## 钙同位素地球化学研究新进展及其在碳酸岩-共生硅酸盐研究中的应用

向窗<sup>1)</sup>, 龚迎莉<sup>2)</sup>, 刘涛<sup>1)</sup>, 田世洪<sup>1,3)</sup>

1) 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室,江西南昌,330013;

2) 清华大学能源与动力工程系,北京,100084;

3) 中国地质科学院矿产资源研究所,自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室,北京,100037

内容提要:作为"非传统稳定同位素"家族成员,钙同位素正受到国际地学界日益广泛的关注。钙是主要的造 岩元素,也是生物必需的元素。钙在地球各圈层广泛分布,研究钙同位素的地球化学行为将有助于提高我们对各 种生物过程和地质过程的认识。钙同位素测定主要采用热电离质谱仪(TIMS)和多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS),分别表示为 δ<sup>44/40</sup> Ca 和 δ<sup>44/42</sup> Ca。目前自然界可观测到的 δ<sup>44/40</sup> Ca 变化范围为一2.0%~6.75%,约 8.7%。本文系统介绍了近年来钙同位素分析中样品溶解、化学分离、质谱测定以及高温地质过程中的钙同位素分 馏及其地质应用等方面的研究成果,尤其对钙同位素在碳酸岩-共生硅酸盐岩研究中的意义、钙同位素组成以及取 得的主要认识作了较为全面的介绍。阐述了放射成因<sup>40</sup> Ca、部分熔融作用/分离结晶作用、地壳同化作用、古俯冲碳 酸盐循环、热液蚀变作用、岩浆起源深度等对碳酸岩、硅酸盐岩的钙同位素组成造成的影响。最后,通过系统对比 碳酸岩-共生硅酸盐岩的锂、镁、钙同位素研究成果,认为应该开展多元同位素体系的联合示踪。由于不同同位素 体系存在相似性和差异性,而多元同位素体系相结合能有效地加强优势互补,将是同位素地球化学研究发展的一 种必然趋势。

关键词:钙同位素;分析方法;同位素分馏;联合示踪;碳酸岩-共生硅酸盐岩

Ca有6个稳定同位素,其原子质量和自然相对 丰度分别为:<sup>40</sup>Ca(96.941%)、<sup>42</sup>Ca(0.647%)、<sup>43</sup>Ca (0.135%)、<sup>44</sup>Ca(2.086%)、<sup>46</sup>Ca(0.004%)、<sup>48</sup>Ca (0.187%)(Coplen et al.,2002),<sup>40</sup>K可以衰变产 生<sup>40</sup>Ca(T<sub>1/2</sub> = 1.277Ga),形成放射成因<sup>40</sup>Ca异 常。<sup>40</sup>Ca和<sup>48</sup>Ca之间的质量差可达20%,这种大的 相对质量差使得Ca同位素在很多地质过程中能够 发生显著的质量相关分馏,因而Ca同位素被认为 是潜在的地球化学"示踪计"(Griffith et al.,2020)。 这些稳定Ca同位素在20世纪30年代左右已被发 现,由于受早期实验技术和分析方法的限制,Ca同 位素测试的外部精度一直超出7‰,因而无法有效 识别地质样品中Ca同位素组成的真实变化。直到 Russell et al.(1978)将"双稀释剂技术"与"指数校 正定律"相结合,成功校正了化学分离与测试中产生的同位素分馏,使 Ca 同位素测试的外部精度达 0.5‰(2 $\sigma$ ),首次观测到 Ca 在自然界中的质量分馏 达 2.5‰。但由于 Ca 同位素质量分布范围宽,相对质量差大,在化学分离与仪器测定过程中易产生较大的同位素分馏;此外,Ca 同位素在分析测试中易 受其他干扰元素的影响(如:K、Ti、Sr 等)。这些都 给准确测定 Ca 同位素组成带来了很大挑战,从而 使 Ca 同位素地球化学研究进展仍十分缓慢。随着 对双稀释剂法与质谱分析技术的不断完善与提高,近二十年来所建立的高精度热电离质谱仪(MC-ICP-MS) Ta 局位素分析测试方法极大地推动了 Ca 同位素的 应用与发展,目前  $\delta^{44/40}$  Ca 的外部精度可达 0.04‰

注:本文为国家自然科学基金项目(编号 41773014)、江西省"双千计划"创新领军人才长期项目和东华理工大学高层次人才引进配套经费 (编号 1410000425)联合资助的成果。

收稿日期:2020-06-28;改回日期:2021-01-20;网络发表日期:2021-05-14;责任编委:范宏瑞;责任编辑:潘静。

作者简介:向蜜,女,1990年生。硕士生,主要从事同位素地球化学研究工作。E-mail: xiangmi313@126.com。通讯作者:田世洪,男, 1973年生。研究员,博士研究生导师,主要从事同位素地球化学和矿床学研究工作。E-mail:s.h.tian@163.com。

引用本文:向蜜,龚迎莉,刘涛,田世洪.2021. 钙同位素地球化学研究新进展及其在碳酸岩-共生硅酸盐研究中的应用. 地质学报, 95 (12):3937~3960, doi:10.19762/j. cnki. dizhixuebao. 2021181.
Xiang Mi, Gong Yingli, Liu Tao, Tian Shihong. 2021. New advances in calcium isotope geochemistry and its application to carbonatite and associated silicate rocks. Acta Geologica Sinica, 95(12): 3937~3960.

(2o)(Lehn et al., 2013)。已在如下方面取得了重 要进展:重建古气候变化(De La Rocha et al., 2000; Griffith et al., 2008)、反演古海水演化 (Farkaš et al., 2007a, 2007b; Blättler et al., 2012), 示踪太阳系早期物质组成和过程(Simon et al., 2009; Simon et al., 2010; Valdes et al., 2014; Magna et al. ,2015; Schiller et al. ,2018; Wu Wei et al., 2020)、示踪地幔演化过程(Huang Shichun et al., 2010; Kang Jinting et al., 2016, 2017, 2019; Zhao Xinmiao et al., 2017; Amsellem et al., 2019; Chen Chunfei et al., 2019; Ionov et al., 2019)、示踪 洋壳物质再循环(Huang Shichun et al., 2011; Liu Yufei et al., 2018)和限定矿床成因(Zhu Hongli et al.,2013)等。需要指出的是,地表碳酸盐主要是以 碳酸钙的形式存在,很大程度上决定了碳循环与钙 循环是耦合的。因此,Ca同位素是研究碳的再循环 的重要示踪剂,可以直接提供深部碳循环的准确信 息(Zhu Hongli et al., 2015; Liu Sheng'ao et al., 2019), 现已取得较多重要研究成果(Liu Fang et al., 2017a; Chen Chunfei et al., 2018; Banerjee et al., 2019; Amsellem et al., 2020; Zhu Hongli et al.,2020)。

