

长英质熔体中钛铁矿扮演的角色作用： 来自活塞圆筒实验的探索

李家掀¹, Stepanov Aleksandr^{1,2*}, 蒋少涌²

(1. 中国地质大学 资源学院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质大学 资源学院 Key State Laboratory, 湖北 武汉 430074)

钛铁矿一般出现在超基性岩体中, 云英岩化的伟晶岩矿床中也较为常见, 而在花岗岩体系中常以副矿物的形式出现。Ishihara(1977)依据钛铁矿的存在将花岗岩分为两类: 磁铁矿型花岗岩与钛铁矿型花岗岩, 钛铁矿类型的花岗岩一般具有更低的氧逸度。此外, 钛铁矿型花岗岩伴随着钨锡矿矿床的出现, 这可能与元素的不相容性有关。长英质熔体中的钛铁矿结晶是可逆的。在温度和压力升高的情况下, 会促使钛铁矿向金红石与榍石转变; 反之随着温压条件的降低, 也会有利于逆反应的发生, 重新生成钛铁矿(White et al., 2000)。同时较低的氧逸度条件更有利于钛铁矿的形成。长英质熔体中的金红石、榍石等单矿物研究较为丰富, 这是因为他们富集稀有金属元素并且可用于岩体定年。但关于在熔体中与它们可相互转化的钛铁矿, 研究却较为薄弱, 只有少数的研究可供借鉴。针对这一问题, 我们开展了长英质熔体中钛铁矿地球化学作用的研究。通过活塞圆筒实验, 模拟了钛铁矿在长英质熔体中的溶解扩散行为。

本次研究中, 我们设计了一系列初始组分不同的长英质熔体(表 1), 在 1GPa 的压力下, 钛铁矿分别在 800°C 至 1000°C 两个温度下进行溶解扩散实验。Hayden (2007)在 Ti 的扩散研究时指出, Na/K 对实验可能造成微弱的影响。因此, 在本次实验中, 控制不同组分熔体的 Na/K 比值为 1.7 的固定值。实验组件的内部由不同组分的溶体和纯钛铁矿颗粒组成。两者被填充到密封的金属胶囊(Au/Pt)里面进行反应。外部由盐管和 glass 套管组成, 然后将整个组件放置在活塞圆筒装置中进行实验。

表 1 长英质熔体组分表

	SM2.1	SM2.1a	SM2.2	SM2.3	SM2.4	SM2.5
SiO ₂	62	68	65.5	78.7	77.7	75.9
Al ₂ O ₃	18.7	15.5	19.1	12.3	13.4	15.5
Na ₂ O	10.2	8.5	8.1	4.7	4.7	4.6
K ₂ O	9.1	7.6	7.3	4.2	4.2	4.1
ASI	0.17	0.13	0.17	0.09	0.10	0.12
Na/K	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7

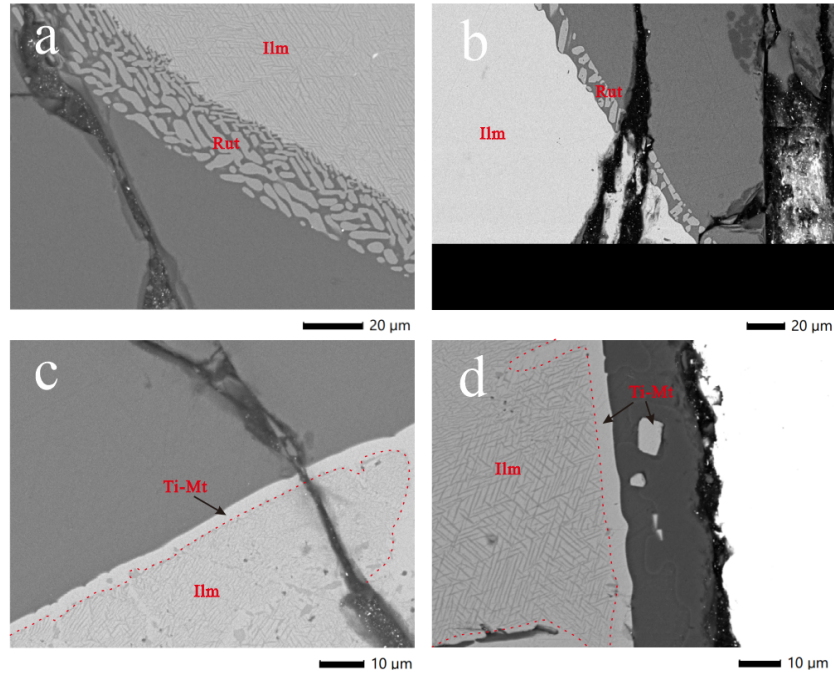
注: Alumina Saturation Index(ASI), molar Al₂O₃/(CaO+ Na₂O+K₂O)

