97(52)	4.58(10)	17.72(36)	5.02(14)
CaO	23.00(33)	5.43(6)	23.49(32)	5.29(26)	23.54(21)	8.04(11)	23.91(30)	8.71(29)
Na ₂ O	0.48(4)	1.97(9)	0.47(4)	1.57(50)	0.40(4)	1.81(10)	0.41(4)	2.21(21)
K ₂ O	0.02(2)	1.63(5)	0.01(1)	1.38(4)	0.00	1.34(3)	0.01(1)	1.19(8)
V ₂ O ₃	0.34(4)	0.66(5)	0.23(6)	0.71(4)	0.16(2)	0.54(3)	0.03(1)	0.66(3)
Sc ₂ O ₃	0.73(2)	0.10(1)	0.72(3)	0.14(2)	0.61(3)	0.23(2)	0.49(4)	0.26(2)
Total	100.06(41)	90.10(31)	100.39(51)	87.86(70)	100.06(28)	89.25(24)	99.34(56)	90.39(53)
Mg ^{#a}	83		83		89		93	
XFe ³⁺ /XFe ^{Tb}	0.31	0.29	0.70	0.75	1.81	0.34	3.22	0.82
ΔFMQ ^c	0.50		4.99		0.51		5.05	
Al ^{(IV)d}	0.07		0.09		0.04		0.04	
X _{Wo} ^e	47.49		47.49		47.14		47.12	
X _{En} ^f	43.40		43.52		47.28		49.21	
X _{Fs} ^g	9.12		8.98		5.58		3.67	
D _{Al} ^{Cpx/Melt}	0.17(2)		0.18(2)		0.10(1)		0.09(1)	
D _{Fe} ^{Cpx/Melt}	1.54(5)		1.26(7)		0.70(5)		0.48(2)	
D _V ^{Cpx/Melt}	0.51(7)		0.33(8)		0.30(4)		0.05(1)	
D _{Sc} ^{Cpx/Melt}	7.06(51)		4.98(58)		2.59(21)		1.84(18)	

注: 矿物和熔体组成均为平均值($n > 5$, %), 括号内为标准偏差(1σ , 单位为 0.01%), $D_{Al}^{Cpx/Melt}$, $D_{Fe}^{Cpx/Melt}$ 和 $D_V^{Cpx/Melt}$ 标准偏差利用误差传递公式计算得到:

$x = u / v$, $\sigma_x = \sqrt{\sigma_u^2 \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)^2 + \sigma_v^2 \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)^2}$; a. $Mg^\# = 100 \times MgO / (MgO + FeO^T)$ (摩尔比); b. 单斜辉石、熔体中 Fe^{3+} 与 Fe^T 摩尔比值; c 通过公式(4)计算

得到的相对氧逸度; d 为单斜辉石中四面体 Al 的摩尔量; e、f、g 辉石端元的摩尔质量分数(%). 矿物代号: Wo. 硅灰石; En. 顽辉石; Fs. 斜铁辉石。

与熔体间分配系数相关性可看出, 随着 Fe 在单斜辉石与熔体间分配系数增大, V 和 Sc 在单斜辉石与熔体间的分配系数也随之增大(图 4)。从 Sc 和 V 的分配系数也可看出, 在单斜辉石中 Sc 比 V 更相容。

3 讨论

V 作为变价元素, 不可否认其在单斜辉石与熔体间的分配行为受控于氧逸度, 即随着氧逸度升高, V 在单斜辉石与熔体间的分配系数降低; 温度对其分配系数也存在影响, 随着温度升高, 分配系数降低(图 3)。为了更直观、更系统地揭示 V 在单斜辉石与熔体间的分配随氧逸度和温度的变化规律, 我们收集前人数据进行分析(Canil and Fedortchouk, 2000;