作为同位素地球化学研究的一个新领域,Ca同 位素的研究群体主要集中于欧美,国内专门从事Ca 同位素研究的学者较少。本文系统回顾了Ca同位 素研究在地球化学领域所取得的最新重要进展,介 绍Ca同位素表示方法、标准物质、分析方法和各主 要储库的Ca同位素组成,讨论相关地质过程中Ca 同位素分馏行为及其机制和地质应用,总结Ca同 位素在碳酸岩-共生硅酸盐岩中的应用研究,并对比 了碳酸岩的锂、镁、钙同位素研究成果,认为应该开 展多元同位素体系的联合示踪,有效地实现各个同 位素体系的优势互补。

## 1 Ca 同位素组成的表示方法和标准 物质

### 1.1 表示方法

与 C、H、O 等稳定同位素一样,Ca 同位素组成 也是以  $\delta$  值来表示。TIMS 通常测量  $\delta^{44/40}$  Ca;因 <sup>40</sup>Ar可干扰<sup>40</sup>Ca 的准确测定,MC-ICP-MS 通常测量  $\delta^{44/42}$ Ca。其表达式分别为:

 $\delta^{44/40} \ Ca = \left[ ({}^{44/40} \ Ca )_{\#_{\rm H}} / ({}^{44/40} \ Ca )_{\bar{\rm k}\bar{\rm k}\bar{\rm k}} \ - \ 1 \ \right] \\ \times 1000\%$ 

 $\delta^{^{44/42}} Ca = \left[ ({}^{^{44/42}} Ca)_{\# Im} / ({}^{^{44/42}} Ca)_{\# \#} - 1 \right]$ 

 $\times 1000\%$ 

需指出的是, $\delta^{44/40}$ Ca 反映的是由<sup>40</sup>K 衰变产生的放射成因<sup>40</sup>Ca 异常与稳定同位素分馏叠加之后的结果。当放射成因<sup>40</sup>Ca 异常比较显著时, $\delta^{44/40}$ Ca 不能用来描述样品的稳定同位素组成。当同时获得 $\delta^{44/40}$ Ca 和  $\delta^{44/42}$ Ca 时,放射成因异常<sup>40</sup>Ca 可通过如下公式进行计算:

 $\epsilon^{40/44}$ Ca=(2.0483× $\delta^{44/42}$ Ca- $\delta^{44/40}$ Ca)×10(1) 式中,2.0483为 $\delta^{44/40}$ Ca和 $\delta^{44/42}$ Ca遵循平衡过程质 量相关分馏的斜率(Farkaš et al, 2011; He Yongsheng et al.,2017)。

文献中经常出现 δ44/40 Ca 和 δ44/42 Ca 两种不同 的表示方式,这在一定程度上不利于数据的直接对 比。Young et al. (2002a)获得两者之间的理论转换 公式:844/40 Ca=2.099×844/42 Ca。而 Schmitt et al. (2003a,2003b)将大量地质样品的 Ca 同位素组成 数据投到  $\delta^{44/40}$  Ca 与  $\delta^{44/42}$  Ca 协变图上,得到拟合线  $\delta^{44/40}$ Ca=2× $\delta^{44/42}$ Ca±0.2,与理论预测在误差范围 内相一致,认为  $\delta^{44/40}$  Ca 与  $\delta^{44/42}$  Ca 之间存在线性相 关关系,由40K衰变产生的40Ca是微不足道的,说明 样品遵循质量相关分馏定律。K/Ca 很高的古老样 品中由40K衰变形成40Ca,造成40Ca富集,或地球初 始物质存在的显著核合成异常44 Ti 而造成44 Ca 富 集,都将导致  $\delta^{44/40}$  Ca 与  $\delta^{44/42}$  Ca 之间不存在线性相 关关系(Ryu et al., 2011; Gussone et al., 2016), 说 明样品遵循非质量相关分馏。此时,首先需要计算 偏离质量分馏线的程度,也就是定量分析衰变或核 合成异常造成的影响,然后才能用上述公式转化 (Liu Fang, 2018).

### 1.2 标准物质

目前 Ca 同位素还没有统一的国际标准物质, 常见的标准样品有美国国家标准和技术研究所 (National Institute of Standard and Technology, NIST)SRM 915a(超纯碳酸钙)、SRM 915b(超纯碳 酸钙)、SRM 1486(Bone meal)、SRM 1400(Bone ash hydroxyapatite)以及 Seawater(海水)、CaF<sub>2</sub>(天 然萤石)、HPSCa(实验室内部标样)、ICP Ca Lyon (ICP Alfa Aesar  $10 \times 10^{-6}$ 溶液)、ICP1(ICP Ca 标 准溶液)和 CBE(Cave bear enamel)等(Liu Fang, 2018)。不同实验室使用的标准物质不同,导致同一 样品的 δ 值不同,不利于实验室之间数据的对比。 Eisenhauer et al. (2004)提倡以 NIST SRM 915a 作 为 Ca 同位素的标准物质。由于 NIST SRM 915a 基本 消耗殆尽,仅存在少数实验室,NIST SRM 915b逐渐成为其替代品。

为了方便统计与对比数据,建议将文献中的值统一转化为相对于 NIST SRM 915a 的结果。Liu Fang(2018)将文献中已发表的标样数据进行了汇总(表 1)。

### 表 1 不同标样相对于 NIST SRM 915a 的值(‰)

Table 1Values (‰) of different standard samples relativeto NIST SRM 915a

标准样品	$\delta^{44/40} Ca_{SRM 915a}$	$\delta^{44/42} Ca_{SRM \ 915a}$
SRM 915a	0.00	0.00
SRM 915b	0.72	0.35
Seawater	1.82	0.92
$CaF_2$	1.44	0.70
SRM 1486	-1.01	-0.49
SRM 1400	-1.50	-0.74
HPSCa	0.34	0.17
ICP Ca Lyon	1.01	0.50
ICP1	-0.32	-0.16
CBE	-1.12	-0.55

### 2 Ca 同位素的化学分离与质谱测定

### 2.1 Ca的化学分离提纯

Ca同位素的分析过程主要包括样品溶解、化学 分离、质谱测定和结果计算4个环节。Ca是常量元 素,为了保证测试精度,化学分离提纯前都会对化学 试剂(如盐酸、硝酸等)进行二次蒸馏,对实验中用到 的树脂、器皿、离心管、移液枪头等进行彻底的清洗 以备用。