实验结果显示, 钛铁矿在溶解过程中是分阶段的, 并且钛铁矿在快速淬火降温时常出现羽状结构。实验结果观测到钛铁矿边缘发生 Ti 与 Fe 元素的分离, Fe 的富集形成富 Ti 的磁铁矿环带, 而 Ti 的富集形成了金红石(图 1a-c)。同时, 几乎所有的实验结果中都显示了钛铁矿周围围绕着一层金红石颗粒, 但富 Ti 的磁铁矿环带在某些实验中却并未出现。这可能是在溶解过程中, 钛铁矿中的 Fe 的溶解速率更高, 相较于 Ti 更快进入熔体玻璃中。随着实验的进行, Fe 与 Ti 都将溶解并在熔体中扩散, 在熔体玻璃形成浓度梯度差。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(花岗岩熔体中钛铁矿的溶解度和微量元素分配实验研究)

作者简介: 李家掀, 男, 1997 年生, 博士生, 主要从事实验岩石学方面研究。

* 通讯作者, E-mail: aleksandr@cug.edu.cn



a. 初始熔体组分 SM2.1, 1000°C, 1GPa; b. 初始熔体组分 SM2.2, 1000°C, 1GPa; c. 初始熔体组分 SM2.1, 1000°C, 1GPa; d. 初始熔体组分 SM2.4, 1000°C, 1GPa (Ilm 钛铁矿, Rut 金红石, Ti-Mt 钛磁铁矿)

图 1 钛铁矿显微结构图

熔体组分对于钛铁矿的溶解也有着重要的影响。随着熔体组分 ASI 的增加, Fe 与 Ti 的饱和溶解度都在降低; 而熔体组分 FM 却表现相反, FM 的增加与熔体中 Fe 与 Ti 的饱和溶解度呈现出正相关的趋势, 越有利于钛铁矿的溶解 (图 2)。并且 Fe 的饱和溶解度明显高于 Ti 的饱和溶解, 这也为所有实验都可见金红石, 而富 Ti 磁铁矿不常见提供了解释。