Toplis and Corgne, 2002; Karner et al., 2008; Mallmann and O'Neill, 2009; Davis et al., 2013; Laubier et al., 2014; Li, 2018; Wang et al., 2019)。选取温度为 1000~1470 °C; 压力为 1 atm~3.0 GPa; 氧逸度为: FMQ-4.81~FMQ+6.49; Al 在单斜辉石与熔体间的分配系数(D_{Al}): 0.09~0.94。结果显示, V 在单斜辉石与熔体间的分配系数与氧逸度成负相关, 且主要受控于氧逸度; 随氧逸度增大, V 价态发生变化, 导致 V 在单斜辉石中可以从相容到不相容; 随着温度逐渐升高, 分配系数逐渐增大; 一些点可能受矿物组成和压力影响而较分散(图 5)。将 Al 在单斜辉石与熔体间的分配系数(D_{Al})作为体系组成, 再选用温度、氧逸度作为自变量, V 在单斜辉石中的分配系数作为因变量, 进行多元线性回归, 得到如下公式:

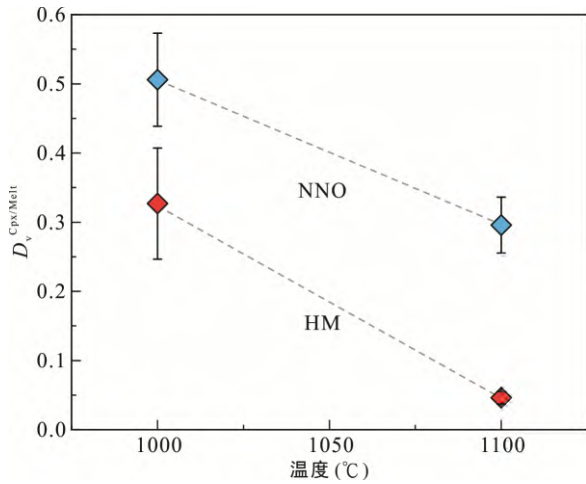


图 3 V 在单斜辉石与熔体间的分配系数随温度的变化趋势

Fig.3 The variation trend of V partition coefficients of clinopyroxene and melt at different temperatures

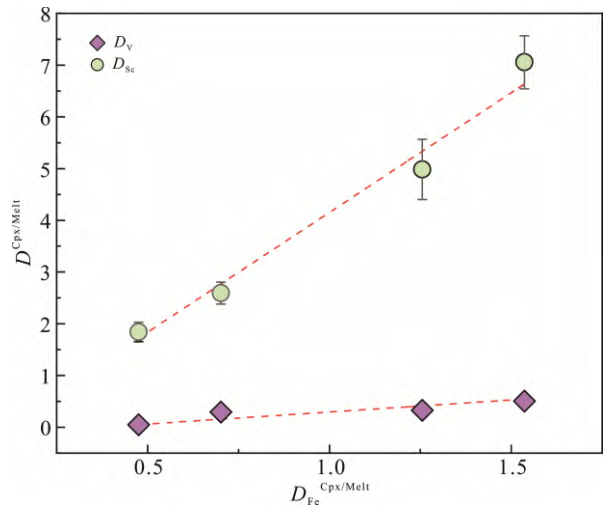


图 4 V、Sc 在单斜辉石与熔体间的分配系数随 Fe 分配系数的变化趋势

Fig.4 The variation trend of V and Sc partition coefficients between clinopyroxene and melt at different D_{Fe}