### 2.1.1 样品溶解

样品溶解需彻底,溶解不完全可能会导致目标 元素丢失。岩石样品在研磨、粉化后,通常采用酸溶 法溶解。根据岩性的不同可选用不同的酸溶法。对 于大部分较纯的碳酸盐样品可用醋酸(CH<sub>3</sub>COOH)、 硝酸(HNO<sub>3</sub>)或盐酸(HCl)等将目标元素溶解,采 用离心机使固液分离,取上清液。此方法操作简单、 酸消耗量少、耗时短。但对于杂质较多的碳酸盐样 品有可能会产生 Ca 同位素分馏,此时需采用溶解 性更强的酸溶法(如 HF-HNO<sub>3</sub>-HCl 电热板加热溶 解)。HF-HNO<sub>3</sub>-HCl 电热板加热溶解也适用于大 多数硅酸盐样品(Kang Jinting,2018),是 Ca 同位素 测试中最为常见的方法,但步骤较繁琐、耗时较长、 酸消耗量大。对于超基性、基性难溶样品,一般采用 HF-HNO<sub>3</sub>密闭高压溶解(Feng Lanping,2016a),此 方法溶解反应效率高、溶解性强。

### 2.1.2 化学分离

化学分离是保证高精度 Ca 同位素测试的重要

环节。天然地质样品中一般含有大量杂质,这些杂质元素(如K、Sr、Ti等)在质谱测定中会对Ca同位 素测试产生干扰,影响测试精度。所以在化学分离 中要尽量实现与干扰元素的分离,提高Ca的纯度。

早期的分离方法主要为化学沉淀法,该方法操 作简单,但分离效果一般,在沉淀过程中可能存在 Ca同位素分馏(Nielsen,2012)。目前主要采用的 离子交换法对目标元素选择性强,分离效果好。但 在离子交换过程中也存在 Ca同位素分馏(Russell et al.,1978)、与部分干扰元素(比如 Sr、K等)难分 离(Wieser et al.,2004)、分离效率低(Tipper et al.,2008)等问题。对此,前人从树脂与淋洗液的选 择、分馏校正、空白等方面做了相关研究。

不同的树脂,其特性不同,选取合适的树脂与淋 洗液对获取高纯 Ca 溶液至关重要。常用的树脂类 型有 AG MP-50、AG 50W-X12、特效树脂等。AG MP-50 树脂在 HCl 淋洗下 Ca 淋洗峰出现较早(与 HNO<sub>3</sub>相比),虽然 HCl 浓度对峰形位置影响较小, 但用 1.6 mol/L HCl 淋洗可获得较好的峰形,与 Sr 重叠也较小(Liu Yufei et al., 2015)。DGA 树脂在 3 mol/L HNO<sub>3</sub> 和高纯水的淋洗下,经一次过柱就 可实现 Al、Ti、K 等杂质元素与 Ca、Sr 的分离(Feng Lanping,2016a)。岩石样品中的 Sr 在 TIMS 测试 过程中不会对测试产生影响(Feng Lanping, 2016a),但对于 MC-ICP-MS 测试,少量的 Sr 也会 对 Ca 同位素的测试产生显著影响。利用 Sr 特效树 脂可使溶液中的 Sr/Ca<0.001‰, Ca 的回收率高 达 99.9% (Schiller et al., 2012), 但会增加过柱次 数。DGA 树脂在 4 mol/L HNO<sub>3</sub>淋洗下,经一次讨 柱可实现 Ca 与其他基质元素(包括 Sr)的有效分 离,Ca的回收率达 95%~99% (Feng Lanping et al.,2018)。此外,体积小的树脂在淋洗过程中所需 要的酸较少、耗时较短,淋洗效果更好(Liu Yufei et al.,2015).

Russell et al. (1978)发现在化学分离过程中 Ca同位素会发生显著的分馏。这意味着当 Ca 回收 率低于 100%时,若不进行校正可能会使 Ca 同位素 的检测结果出现偏差,尤其是对 CaO 含量较低,采 用两次过柱分离的岩石样品或矿物。对于 TIMS 测 试,目前最有效的是采用双稀释剂法校正分馏。在 化学分离中,Ca 同位素分馏符合指数分馏定律,当 仪器分馏也遵循指数分馏定律时,双稀释剂能同时 校正二者的 Ca 同位素分馏,即使 Ca 回收率低至 20%,也可获得准确的同位素组成(Zhu Hongli et al.,2016,2018a)。而对于 MC-ICP-MS 测试,目前 还没有找到有效的方法解决因化学分离产生的 Ca 同位素分馏,所以在化学分离中必须保证 Ca 的高 回收率(~100%)。

空白量与空白同位素组成有可能会影响测试结 果。空白量越大,空白同位素组成与样品同位素组 成差异越大,对测试结果的影响就越显著(Zhu Hongli et al.,2016)。因此,在整个分析测试中都 需要控制空白的引入量。通常引入的空白量小于样 品量的 0.1%时,其影响可以忽略。

总之,化学分离的目标是 Ca 回收率接近 100% 且实现 Ca 与其他干扰元素的完全分离。但是 TIMS 测试与 MC-ICP-MS 测试对化学分离的要求 不同,在实际分析测试中需根据选用的质谱仪来确 定相应的化学分离方法。

### 2.2 Ca 同位素测定

在分析测试中,由于同位素丰度差异较大、易产 生干扰元素以及同位素分馏明显使得高精度测试 Ca同位素存在一定困难。对于 Ca同位素测试, TIMS与 MC-ICP-MS的测试方法有所不同。

### 2.2.1 TIMS

TIMS 电离率低,测试耗时较长,但激发的干扰 元素较少,对 Ca 同位素的测定影响有限,可对 <sup>40</sup>Ca、<sup>44</sup>Ca 高丰度同位素进行较好测试,而<sup>40</sup>Ca-<sup>44</sup>Ca 相差 4 amu,存在更为显著的质量分馏,可以测量到 更为广泛的自然界 Ca 同位素变化(Li Liang et al., 2008)。

TIMS 测试中,点 Ca 元素的化合物、样带的材 质和结构、点样方式、接收杯结构等的不同,对分析 测试的影响也不同。以草酸或卤化物形式加载 Ca 可提高电离效率、增强离子流稳定性、降低仪器质量 歧视(Fletcher et al., 1997)。钽(Ta)带可使样品具 有更加稳定的电子流,但加热耗损变薄后会使样带 电流变化大,适合短时间分析测试,长时间测试可使 用不易耗损的铼(Re)带。单带升温控制简单但预 热时间长、离子束强度增长慢,适合电离点位较低的 元素;与单带相比,双带样品消耗较少、质量分馏更 小、离子流更稳定、样品的加热速度更快,可测试高 电离点位元素,但温度控制繁琐(Boulyga,2010)。 常用的点样方式有"覆盖式"和"三明治式"。Kang Jinting(2018)采用"覆盖式"点样技术,即样品- $H_3PO_4$ (在纯 Ta 单带上以 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 为激发剂),使 Ca<sup>+</sup>快速发射; Heuser et al. (2002)采用"三明治 式"点样技术,即 Ta2O5-样品-Ta2O5(在纯 Re 单带 上以 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>为激发剂),稳定信号强度。由于 Ca 同 位素的相对质量差较大,所以通常采用双系列杯结 构(第一序列接收<sup>40</sup> Ca-<sup>44</sup> Ca 的"低质量"同位素;第 二序列接收<sup>42</sup> Ca-<sup>48</sup> Ca"高质量"同位素)或增设接收 杯来接收。测试中,高低丰度离子难以协调,强<sup>40</sup> Ca 离子流会对接收杯产生损害。合理设置积分时间可 调节离子流对接收杯产生损害。合理设置积分时间可 调节离子流对接收杯的轰击(Feng Lanping, 2016a);增设一个比普通接收杯宽2倍的石墨接收 杯专门接收<sup>40</sup> Ca,不仅可一次同时接收<sup>40</sup> Ca 到<sup>48</sup> Ca, 接收杯也不易产生损害(Wang Yang,2017)。