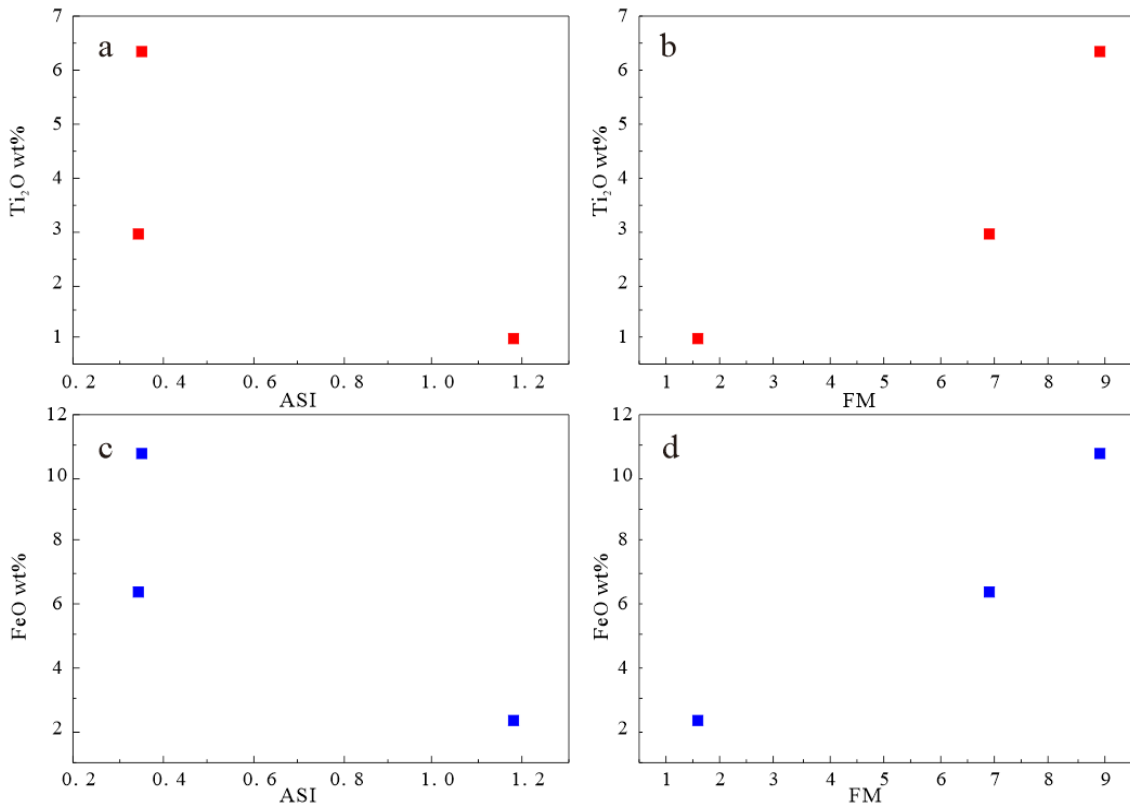


图 2 熔体组分与 TiO₂ 溶解度二元图解

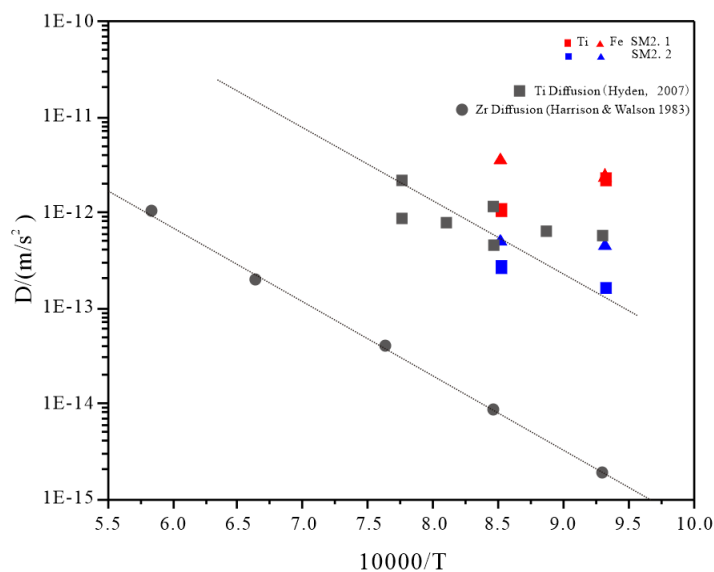


图3 钛铁矿扩散率图解

在钛铁矿的扩散实验中，我们获得了在 1GPa 的条件下，不同组分和不同温度条件下的 Ti 与 Fe 的扩散率。这两者的扩散率与前人对于金红石在长英质熔体中的扩散率是接近的结果（图 3）。即钛铁矿作为多组分扩散与金红石的单组份 Ti 扩散率是在一个数量级范围内。前人在长英质熔体中金红石的溶解研究中指出，金红石的 Ti 扩散率要高于 Zr 的扩散两至三个数量级(Angiboust and Watson, 2007)。当涉及到运用熔体中的石英和锆石的新型地质温度计时，需要用到 Ti 的校正，而火成岩系统中金红石的存在是较缺乏的，因此常常忽略了金红石的影响。这一研究指出该温度计下测得的锆石结晶温度误差可能会超过 50 摄氏度。本次研究获得的 Ti 与 Fe 的扩散率其接近，而钛铁矿相较于金红石是更常见的副矿物。当讨论这一温度计时，钛铁矿也应该被考虑进去。

参考文献:

- Hayden L A , Watson E B. 2007. Rutile saturation in hydrous siliceous melts and its bearing on Ti-thermometry of quartz and zircon. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 258(3-4), 561-568
- Ishihara, S. 1977. The Magnetite-series and Ilmenite-series Granitic Rocks. *Min. Geol.* 27, 293-305.
- White, Powell, Holland, Worley, 2000. The effect of TiO₂ and Fe₂O₃ on metapelitic assemblages at greenschist and amphibolite facies conditions: mineral equilibria calculations in the system K₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-TiO₂-Fe₂O₃. *J. Metamorph. Geol.* 18, 497-511.