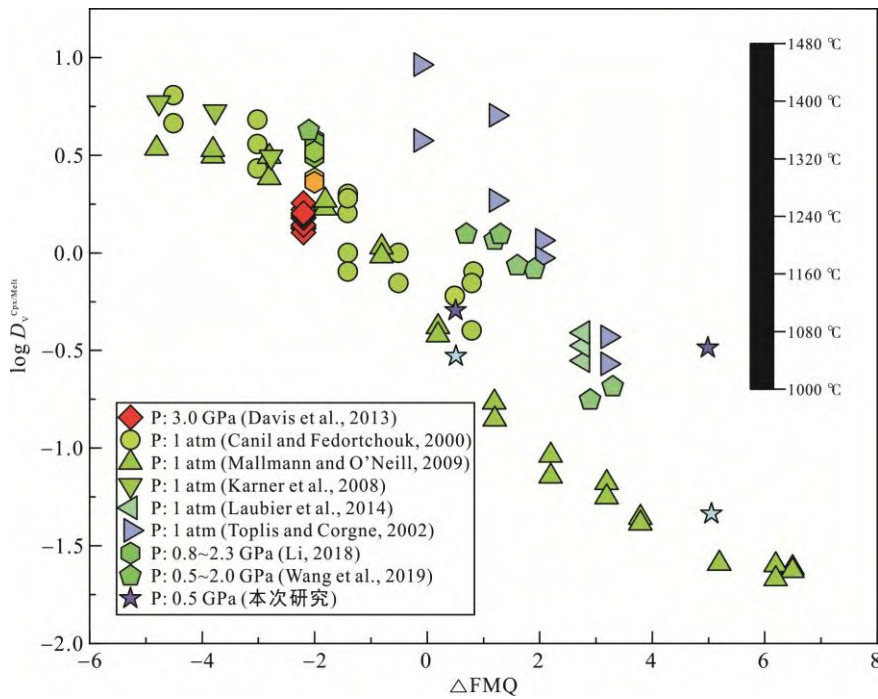


图 5 V 在单斜辉石与熔体间的分配系数随氧逸度的变化趋势

Fig.5 The variation trend of V partition coefficients between clinopyroxene and melt at different oxygen fugacities

$$\log D_V^{Cpx/Melt} = -4.19 (\pm 0.33) + 0.94 (\pm 0.15) \times D_{Al} + 5730 (\pm 480) / T - 0.24 (\pm 0.01) \times \Delta FMQ$$

(n=71, $R^2=0.92$) (5)

其中 $D_V^{Cpx/Melt}$ 为 V 在单斜辉石中含量与熔体间的分配系数, D_{Al} 为 Al 在单斜辉石与熔体间的分配系数, T 为温度(K), ΔFMQ 为相对氧逸度($\Delta FMQ = \log f_{O_2}^{实际} - \log f_{O_2}^{FMQ}$)。从公式(5)可以看出, 随着氧逸度和温度升高, V 在单斜辉石与熔体间的分配系数逐渐减小;

随着 D_{Al} 增大, V 在单斜辉石与熔体间的分配系数逐渐增大。

V 在单斜辉石中主要以 V^{2+} 、 V^{3+} 形式存在, 随着氧逸度升高, V 的价态从 +2 变成 +3 价; 当氧逸度很高时, 几乎所有的 V^{3+} 被氧化为 V^{4+} , V 在单斜辉石与熔体间的分配系数可能趋于不变。当 $f_{O_2} > FMQ + 6$ 时, V 可能被氧化为 V^{4+} 甚至 V^{5+} (Papike et al., 2005), V 在单斜辉石中的分配可能主要受体系(矿物及熔体)

组成影响(图5)。

辉石的化学通式为 XYZ_2O_6 , 其中X代表 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Li^+ 等阳离子, 位于普通畸变的八面体配位中, 在晶体结构中占据M2位置; Y代表 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 等阳离子, 位于规则的八面体配位中, 在晶体结构中占据M1位置; Z代表 Si^{4+} 和 Al^{3+} 占据硅氧四面体位置(Toplis and Corgne, 2002; Papike et al., 2005;)。V³⁺与单斜辉石中占据M1位置的 Fe^{3+} 半径相似(Shannon and Prewitt, 1970), 与 Al^{3+} 电荷守恒, V³⁺通常与O原子形成八面体配位, 也可与四面体中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 发生类质同象替换(Morimoto, 1988)。因此, V在单斜辉石与熔体间的分配可能受矿物组成影响。王锦团等(2020)所述, 当温度和氧逸度一定时, V在辉石与熔体间的分配系数随着单斜辉石中铝含量的升高而升高。