质谱仪在测定过程中通常会受到多原子离子、 同质异位素以及双电荷的干扰。由于 TIMS 样带表 面温度约 1450K,电离率较低,多原子离子产率较 低,所以基体元素较少的样品不会对 Ca 同位素的 测试产生影响(Liu Fang et al.,2019)。而杂质含量 较高的样品需通过化学分离与测定方法的改进来减 小其基体效应。对于双电荷干扰,在 TIMS 测试中, Sr 双电荷产率几乎为零(Feng Lanping,2016a),并 且当 Ca/Sr>5 时,Sr 对 Ca 测定的干扰有限,而一 般地质样品中的 Ca/Sr 比值比较高,所以地质样品 的 Ca 同位素测试,Sr 一般不会产生干扰(Zhu Peng et al.,1998;Zhang Chenlei et al.,2017)。

TIMS测试中产生的同位素分馏较为复杂。理 想状态下,点Ca元素的化合物在样带加热过程中, 轻重同位素随时间应该存在良好的负线性关系,通 常采用双稀释剂技术结合指数分馏定律进行校正。 但在实际测试中,样带上点 Ca 元素的化合物很难 集中于一个均匀的点,导致 Ca 化合物被分散到不 同的储库中,处于不同分馏阶段的两个或多个储库 之间的任何混合会使原始数据偏离理想的指数分 馏,形成多储库混合效应(Hart et al., 1989),若仍 按照指数校正,其结果会偏离真实值(Fantle et al., 2009)。不同储库之间的混合信号比例越相当,偏差 就越大:分馏程度越大,偏差越大,但如果初始值遵 循指数分馏定律,经校正后的结果与真实值相同 (Zhu Hongli et al., 2015, 2016)。封口薄膜的点样 方式可有效限制点 Ca 元素的化合物在样带上的扩 散(Holmden et al., 2010; Lehn et al., 2013; Lehn et al., 2015; Feng Lanping, 2016a, 2017)。此外,质 谱单次测定质量判定也可保障 Ca 同位素数据的准 确性(Zhu Hongli et al.,2016)。

在质谱分析过程中,由于同位素分馏、样品基质 效应等的影响,需要对原始数据进行适当校正以获 取"真实"同位素的组成。目前,双稀释剂法是校正

3941

Ca 同位素分馏的最有效方法。常用的 Ca 双稀释剂 组合: <sup>42</sup>Ca-<sup>48</sup>Ca、<sup>42</sup>Ca-<sup>43</sup>Ca和<sup>43</sup>Ca-<sup>48</sup>Ca。其中, <sup>42</sup>Ca-<sup>48</sup>Ca具有最大质量差,校正后得到的样品 δ<sup>44</sup>Ca 的仪器分馏最小(DePaolo, 2004);选用跳峰模式 与42Ca-48Ca 双稀释剂结合优化测试参数,可获得 0.14‰的长期外部重现性,但不同同位素比值对  $\delta^{44}$ Ca的校正在趋势上没有明显差异(Feng Lanping,2016a)。Liu Fang et al. (2016,2017b)进 一步发现:42 Ca-43 Ca 双稀释剂校正的理论最低误差 (约 2.6‰)约是<sup>42</sup>Ca-<sup>48</sup>Ca(~1.5‰)和<sup>43</sup>Ca-<sup>48</sup>Ca(~ 1.6‰)的两倍,但42Ca-43Ca 双稀释剂可允许更宽的 样品和稀释剂混合比例(1:1~5:1);此外,<sup>42</sup>Ca 和43Ca质量数相差较小,若两者接收杯相邻,其信 号易被同时接收且离子光学效应小。但由于双稀释 剂的最优配比随双稀释剂质量差的减小而增加,同 样量的双稀释剂,<sup>42</sup> Ca-<sup>48</sup> Ca 可测的样品量约是 <sup>42</sup>Ca-<sup>43</sup>Ca的3倍(Feng Langping, 2016a)。综上所 述,常用的三种双稀释剂在类型选择上的校正结果 差异不大,各具优势。双稀释剂的校正精度主要受 双稀释剂的配比及与样品混合的配比影响,常用双 稀释剂的最佳配比分别为 $^{42}$ Ca: $^{48}$ Ca=5:8、  $^{42}$ Ca :  $^{43}$ Ca = 1 : 1,  $^{43}$ Ca :  $^{48}$ Ca = 1 : 2(Liu Fang et al., 2016, 2017b)。42 Ca-48 Ca 双稀释剂占混合物 12%时最优(Feng Langping, 2016a)。而43 Ca-48 Ca 双稀释剂在混合样液中所占摩尔比为 0.15 的时候 最佳(Wang Yang, 2017)。目前双稀释剂法的创 建、校准很耗时,两种同位素作为峰值的同位素比值 需通过乘以质量相关因子进行转换才能算出(Hart et al., 1989; Young et al., 2002a)。此外, 双稀释剂 Ca浓度低有可能产生系统误差,应以高浓度(至少 几百×10<sup>-6</sup>)储存在聚四氟乙烯瓶中(Liu Fang et al.,2020)

### 2. 2. 2 MC-ICP-MS

与 TIMS 相比, MC-ICP-MS 具有易激发、高电 离度、高灵敏度、分析速度快、质量分馏随时间变化 较小的特点, 不需要双稀释剂校正就可直接测定纯 化后的 Ca 同位素样品。但也存在其固有的缺点: 受基体效应影响较大、对分离纯化要求高。

MC-ICP-MS的激发温度高达 8000K,测试中 激发的大量干扰元素会影响 Ca 同位素的测试及仪 器分馏校正。其中,多原子离子干扰比较复杂,其干 扰大小与仪器参数(如膜去溶雾化器和分辨率)密切 相关。具有去溶剂雾化器的 Nu Instruments MC-ICP-MS,在低质量分辨率静态接收下,可降低 <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup>对<sup>44</sup>Ca<sup>+</sup>、<sup>40</sup>ArH<sub>2</sub><sup>+</sup>对<sup>42</sup>Ca<sup>+</sup>的干扰(Halicz et al.,1999)。串联多个膜去溶雾化器可使多原子 干扰降至较低水平(Wieser et al.,2004)。高分辨 率在狭窄的"平台"上(约 0.015 amu)靠近峰肩进行 测量也可以减小多原子的干扰(Wieser et al., 2004)。但高分辨率会显著降低灵敏度,成本较高。 Bao Zhian et al. (2020)利用中等分辨率在低质量的 平肩处测量到的 Ca 离子束不受干扰的宽度约 0.015 amu,与 Wieser et al. (2004)高分辨测量的范 围一致。