金属-吸附烃络合物在 MVT 型铅锌成矿的地球化学研究

李斯文¹, 关贵元², 李荣西^{2*}

(1. 长安大学 水利与环境学院, 陕西 西安 710054; 2. 长安大学 地球科学与资源学院, 陕西, 西安 710051)

世界上大多数 MVT 型铅锌矿床在空间分布和成因上均与有机质具有非常密切的关系 (Disnar and Sureau, 1990), 有机-Pb/Zn 络合物被认为是 Pb、Zn 等金属元素最重要的迁移方式 (Sicree and Barnes, 1996; Saintilan et al., 2019)。但是何种有机质更有利于携带或迁移 Pb、Zn 元素以及金属-吸附烃的结构问题缺少实验依据支撑。基于以上问题, 我们采用地球化学模拟实验对吸附烃进行分离, 明确有机质类型, 通过对比金属元素及有机质含量的变化, 探讨有机质迁移金属元素的能力。

以位于大巴山前陆马元 MVT 型铅锌矿为例, 选取震旦系灯影组角砾状白云岩中固体沥青 (样品编号 L-1)、共生的闪锌矿矿石 (样品编号 L-2)、潜在的烃类流体和 Pb、Zn 源岩, 即下寒武统郭家坝组碳质页岩 (样品编号 L-3) 和下志留统龙马溪组碳质页岩 (样品编号 L-4), 分别进行模拟实验。

固体样品反应前后电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 结果显示 (图 1), Pb、Zn 元素含量均出现了不同程度的降低趋势, 且以下寒武统郭家坝组碳质页岩居多, 17.99% (Zn) 和 6.56% (Pb), 说明其中 Pb、Zn 元素容易伴随可溶有机质活化迁移, 证实了分离出的有机质具有携带金属元素的潜力; 对有机质进行族组分分析以及气相色谱-质谱法 (GC-MS) 测试 (图 2), 铅锌矿中明显出现了较多以含 C=O 羰基为主的酮类、酯类、酸类和醛类, 其主要原因在于含有 C=O 键的有机质更容易与金属元素进行络合, 进而以金属-吸附烃形式迁移并最终成矿, 且不同有机质的含量具有一定差异。

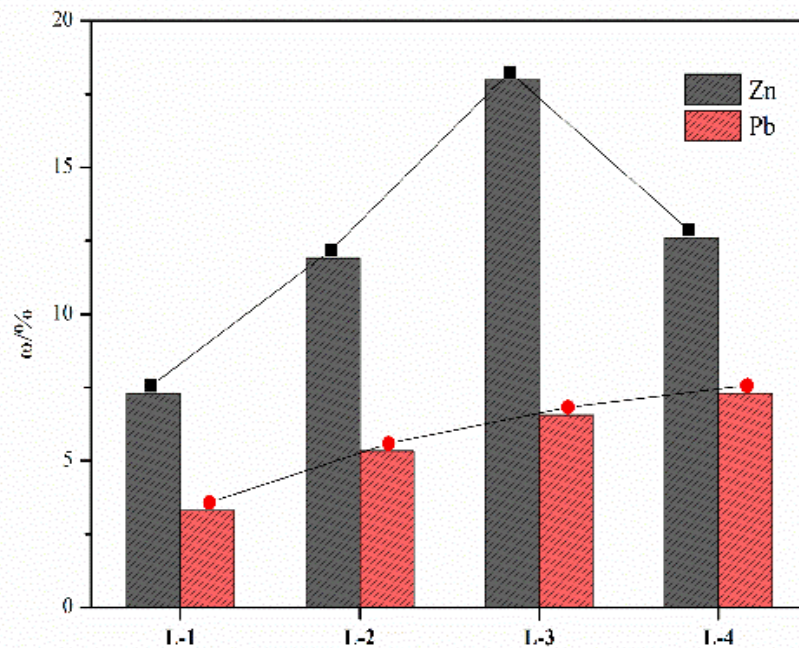


图 1 抽提实验前后 Pb、Zn 元素含量变化图

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41173057; 41373007)