综上所述, V在单斜辉石与熔体间分配系数主要受氧逸度控制, 也受温度和体系组成影响, 通过本次实验结果与前人研究数据进行多项式拟合, 最终得到经验公式(5), $R^2=0.92$ 表明拟合公式可靠。因此, 我们可以使用该经验公式, 估算满足条件(温度介于1000~1470℃)含单斜辉石的岩浆岩样品形成时的氧逸度。

4 结 论

(1) 本文使用活塞圆筒设备开展了V在单斜辉石与硅酸盐熔体间的分配实验。实验初始物: 30%透辉石+70%英安岩, 压力: 0.5 GPa, 温度: 1000~1100℃, 样品粉末中水含量10%~12%, 氧逸度缓冲对: NNO($\Delta FMQ=0.50\sim 0.51$)、HM($\Delta FMQ=5.0\sim 5.1$)。本次实验及前人数据分析结果表明, V在单斜辉石中的分配受控于氧逸度、温度和矿物组成。随着氧逸度的升高, V在单斜辉石中从相容变成不相容, 因此, 我们可以依据V在单斜辉石与熔体间的分配系数(相容性)来估算相对氧逸度大小。

(2) 已知天然岩石样品(岩浆岩)中单斜辉石与基质中的 Al_2O_3 及微量元素V的含量, 计算得到相应的分配系数、形成时的温度(1000~1470℃), 可利用多元线性回归得到的多项式 $\log D_{V^{Cpx}/Melt} = -4.19(\pm 0.33) + 0.94(\pm 0.15) \times D_{Al} + 5730(\pm 480)/T - 0.24(\pm 0.01) \times \Delta FMQ (n=71, R^2=0.92)$ 估算含有单斜辉石岩石样品的氧逸度。

致谢: 中国科学院广州地球化学研究所邢长明副研究员在电子探针测试过程中给予帮助, 中国科学院广州地球化学研究所张乐高级工程师在激光测试过程中给予帮助。中国科学院广州地球化学研究所丁兴副研究员和谭大勇副研究员仔细审阅全文, 对本文提出了宝贵的修改意见和建议, 在此一并致以特别感谢。

参考文献(References):

- 阮梦飞, 王锦团, 李立, 熊小林. 2020. 榴辉岩部分熔融过程中钒分配系数的实验测定. 大地构造与成矿学. 44(3): 514–526.
- 孙卫东. 2020. 地球氧逸度. 地球化学, 49(1): 1–20.
- 王锦团, 熊小林, 陈伊翔, 黄芳芳. 2020. 俯冲带氧逸度研究: 进展和展望. 中国科学: 地球科学, 50(12): 1799–1817.
- Canil D. 1997. Vanadium partitioning and the oxidation state of Archaean komatiite magmas. *Nature*, 389(6653): 842–845. doi: 10.1038/39860.
- Canil D. 1999. Vanadium partitioning between orthopyroxene, spinel and silicate melt and the redox states of mantle source regions for primary magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3): 557–572.
- Canil D, Fedortchouk Y. 2000. Clinopyroxene-liquid partitioning for vanadium and the oxygen fugacity during formation of cratonic and oceanic mantle lithosphere, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B11): 26003–26016.
- Canil D, Fedortchouk Y. 2001. Olivine-liquid partitioning of vanadium and other trace elements, with applications to modern and ancient picrites. *The Canadian Mineralogist*, 39(2): 319–330.
- Chou I M. 1987. Calibration of oxygen buffers at elevated P and T using the hydrogen fugacity sensor. *American Mineralogist*, 63(7–8): 690–703.
- Davis F A, Humayun M, Hirschmann M M, Cooper R S. 2013. Experimentally determined mineral/melt partitioning of first-row transition elements (FRTE) during partial melting of peridotite at 3 GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104(3): 232–260.
- Foley S F. 2011. A reappraisal of redox melting in the earth's mantle as a function of tectonic setting and time. *Journal of Petrology*, 52(7–8): 1363–1391.
- Freda C, Baker D R, Ottolini L. 2001. Reduction of water loss from gold-palladium capsules during piston-cylinder experiments by use of pyrophyllite powder. *American*