此外,在ICP高能激发下,测试中产生的同质 异位素干扰也比较严重,主要包括48 Ti+ 对48 Ca+、 <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>对<sup>40</sup>Ca<sup>+</sup>的干扰。对于样品中可测量的 Ti,可 用接收47 Ti<sup>+</sup> 的方式来监控48 Ti<sup>+</sup> 对48 Ca<sup>+</sup> 的影响。 MC-ICP-MS以Ar 气为载气,其相关干扰复杂而严 重,主要表现在两方面。一方面,40 Ar+ 对40 Ca+ 产 生的同质异位素干扰,质谱分辨率需 24000 才能将 其区分,目前质谱仪还无法达到,因此一般不接收 <sup>40</sup>Ca<sup>+</sup>,只接收<sup>42</sup>Ca、<sup>43</sup>Ca、<sup>44</sup>Ca、<sup>48</sup>Ca的信号,测定  $\delta^{44/42}$ Ca 或  $\delta^{43/42}$ Ca。但<sup>40</sup>Ca 丰度约 97%,不测定高 丰度的40Ca+会使大部分样品丢失,所以需要更高浓 度的 Ca 样品(典型 Ca 浓度约 5×10<sup>-6</sup>~10×10<sup>-6</sup>) 才能满足测试所需的光束大小,这就导致所需 Ca 样品量与 TIMS 相当,有时甚至是 TIMS 测试用量 的 25 倍(Tong Shuoyun et al., 2016)。此外,高浓 度的 Ca 需要更长的洗脱时间,可能会产生明显的 记忆效应,而且长时间测定在截取锥上残留的 CaO 可能会降低仪器的灵敏度。Li Ming et al. (2018) 在44Ca<sup>+</sup>离子信号降低至3V以下时,对锥进行清 洗,保证了测试的灵敏性。另一方面,高强度的40 Ar<sup>+</sup>与<sup>40</sup>Ca<sup>+</sup>离子流在飞行管道中与探测器或探测 器任何入口部件的接触都将产生严重的离子散射, 这可能会导致不理想的基线效应,甚至中断 Ca 同 位素测量,可通过调整接收杯位置或使用盲杯接收 不需要的高强度离子流以减小甚至有效消除其影响 (Wieser et al. ,2004; Li Ming et al. ,2018).

不同型号的仪器受基质效应影响的程度不同, 其中 Sr 的干扰是最敏感的。采用 Nu Plasma 1700 MC-ICP-MS 测试,当 Sr/Ca<10<sup>-5</sup>、Mg/Ca<0.01、 Si/Ca<0.01 和 Al/Ca<0.005 时,基质对  $\delta^{44/42}$  Ca 分析的影响可忽略,当 Fe/Ca 和 K/Ca 浓度比不大 于 0.02 时,不会产生明显的 Ca 同位素偏移(L Ming et al., 2018)。采用湿等离子体模式下的 Neptune Plus MC-ICP-MS 测试,当基体元素/Ca< 0.1 时,基体元素对 Ca 同位素的测试影响可忽略, 但 Sr/Ca<5 $\times$ 10<sup>-5</sup>时才能满足测试精度(Bao Zhian et al.,2020)。因此,化学分离过程中需尽量使 Sr 与 Ca 分离;在测试中可在质量为 43.5 的情况下将 其监测为<sup>87</sup>Sr<sup>2+</sup>,在质量数 44 的测量结果上扣除干 扰信号来消除 Sr 对 Ca 的干扰(Tong Shuoyun et al.,2016)。

MC-ICP-MS测试中产生的 Ca 同位素分馏通 常采用标样-样品交替测试法(standard-samplebracketing,SSB)校正。采用 SSB校正需注意:即使 采用相同仪器测定纯化的 Ca 溶液,样品与标样之 间的酸浓度不匹配(样品/标样浓度<0.4 或>2.0 时)可能会影响 Ca 同位素分析 (Feng Lanping et al.,2018;Bao Zhian et al.,2020)。所以,在分析 中,最好使样品和标样保持相同的浓度。目前 SSB 法还无法校正化学流程中产生的同位素分馏,并且 每个样品分析至少要测一个标样,测试所需时间和 标样消耗大。此外,分析中标样的样品数量没有统 一标准,通常是对样品和标样进行多次连续测量,难 以对比不同数据之间的不确定性。

随着同位素测定技术的创新和改进,2017年 Nu Instruments 推出一款全新的碰撞反应池多接 收器电感耦合等离子体质谱仪 Sapphire。Sapphire 拥有一个高能量通道,同时拥有一个低能量通道, 引导离子束通过六极杆碰撞池,去除 ICP 产生的 与 Mg、Si、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Ni 和 Se 等非传 统同位素有相同质量数的多原子干扰物,使得在 低分辨率模式下对这些同位素体系进行分析成为 可能,保持了原有的离子传输效率,并显著降低样 品使用量,将同位素分析的精度和准度提升至计 数统计学水平。正如上所述和 Griffith et al. (2020)认为的一样, TIMS 和 MC-ICP-MS 各有优 缺点。希望 Sapphire 能克服 TIMS 和 MC-ICP-MS 的弊端,吸取它们的优点,真正带来技术上的革 命。目前,国内有中国科学院生态环境研究中心、 南京大学和东华理工大学等单位购买了该型号产 品,使用 Sapphire 分析 Ca 同位素组成,目前国外也 只有 2 篇摘要报道过(Simon, 2019; Zhao Ye et al., 2019)。

## 3 自然界中 Ca 同位素分布与组成 特征

尽管对自然界中各类地质体的 Ca 同位素组成目前还处于数据积累阶段,但已报道的有关数

据可以大致勾画出自然界中 Ca 同位素的总体变化(图 1)。下面分别对各类不同岩石、海水、河流、 地下水、植物等的 Ca 同位素分布与组成特征加以 总结。其中,全硅酸盐地球(BSE)的  $\delta^{44/40}$  Ca 为 0.94‰±0.05‰(以下均为 2SD)(Kang Jinting, 2018)。

月岩与陨石:15件月岩  $\delta^{44/40}$  Ca 为 0.76‰ ~ 1.08‰,平均 0.86‰ ±0.21‰ (Simon et al.,2010; Bermingham,2011; Valdes et al.,2014; Schiller et al.,2018; Wu Wei et al.,2020); 39件球粒陨石  $\delta^{44/40}$  Ca 为 0.26‰ ~1.21‰,平均 0.85‰ ±0.53‰ (Valdes,2014; Amsellem et al.,2017); 31件火星 陨石  $\delta^{44/40}$  Ca 为 0.71‰ ~1.15‰,平均 1.04‰ ± 0.09‰ (Amini et al.,2009; Farkaš et al.,2009; Simon et al.,2010; Valdes et al.,2014; Magna et al.,2015)。