作者简介: 李斯文, 女, 1990 年生, 博士, 主要从事地球化学研究。

* 通讯作者, E-mail: swli@chd.edu.cn

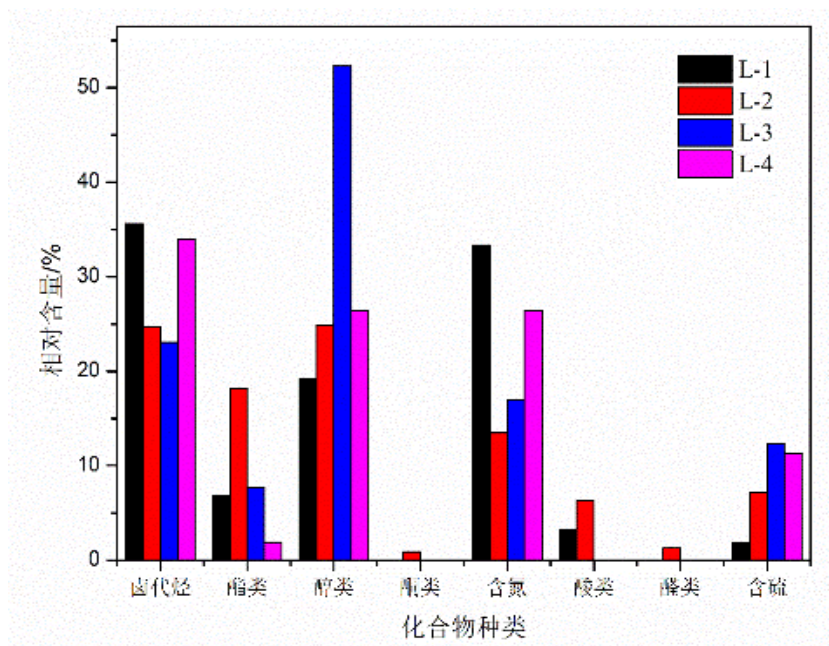


图2 抽提物主要化合物种类相对含量柱状图

参考文献:

- Disnar, J.R., Sureau, J.F. 1990. Organic matter in ore genesis: Progress and perspectives. *Organic Geochemistry*, 16(1), 577-599.
- Saintilan, N.J., Spangenberg, J.E., Chiaradia, M., et al. 2019. Petroleum as source and carrier of metals in epigenetic sediment hosted mineralization. *Scientific Reports*, 9, 1-7.
- Sicree, A.A., Barnes, H.L., 1996. Upper Mississippi Valley district ore fluid model: the role of organic complexes. *Ore Geology Reviews*, 11, 105-131.

流体的硼同位素分馏：超越简谐近似和玻恩—奥本海默近似的理论计算及地质应用

刘飞翔^{1,2}, 尹新雅³, 刘琪^{1*}

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550081; 2. 南京大学地球科学与工程学院 国际同位素效应研究中心, 江苏 南京 210023; 3. 贵州民族大学 建筑工程学院, 贵州 贵阳 550025)

流体的硼同位素组成可用于示踪水岩相互作用和制约成矿流体性质, 同时也是重建古海洋 pH 值和大气 CO₂ 分压的重要参数。全面了解流体的硼同位素组成和分馏机制是上述地质应用的前提。然而, 相关地质过程的硼同位素分馏尚存在争议, 尤其体现在温度及硼酸根离子对 (B(OH)₄⁻X⁺) 对硼同位素分馏的影响上 (Henehan et al., 2016; Klochko et al., 2006)。就理论计算方面, 流体不同硼物种的配分函数比率是量化水岩作用过程硼同位素分馏的基础。然而, 这一重要参数却从未被精确获得 (Liu and Tossell, 2005)。传统的 Hartree-Fock 方法和密度泛函方法在预测溶液体系的硼同位素分馏时存在精度问题和理论缺陷。同时, 传统的 Bigeleisen-Mayer 公式在预测相对原子质量较低的体系时, 会因未考虑非谐振动等高阶能量项而精度受限。因此, 建立一套全新的理论计算方法是研究水岩作用过程硼同位素分馏的关键。

本研究使用高精度的 CCSD(T)方法和 B3LYP-D3 方法, 结合简谐近似修正和玻恩—奥本海默近似修正, 对溶液体系的硼同位素分馏进行理论研究。针对不同硼酸根离子对 (X=Na, Mg, Ca) 的研究显示, 即使溶液中的硼酸根均以 B(OH)₄⁻X⁺形式存在, 常温下溶液中硼酸根离子的硼同位素变化也仅为 1‰。因此, 溶液中的硼酸根离子对不会显著影响溶液中硼酸分子和硼酸根离子的硼同位素分馏。但是, 溶剂分子的存在对溶质分子的构型和电子分布会产生一定影响 (即溶剂化效应)。因此, 准确描述溶剂化效应是精确预测溶质分子同位素分馏的前提。为此, 本研究使用高精度的 CCSD(T)方法预测硼酸分子和硼酸根离子在气相下的同位素分馏, 并使用针对范德华力校正的密度泛函方法预测溶剂化效应对同位素分馏的影响。结合简谐近似校正和玻恩—奥本海默校正, 本研究给出 25°C 时硼酸分子和硼酸根离子的硼同位素分馏为 1.0259 到 1.0275 之间。这一硼同位素分馏值与此前的实验学研究一致。通过这一分馏参数计算的碳酸盐岩与水溶液的硼同位素分馏也与相关实验测定相吻合。