- Mineralogist*, 86(3): 234–237. doi: 10.2138/am-2001-2-304.
- Frost B R. 1991. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 25(1): 1–9.
- Frost D J, McCammon C A. 2008. The redox state of earth's mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 36(1): 389–420. doi: 10.1146/annurev.earth.36.031207.124322.
- Hart S R, Dunn T. 1993. Experimental cpx/melt partitioning of 24 trace elements. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 113(1): 1–8. doi: 10.1007/BF00320827.
- Huebner J S, Sato M. 1970. The oxygen fugacity-temperature relationships of manganese oxide and nickel oxide buffers. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 55(5–6): 934–952.
- Irving A J. 1978. A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6): 743–770.
- Karner J M, Papike J J, Shearer C K, McKay G, Le L, Burger P. 2007. Valence state partitioning of Cr and V between pyroxene-melt: Estimates of oxygen fugacity for Martian basalt QUE 94201. *American Mineralogist*, 92(7): 1238–1241. doi: 10.2138/am.2007.2607.
- Karner J M, Papike J J, Sutton S R, Shearer C K, Burger P, McKay G, Le L. 2008. Valence state partitioning of V between pyroxene-melt: Effects of pyroxene and melt composition, and direct determination of V valence states by XANES application to Martian basalt QUE 94201 composition. *Meteoritics and Planetary Science*, 43(8): 1275–1285.
- 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.
- Laubier M, Grove T L, Langmuir C H. 2014. Trace element mineral/melt partitioning for basaltic and basaltic andesitic melts: An experimental and laser ICP-MS study with application to the oxidation state of mantle source regions. *Earth and Planetary Science Letters*, 392: 265–278.
- Lee C T, Leeman W P, Canil D, Li Z X A. 2005. Similar V/Sc systematics in MORB and arc basalts: Implications for the oxygen fugacities of their mantle source regions. *Journal of Petrology*, 46(11): 2313–2336. doi: 10.1093/ptrology/egi056.
- Li L, Xiong X L, Liu X C. 2017. Nb/Ta Fractionation by amphibole in hydrous basaltic systems: Implications for arc magma evolution and continental crust formation. *Journal of Petrology*, 58(1): 3–28. doi: 10.1093/ptrology/egw070.
- Li Y. 2018. Temperature and pressure effects on the partitioning of V and Sc between clinopyroxene and silicate melt: Implications for mantle oxygen fugacity. *American Mineralogist*, 103(5): 819–823. doi: 10.2138/am-2018-6464.
- Liu X C, Xiong X L, Audétat A, Li Y. 2015. Partitioning of Cu between mafic minerals, Fe-Ti oxides and intermediate to felsic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 151: 86–102.
- Mallmann G, O'Neill H S C. 2009. The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other Elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). *Journal of Petrology*, 50(9): 1765–1794.
- Mallmann G, O'Neill H S C. 2013. Calibration of an empirical thermometer and oxybarometer based on the partitioning of Sc, Y and V between Olivine and Silicate Melt. *Journal of Petrology*, 54(5): 933–949. doi: 10.1093/ptrology/egt001.
- McCanta M C, Dyar M D, Rutherford M J, Delaney J S. 2004. Iron partitioning between basaltic melts and clinopyroxene as a function of oxygen fugacity. *American Mineralogist*, 89(11–12): 1685–1693. doi: 10.2138/am-2004-11-1214.
- Morimoto N. 1988. Nomenclature of pyroxenes. *Mineralogy and Petrology*, 39(1): 55–76. doi: 10.1007/BF01226262.
- Papike J J, Karner J M, Shearer C K. 2005. Comparative planetary mineralogy: Valence state partitioning of Cr, Fe, Ti, and V among crystallographic sites in olivine, pyroxene, and spinel from planetary basalts. *American Mineralogist*, 90(2–3): 277–290. doi: 10.2138/am.2005.1779.
- Shannon R D, Prewitt C T. 1970. Effective ionic radii and crystal chemistry. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32(5): 1427–1441.
- Shervais J W. 1982. Ti-V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, 59(1): 101–118.
- Sutton S R, Karner J, Papike J, Delaney J S, Shearer C, Newville M, Eng P, Rivers M, Dyar M D. 2005. Vanadium K edge XANES of synthetic and natural basaltic glasses and application to microscale oxygen barometry. *Geochimica*