火成岩:21件花岗岩 δ<sup>44/40</sup> Ca 为-1.39‰~ 0.78‰,平均 0.53‰ ± 0.90‰ (Ryu et al., 2011; Valdes et al., 2014; Liu Fang et al., 2017b; Wang Yang et al., 2017, 2019)。116 件玄武岩 δ<sup>44/40</sup>Ca 为 0.65%~1.65%,平均 0.9%  $\pm$  0.48% (Jochum et al., 2006; Amini et al., 2009; Wombacher et al., 2009; Huang Shichun et al., 2010, 2011; Schiller et al., 2012; Colla et al., 2013; Valdes et al., 2014; Feng Lanping et al., 2016b; He Yongsheng et al., 2017; Liu Fang et al., 2017b, 2018; Zhang Hongming et al., 2018; Zhu Hongli et al., 2018b, 2020; Chen Chunfei et al., 2020)。101 件橄榄岩  $\delta^{44/40}$ Ca 为 0.24‰~2.56‰,平均 1.17‰±0.83‰ (Preβ et al., 1986; Ionov et al., 1998, 2004, 2010; Jochum et al., 2006; Ionov et al., 2007; Amini et al., 2009; Huang Shichun et al., 2010; Doucet et al., 2012, 2013; Kang Jinting et al., 2016, 2018; Feng Lanping et al., 2017; He Yongsheng et al., 2017; Wang Yang, 2017; Chen Chunfei et al., 2019)。Wang Yang et al. (2019)根据地壳岩石更 新的高精度数据的汇编,采用 Wedepohl(1995)的模 型评估上陆壳的 δ<sup>44/40</sup>Ca 为 0.73‰(由 δ<sup>44/42</sup>Ca 换算 得到),低于上地幔的  $\delta^{44/40}$  Ca (0.94‰; Kang Jinting, 2018)。71 件碳酸岩 δ<sup>44/40</sup> Ca 为一0.06‰~ 1.1‰,平均 0.38‰ ± 0.54‰ (Liu Fang et al., 2017b; Feng Lanping et al. , 2017; He Yongsheng et al., 2017; Banerjee et al., 2019; Amsellem et al., 2020),显著低于上地幔的 Ca 同位素组成。

碳酸盐:  $\delta^{44/40}$  Ca 为一1.09‰~1.70‰,平均 0.60‰±0.02‰(*n*=1301)(Fantle et al.,2014)。 碳酸盐的 Ca 同位素组成在时间上并不恒定,地质 时期碳酸盐  $\delta^{44}$  Ca 平均值为 0.60‰,全新世碳酸盐 的  $\delta^{44/40}$  Ca 为 0.77‰(Fantle et al.,2007;Blättler et al.,2012)。而前寒武纪(3.0~0.54 Ga)碳酸盐的  $\delta^{44/40}$  Ca 约 0.92‰,接近上地幔的 Ca 同位素组成 (Blättler et al.,2017)。

硅酸盐岩: $\delta^{44/40}$  Ca 变化范围较小(0.23%~ 1.84%),平均 0.91%±0.33%(*n*=178)(Fantle et al.,2014; Banerjee et al.,2019; Amsellem et al., 2020)。其中,陆生硅酸盐岩和矿物  $\delta^{44/40}$  Ca 变化范 围大(>8%),可能是由于钾硅酸盐矿物具有长期显 著放射性成因<sup>40</sup> Ca 富集所致。

水体: Ca 易溶于流体,在各种水体中通常以 Ca<sup>2+</sup>的形式存在。现代海水是地球上 Ca 同位素组 成最重且最均一的储库,  $\delta^{44/40}$  Ca 为 1.68% ~ 2.10%, 平均 1.90% ± 0.18% (*n* = 55) (Fantle et al., 2014)。河流是现代海洋 Ca 输入的主体 (Berner et al., 1996),  $\delta^{44/40}$  Ca 为 - 0.21% ~ 1.71%, 平均 0.85% ± 0.10% (*n* = 269) (Fantle et al., 2014; Jacobson et al., 2015)。地下水  $\delta^{44/40}$  Ca 为 - 0.64% ~ 1.77%, 平均 0.70% ± 0.32% (*n* = 42) (Fantle et al., 2014; Jacobson et al., 2015)。

植物: $\delta^{44/40}$  Ca 为 - 1.98‰ ~ 1.22‰,平均 0.01‰±0.10‰(*n*=163)(Fantle et al.,2014)。与 硅酸盐岩、河流和地下水相比,植物的 $\delta^{44/40}$  Ca 变化 很大,且具有地球上最轻的 Ca 同位素组成( $\delta^{44/40}$  Ca ~-2.0‰)。

4 Ca 同位素分馏

含不同同位素的分子具有不同的零点振动能, 是造成稳定同位素分馏的根本原因,随着温度升高, 不同分子之间的零点振动能差异将减少(Urey, 1947;Bigeleisen et al.,1947)。与质量有关的平衡 同位素分馏跟温度的平方成反相关,随温度升高,分 馏越小。也就是说,低温水-岩交换过程中可产生显 著的平衡同位素分馏,而高温岩浆过程中平衡同位 素分馏将很小(Urey,1947;Bigeleisen et al., 1947)。但是,随着化学分离提纯方法的进一步改进 和高精度分析方法的跨越式发展,高温过程中非传 统稳定同位素也可能发生显著的同位素分馏,这极 大地推动了非传统稳定同位素高温分馏机制的研究 及其示踪一系列高温地质过程(Richter et al.,



图 1 天然样品的 Ca 同位素组成分布图 Fig. 1 Ca isotopic composition of various reservoirs

1999,2003,2009; Antonelli et al.,2020)。研究表 明,低温过程中的 Ca 同位素在风化和次生矿物形 成过程中(如碳酸盐形成)都会发生显著的分馏 (Fantle et al.,2014; Griffith et al.,2020; Chen Beibei et al.,2020)。Fantle et al.(2014)对低温过 程的 Ca 同位素分馏进行了系统总结,在此不详细 叙述。本节主要结合研究实例介绍高温平衡 Ca 同 位素分馏和动力学 Ca 同位素分馏的机制及其地质 应用研究。