本研究基于对体系溶剂化效应和气相分子的准确描述, 锚定了硼酸分子和硼酸根离子之间的硼同位素分馏参数。针对溶液体系的同位素分馏, 本研究展示了一套高效且可靠的理论方法, 对未来溶液体系的理论研究提供了参考。同时, 本研究提供了目前为止最为精确的水体硼同位素配分函数比率, 为理论计算水岩作用过程的硼同位素分馏奠定了坚实的基础。

参考文献:

- Henehan, M.J., Foster, G.L., Bostock, H.C., Greenop, R., Marshall, B.J., Wilson, P.A., 2016. A new boron isotope-pH calibration for *Orbulina universa*, with implications for understanding and accounting for 'vital effects'. *Earth Planet. Sci. Lett.* 454, 282–292.
- Klochko, K., Kaufman, A.J., Yao, W., Byrne, R.H., Tossell, J.A., 2006. Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 248, 276–285.
- Liu, Y., Tossell, J.A., 2005. Ab initio molecular orbital calculations for boron isotope fractionations on boric acids and borates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3995–4006.

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (XDB 41000000); 国家自然科学基金 (42130114、41903019、41773016、41603015)

作者简介: 刘飞翔, 男, 1996 年生, 博士研究生, 地质学专业, 主要从事同位素分馏的理论计算. E-mail: liufeixiang@smail.nju.edu.cn

* 通讯作者, E-mail: liuqi@mail.gyig.ac.cn

陨硫钙石(CaS): 地球硫-氧循环的新链条及其对成矿过程氧逸度的精确约束

刘月高^{1*}, 周义明¹, 陈姜智¹, 吴南平¹, 李文渊², Leon Bagas³, 任名华⁴, 刘在荣¹, 梅升华¹, 王李平⁵

(1 中国科学院深海科学与工程研究所 海南三亚 572000; 2 自然资源部岩浆作用成矿与找矿重点实验室 陕西西安 710054; 3 University of Western Australia Crawley 6009; 4 University of Nevada, Las Vegas Las Vegas 89154; 5 南方科技大学前沿与交叉科学研究院 广东深圳 518055)

前人认为陨硫钙石主要存在于(1)水星轨道内部的顽火辉石陨石(Lin et al., 2022)、(2)水星表面(Bennett et al., 2016)、(3)月球陨石坑的月壤中(Martinez et al., 2019)。本研究利用活塞圆筒压机和多面顶压砧进行的实验岩石学研究发现: 在上地幔和下地壳(1.5GPa/1510 K、0.5 GPa/1320 K 和 0.3 GPa/1273 K)含硫化物的玄武质岩浆与碳酸钙反应可生成陨硫钙石(CaS), 称之为 SMC(S = 硫化物, M = 岩浆, C = 碳酸钙)模式。该研究结果证明其可以在地幔存在, 这扩展了 CaS 在太阳系存在的范围。

Liu et al. (2023)定义了 2 个氧逸度计:CaS-CaO-S 平衡时的氧逸度(OLS 氧逸度计)、CaS-CaSO₄ 平衡时氧逸度(OA 氧逸度计)。

CaS-CaO-S 平衡时的氧逸度(OLS oxygen fugacity buffer)计算公式:

$$\lg f_{\text{O}_2} = -21.1162 + 3.65342 \times 10^7/T^3 - 6205.07/T^2 + (-16237.94 - 0.11450P)/T + 0.43722 \times 10^{-3}T + 11.13544 \lg T + \lg f_{\text{S}_2}$$

CaS-CaSO₄ 平衡时氧逸度(OA oxygen fugacity buffer)计算公式:

$$\lg f_{\text{O}_2} = 2.19144 + 1.09305 \times 10^{-4}T - 25137/T - 1551.42/T^2 + 1.5305 \times 10^7/T^3 + 0.04777P/T + 2.7838 \lg T$$