- et Cosmochimica Acta*, 69(9): 2333–2348. doi: 10.1016/j.gca.2004.10.013.
- Toplis M J, Corgne A. 2002. An experimental study of element partitioning between magnetite, clinopyroxene and iron-bearing silicate liquids with particular emphasis on vanadium. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(1): 22–37. doi: 10.1007/s00410-002-0382-5.
- Wang J T, Xiong X L, Takahashi E, Zhang L, Li L, Liu X C. 2019. Oxidation state of arc mantle revealed by partitioning of V, Sc, and Ti between mantle minerals and basaltic melts. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(5): 4617–4638. doi: 10.1029/2018jb016731.
- Wood B J. 1990. An experimental test of the spinel peridotite oxygen barometer. *Journal of Geophysical Research*, 95(B10): 15845–15851. doi: 10.1029/JB095iB10p15845.
- 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.
- Xiong X L, Adam J, Green T H. 2005. Rutile stability and rutile/melt HFSE partitioning during partial melting of hydrous basalt: Implications for TTG genesis. *Chemical Geology*, 218(3): 339–359.
- Zhang C C, Sun W D, Wang J T, Zhang L P, Sun S J, Wu K. 2017. Oxygen fugacity and porphyry mineralization: A zircon perspective of Dexing porphyry Cu deposit, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 206: 343–363.

Temperature and System Composition Effects on the Partitioning of V between Clinopyroxene and Silicate Melt and its Application

RUAN Mengfei^{1,2,3}, XIONG Xiaolin^{1,2*}, WANG Jintuan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Vanadium (V), a common multivalent element, is present in minerals mainly at valences +2, +3, +4, and +5. Its partitioning behavior between minerals and melts is mainly controlled by oxygen fugacity. In clinopyroxene, V mainly exists as V²⁺ and V³⁺, replacing Fe²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, and Fe³⁺ by isomorphism substitution. In recent years, the dependence of vanadium partitioning behavior on oxygen fugacity has often been used to explore the redox state of the mantle. In this study, the distribution behavior of V between clinopyroxene and melt was explored using a piston cylinder device with Ni-NiO and HM (hematite-magnetite) oxygen fugacity buffer to control the oxygen fugacity of the experimental system. The experimental pressure was 0.5 GPa and temperatures were 1000 °C and 1100 °C. In this experiment, the oxygen fugacity was >FMQ, therefore, V mainly existed in the form of V³⁺ in clinopyroxene. The previous data and the results of this experiment showed that the distribution of V in clinopyroxene is affected by oxygen fugacity, temperature, and system composition. As the oxygen fugacity increases, the valence state of V changes, resulting in a change from compatible to incompatible in clinopyroxene. As the temperature and the distribution coefficient of Al between minerals and melts increase, the partition coefficient of V between clinopyroxene and the melt decreases. The formula $\log D_V^{\text{Cpx/Melt}} = -4.19(\pm 0.33) + 0.94(\pm 0.15) \times D_{\text{Al}} + 5730(\pm 480)/T - 0.24(\pm 0.01) \times \Delta \text{FMQ}$ ($n=71$, $R^2=0.92$), obtained by multiple linear regression, can be used to estimate the oxygen fugacity of natural samples that contain clinopyroxene.

Keywords: clinopyroxene; partition coefficient of vanadium; oxygen fugacity; temperature; system composition