### 4.1 平衡 Ca 同位素分馏

由于地幔中橄榄石、斜方辉石和石榴子石等矿 物具有比单斜辉石更重的 Ca 同位素组成(Huang Shichun et al., 2010; Feng Chongqin et al., 2014; Kang Jinting et al., 2016; Antonelli et al., 2019; Wang Yang et al., 2019)以及地幔部分熔融过程中 单斜辉石消耗速率比斜方辉石快(Jaques et al., 1980),导致地幔部分熔融过程中形成的熔体相对残 余相具有更轻 Ca 同位素组成(Kang Jinting et al., 2017)。因此,地幔部分熔融过程中会产生 Ca 同位 素分馏(Kang Jinting et al., 2016, 2017, 2019; Antonelli et al., 2019; Antonelli et al., 2020)。但 在低压条件下(<3 GPa),当地幔部分熔融程度低 于 25%时,残留相的 Ca 同位素分馏可忽略(Kang Jinting et al., 2017; Chen Chunfei et al., 2019)。在 岩浆结晶分异过程中,通常单斜辉石、斜长石、斜方 辉石、橄榄石及角闪石的分离结晶不会显著影响 Ca 同位素的组成(Amini et al., 2009; Huang Shichun et al., 2011; Fantle et al., 2014; Valdes et al., 2014; Kang Jinting et al., 2016; Zhang Hongming et al., 2015, 2018; Banerjee et al., 2019; Chen Chunfei et al., 2019, 2020; Wang Yang et al., 2019; Amsellem et al., 2020; Dai Wei et al., 2020). 而 Valdes et al. (2019)发现在岩浆结晶分异过程中 也存在 Ca 同位素分馏。通过对有成因联系的超镁 铁质-镁铁质-长英质岩石系统 Ca 同位素分析,发现  $δ^{44/40}$ Ca 值为-1.53‰~1.61‰,早期形成的超镁铁 质岩具有重的 Ca 同位素组成, 而晚期形成的长英 质岩具有轻的 Ca 同位素组成,归因于分离结晶作 用造成的,与橄榄石和辉石相比,长石具有轻的 Ca 同位素组成。经熔体提取后的地幔,其残留相亏损 不相容元素,可能含少量或不含富 Ca 矿物(如单斜 辉石、石榴子石等),与交代熔流体相互作用会显著 改变熔融残留相的化学组成(隐性交代)和矿物组合 (显性交代)(Bodinier et al., 1990)。Kang Jinting (2018)发现受交代的地幔橄榄岩 Ca 同位素组成变 化较大(0.25‰~0.96‰),主要受交代熔体的种类、 交代程度、交代类型、原岩 Ca 含量的影响。而饱满 的橄榄岩 Ca 同位素组成较均一,δ44/40 Ca 为 0.94‰  $\pm 0.05\%(2$ SD,n=14),因此,地幔交代作用会显著 降低地幔的 δ<sup>44/40</sup> Ca, 尤其在低 Ca 含量的方辉橄榄 岩中。此外,稳定同位素在不同共生矿物之间分配 达到平衡时,同位素分馏程度主要取决于晶体结构, 即重同位素相对富集在具有较短化学键(相应具有 较强键能、配位数较低)的矿物中(Huang Shichun et al., 2010; Ke Shan et al., 2011; Feng Chongqin et al., 2014; Kang Jinting et al., 2016; Teng Fangzhen et al., 2017a; Wang Wenzhong et al., 2017; Antonelli et al. ,2020)。 Magna et al. (2015) 发现火星超基性和基性岩样品的 δ44/40 Ca 变化范围 较大,为 0.71‰~1.14‰,认为火星不存在板块构 造,其 Ca 同位素的变化不是地表岩石再循环的结 果,而是反映了岩浆过程中存在显著的 Ca 同位素 分馏。火星地幔中含石榴子石,其 Ca-O 键长比单 斜辉石短,相对富集重 Ca 同位素,从而导致火星样 品的 Ca 同位素组成变化。

因此,Ca同位素在岩浆分离结晶和低压部分熔 融过程中不发生显著分馏,原生岩浆 Ca同位素组 成可用来研究源区物质的组成。Huang Shichun et al. (2011)发现具有高<sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr 的地幔柱玄武岩  $\delta^{44/40}$  Ca 为 0.75% ~ 1.02%,且  $\delta^{44/40}$  Ca-Sr/Nb 和  $\delta^{44/40}$  Ca-<sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr 呈明显负相关,认为再循环沉积碳 酸盐(4%)对夏威夷洋岛玄武岩地幔柱源区存在改 造。Kang Jinting et al. (2016)发现橄榄岩全岩的 δ44/40 Ca 变化范围较大,为 0.71‰~1.07‰,与 CaO 具有良好的正相关,而与 MgO 具有良好的负相关 性,可用富集地幔端元与 Ca 同位素组成偏低的亏 损地幔端元混合来解释。Liu Fang et al. (2017a)发 现火山岩具有低的  $\delta^{44/40}$  Ca (0.67% ~ 0.80%) 和 δ<sup>26</sup> Mg,通过 Mg-Ca 同位素联合示踪,认为源区需要 有5%~8%来自于俯冲印度洋洋壳的再循环碳酸 盐岩(主要是白云岩)贡献。Banerjee et al. (2019) 发现硅酸盐 δ<sup>44/40</sup>Ca 为 0.50‰~0.92‰,在 δ<sup>44/40</sup>Ca- $\varepsilon_{Nd}(t)$ 和  $\delta^{44/40}$  Ca<sup>-87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr<sub>(t)</sub> 图解中,位于原始地幔 端元与大陆地壳基底之间,说明硅酸盐受到地壳物 质混染(达 20%); 而碳酸岩 δ<sup>44/40</sup> Ca 为 0.58% ~ 1.1‰,在  $\delta^{44/40}$  Ca- $\varepsilon_{Nd}(t)$  和  $\delta^{44/40}$  Ca- $^{87}$  Sr/ $^{86}$  Sr<sub>(t)</sub> 图解 中,并不位于原始地幔端元与大陆地壳基底之间,而 是来自受 20% 古老循环碳酸盐交代的地幔源区。 而 Amsellem et al. (2020)发现碳酸岩(除 Oldoinyo Lengai碳酸岩外)平均 Ca 同位素组成 δ<sup>44/40</sup> Ca 为 0.26‰±0.25‰,认为碳酸岩来自受7%海相碳酸 盐岩交代的橄榄岩/榴辉岩源区。Oldoinyo Lenga 碳酸岩平均 Ca 同位素组成 δ<sup>44/40</sup> Ca 为 0.71‰ ± 0.20‰。而硅酸盐δ<sup>44/40</sup>Ca 为(0.31‰±0.02‰)~ (1.14‰±0.09‰),与CaO、MgO含量存在负相关 性,表明硅酸岩浆分异过程中存在 Ca 同位素分馏。