P 单位为 bar, T 单位为 K。其本质上确定了 S^{2-}/S^0 平衡时和 $\text{S}^{2-}/\text{S}^{6+}$ 平衡时的氧逸度, 为行星硫循环和矿床学研究提供了重要的便利。CaS 稳定存在需要满足氧逸度低于 OLS; 当氧逸度高于 OA, 则 CaS 不能存在, 而是 CaSO₄ 稳定存在。在 0.5 GPa/1320 K, OA = FMQ + 2.21 = IW + 6.05 ($\lg f_{\text{O}_2} = -7.83$), OLS = FMQ - 0.52 = IW + 3.30 ($\lg f_{\text{O}_2} = -10.57$), 其本质上确定了 S^0/S^{2+} 平衡时和 $\text{S}^{2-}/\text{S}^{6+}$ 平衡时的氧逸度, 为行星硫循环和矿床学研究提供了重要的便利。岩浆低氧逸度、大气极低氧含量、无大量液态水是 CaS 可在水星、月球表面较广泛存在的 3 个条件, 否则 CaSO₄ 将大量存在, 如地球上和火星上表面大量的硫酸钙或石膏(Liu et al., 2023)。

Liu et al. (2023)首次指出陨硫钙石可能在洋中脊下覆地幔存在, 其可能是黑烟囱部分硫酸钙的前体, 该机制是对 Bischoff and Seyfried (1978) 认为洋中脊硫酸盐是由于 Ca 和 SO_4^{2-} 在海水中的溶解度随着温度的升高而降低机制的补充。

在大氧化事件(GOE)之前, 地球大气层最初不含氧气(Lee et al., 2016; Lyons et al., 2014)。大约 24.6~18.5 亿年前, 氧气从现在的大气水平(PAL)的 $<10^{-7.1} \sim 10^{-5.1}$ ($\lg f_{\text{O}_2} < -7.6$ 至 -6.0) 上升到 $\lg f_{\text{O}_2} = -5.3$ 至 -2.7 (Kanzaki and Murakami, 2016), 称为 GOE。GOE 之前的无氧或缺氧环境很可能和 CaS 是有关系的。GOE 之前地球大气的 $\lg f_{\text{O}_2}$ 范围的上限为 -7.6 至 -6.0 (Kanzaki and Murakami, 2016), 与陨硫钙石稳定场部分重叠。此外, 早期地球岩浆海的 $\lg f_{\text{O}_2}$ 值在 2173K 时为 IW+0.5 (Sossi et al., 2020)。故大气氧逸度和岩浆氧逸度都满足陨硫钙矿存在的条件(Liu et al., 2023)。早期地球被认为是由大约 2/3 的顽火辉石球粒陨石和 1/3 顽火辉石非球粒陨石组成(Javoy et al., 2010)。顽火辉石陨石同时也是(包含顽火辉石球粒陨石和顽火辉石非球粒陨石)是太阳系陨硫钙石最重要的储存库之一, 被认为是早期地球的组成物质。根据地球质量和顽火辉石中陨硫钙矿的质量

作者简介: 刘月高, 男, 1987 年生, 副研, 主要从事成矿规律与找矿勘查、成矿过程实验模拟、能源金属高效利用研究。

* 通讯作者, E-mail: liuyg@idsse.ac.cn

分数,本研究推算地球形成早期(GOE 之前)的陨硫钙石 CaS 的质量在 $4.30 \times 10^{21} \sim 7.58 \times 10^{21}$ kg, 如果这些 CaS 如全部转换为 CaSO_4 可以消耗 $3.82 \times 10^{21} \sim 6.74 \times 10^{21}$ kg 氧气, 而现代地球大气中的氧气总量仅为 1.246×10^{18} kg, 有理由推测 CaS 的存在可能是造成了地球早期缺氧的关键因素(Liu et al., 2023)。

CaS 可氧化成 CaSO_4 , 故实际勘查及矿床研究中对石膏 CaSO_4 是否为原生有待仔细甄别。

参考文献:

- Bennett C J, McLain J L, Sarantos M, et al. 2016. Investigating potential sources of Mercury's exospheric Calcium: Photon-stimulated desorption of Calcium Sulfide. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 121: 137-146.
- Bischoff J L, Seyfried W E. 1978. Hydrothermal chemistry of seawater from 25 degrees to 350 degrees C. *American Journal of Science*, 278: 838-860.
- Javoy M, Kaminski E, Guyot F, et al. 2010. The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth & Planetary Science Letters*, 293: 259-268.
- Kanzaki Y, Murakami T. 2016. Estimates of atmospheric O_2 in the Paleoproterozoic from paleosols. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 174: 263-290.
- Lee C T, Yeung L Y, McKenzie N R, et al. 2016. Two-step rise of atmospheric oxygen linked to the growth of continents. *Nature Geoscience*, 9: 417-424.
- Lin Y. 2022. Enstatite chondrites: condensation and metamorphism under extremely reducing conditions and contributions to the Earth. *Progress in Earth and Planetary Science*, 9:1-16.
- Liu Y G, Chou I M, Chen J Z, et al. 2023. Oldhamite: A new link in upper mantle for C-O-S-Ca cycles and an indicator for planetary habitability. *National Science Review*, nwad159: 10.
- Lyons T W, Reinhard C T, Planavsky N J. 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature*, 506: 307-315.
- Sossi P A, Burnham A D, Badro J, et al. 2020. Redox state of Earth's magma ocean and its Venus-like early atmosphere. *Science advances*, 6: eabd1387.
- Martinez M, Meen J, Barker D. 2019. Lunar Soil Sample 74221, 2--A Study of Unusual Fines. *Environment*, 2: 3.

Advances in mineral solubility measurement techniques that I have experienced in the last half century: from un-visible precious metal capsules to optical cells

CHOU I-Ming (周义明)*

(中国科学院 深海科学与工程研究所 深海极端环境模拟研究重点实验室, 海南 三亚 572000)

During my graduate studies at the Johns Hopkins University, I learned the oxygen buffer (Eugster, 1967) and acid-base buffer (Frantz and Eugster, 1973) techniques, which were later applied to determine the solubility of magnetite in supercritical chloride solutions (Chou and Eugster, 1977). In that study, about 50 μl of sample solutions (either distilled H_2O or FeCl_2 solution) were equilibrated with magnetite under magnetite-hematite redox buffer and Ag-AgCl acid-base buffer at 2 kb and between 500 and 650°C in Pt capsules, and its pH, chloride and iron concentrations were analyzed after quench. FeCl_2 appeared to be the major solute species. The results were used to interpret the depositional conditions of the magnetite deposits of Cornwall type of Pennsylvania, USA (Eugster and Chou, 1979). The success of this magnetite solubility study depends on the excellent redox and acidity controls at experimental pressure-temperature conditions using the corresponding buffer techniques, but this type of solubility measurements is difficult to be applied at lower temperatures ($\leq 500^\circ\text{C}$) due to the limited permeability of Pt to hydrogen (Chou, 1986). To solve this problem, fused silica was chosen as a hydrogen membrane (Shang et al., 2009; Fang and Chou, 2021), and the success of in situ redox control and Raman spectroscopic analyses of the sample solutions at 300°C and vapor-saturated pressure was demonstrated by the speciation study of aqueous Sn-Cl solutions in fused silica capillary capsules (Chou et al., 2021), such that precipitation and dissolution of cassiterite under various pressure-temperature-pH-hydrogen pressure conditions were characterised and our capabilities for performing rigorous hydrothermal experiments at temperatures below 400 °C were greatly increased.

参考文献:

- Chou I M, and Eugster H P, 1977. Solubility of magnetite in supercritical chloride solutions: *Am J Sci*, 277: 1296-1314.
- Chou I M, 1986. Permeability of precious metals to hydrogen at 2 kb total pressure and elevated temperatures: *Am J Sci*, 286: 638-658.
- Chou I M, Wang R H, and Fang J, 2021. In situ redox control and Raman spectroscopic characterisation of solutions below 300 °C. *Geochem Perspect Lett*, 20: 1-5.
- Eugster H P, 1957. Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures. *J Chem Phys*, 26: 1760-1761.
- Eugster H P and Chou I M, 1979. A model for the deposition of Cornwall-type magnetite deposits: *Eco Geol*, 74: 763-774.
- Fang J and Chou I M, 2021. Redox control and measurement in low-temperature (< 450 °C) hydrothermal experiments. *Am Mineral*, 106: 1333-1340.
- Frantz J D and Eugster H P, 1973. Acid-base buffer: use of Ag + AgCl in the experimental control of solution equilibria at elevated pressures and temperatures: *Am J Sci*, 273: 268-286.
- Shang L B, Chou I M, Lu W J, et al. 2009. Determination of diffusion coefficients of hydrogen in fused silica between 296 and 523 K by Raman spectroscopy and application of fused silica capillaries in studying redox reactions. *Geochim Cosmochim Acta.*, 73: 5435-5443.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41973055; 42130109)

作者简介: 周义明, 男, 1945 年生, 博士, 矿物学、岩石学、实验地球化学专业.

* 通讯作者, E-mail: imchou@idsse.ac.cn