### 4.2 动力学 Ca 同位素分馏

Ca同位素之间存在较大的质量差,在给定动能 下,不同同位素物种的平均速度差异较大,导致扩散 传输过程中同位素分离。在高温陆地环境下发生的 动力学 Ca同位素分馏,其扩散 Ca迁移具有最大的  $\delta^{44/40}$ Ca 效应,可能比相似温度下的平衡效应大一个 数量级(Watkins et al., 2017)。实验研究发现在硅 酸盐熔体中,稳定同位素在经历化学扩散(chemical diffusion)或热扩散(Soret/thermal diffusion)时,会 发生显著动力学同位素分馏(Richter et al., 1999, 2003,2009; Huang Fang et al., 2010; Dominguez et al., 2011; Watkins et al., 2009, 2011, 2014), 其分馏 尺度远大于在天然岩石和矿物中记录的 Ca 同位素 分馏(Watkins et al., 2017)。化学扩散引起同位素 分馏的机制是当体系中存在化学位/化学势梯度时, 元素从化学势度高的一端向化学势度低的一端扩 散,轻同位素扩散速度较重同位素更快,从而产生同 位素分馏,浓度低的一端具有轻的同位素组成,在给 定的温度、压力和体积组成下,更快的化学扩散能促 进更大的扩散同位素分馏(Watkins, 2014; Richter et al., 2008; Dominguez et al., 2011; Huang Fang

3945

et al., 2010)。Antonelli et al. (2019)发现麻粒岩全 岩间的  $\delta^{44/42}$  Ca 变化约 2‰, 矿物间的变化约 4‰, 同一矿物间的 δ44/42 Ca 变化也较大,认为是高温变 质过程中不同岩性间发生化学扩散导致的。Zhao Xinmiao et al. (2017)报道了华北克拉通橄榄岩包 体的 Ca 同位素变化极大( $\delta^{44/40}$  Ca = -0.08‰~ 0.92‰),把富铁橄榄岩单矿物间的 Ca 同位素分馏 归因于橄榄岩与渗透上涌的熔体之间发生的化学扩 散。热梯度导致的热扩散作用也可造成显著的元素 分异和同位素分馏,重同位素优先富集在低温端,而 轻同位素富集在高温端(Richter et al., 2008, 2009; Huang Fang et al., 2010)。热扩散过程中不同同位 素体系轻、重同位素之间的扩散行为类似,同一热扩 散过程中不同稳定同位素体系的分馏程度总是呈线 性正相关(Huang Fang et al., 2009, 2010; Ke Shan et al., 2011)。据此,可以根据多个稳定同位素体系 组成的系统分析结果,来判断热扩散过程引起的同 位素分馏是否存在。比如, Liu Sheng'ao et al. (2019)发现中国东部新生代玄武岩 δ<sup>26</sup> Mg 和 δ<sup>66</sup> Zn 之间存在良好负相关性,且 866 Zn 与 Zn 含量之间存 在良好的正相关性,认为玄武岩的镁、锌同位素异常 不是热扩散或化学扩散引起的,而是沉积碳酸盐岩 再循环进入地幔源区导致的。

# 5 Ca 同位素在碳酸岩-共生硅酸盐岩 研究中的应用

### 5.1 研究意义

火成碳酸岩以其特定的大地构造背景、地球化 学特征、较深的物质来源以及巨大的经济价值,一直 倍受地质学家的青睐。与硅酸盐熔体相比,碳酸岩 熔体具有低黏度、低温、低密度的特点,能快速上升 到地表,减少与陆壳的相互作用时间(Bell et al., 2002),并认为碳酸岩来源于深部地幔(富集地幔和/ 或软流圈)。因此,碳酸岩可作为大陆地幔地球化学 的"探针岩石"来了解地幔组成与演化、地幔交代作 用与不均一性以及岩浆形成的动力学背景(Hou Zengqian et al., 2006, 2009, 2015; Halama et al., 2007; Manthilake et al., 2008; Dalou et al., 2009; Tian Shihong et al. ,2015; Xie Yuling et al. ,2016, 2019; Cheng Zhiguo et al., 2017; Doroshkevich et al., 2017; Yang Kuifeng et al., 2019)。此外,碳酸 岩中的大离子亲石元素(如 REE、F、Na、Li、Ba、Sr 等)通常是深部地幔部分熔融的产物,在碳酸岩浆沿 张性深大断裂上升过程中,这些元素易富集成矿。 碳酸岩是火成岩中稀土含量最高、轻重稀土分异最大的岩石之一,与碳酸岩相关的稀土矿床是世界上 最重要的稀土资源,具有重要的战略地位(Bell et al.,1998; Hou Zengqian et al.,2006,2009,2015; Xie Yuling et al.,2016,2019; Cheng Zhiguo et al., 2017; Doroshkevich et al.,2017; Liu Yan et al., 2017; Yang Kuifeng et al.,2019)。

正如 Antonelli et al. (2020)所综述的那样, Ca 同位素对很多高温地质过程非常敏感,比如地幔交 代作用、碳酸盐循环、地壳混染、陆壳中Ca扩散速 率/机制、部分熔融、平衡温度、变质矿物共生、深熔 作用和高温变质作用期间K丢失、热液系统中矿物 沉淀速率、岩浆系统中晶体生长速率等等,因此 Ca 同位素能用来研究地质历史时期壳幔的形成和演 化。除了C和O外,Ca是火成碳酸岩最主要的组 成元素,Ca同位素特征能够对火成碳酸岩成因研究 提供新的限制。研究表明,不同地区和构造背景下 的火成碳酸岩(除钠质碳酸岩)的 Ca 同位素组成较 均一,说明 Ca 同位素在碳酸岩岩浆演化过程中分 馏不明显,可用于讨论源区相关问题(Amini et al., 2009; He Yongsheng et al., 2017; Sun Jian et al., 2019; Amsellem et al., 2020); 但在岩浆作用晚期、 岩浆期后热液作用参与所形成的碳酸岩,其 Ca 同 位素组成具有明显变化,表明热液作用可能是造成 Ca同位素分馏的重要过程,而热液作用往往与成矿 作用关系密切,则 Ca 同位素在碳酸岩相关矿床研 究中可能有较好的应用潜力(Banerjee et al., 2019; Sun Jian et al., 2019)。此外,循环进入地幔的壳源 碳酸盐是全球碳/钙循环的重要组分(Banerjee et al., 2019; Amsellem et al., 2020), 而壳源碳酸盐的 Ca同位素组成比地幔橄榄岩低(DePaolo, 2004; Farkaš et al. ,2007a; Amini et al. ,2009; Blättler et al., 2017; Kang Jinting et al., 2017; Amsellem et al.,2020),则进入地幔的碳酸盐将导致地幔中 Ca 同位素不均一。因此,Ca同位素在示踪深部碳循环 方面的潜力更大(Huang Shichun et al., 2011; Kang Jinting et al., 2017; Liu Fang et al., 2017a)。碳酸 岩是富碳酸盐(>50%;Bell,1989)的幔源火成岩, 这些岩石是示踪地幔中循环碳酸盐的必然选择 (Banerjee et al., 2019; Amsellem et al., 2020).

### 5.2 主要研究成果

Banerjee et al. (2019)发现 Ambadongar 杂岩 体主要由早期钙质碳酸岩(~ 65 Ma)、晚期铁质碳 酸岩以及晚于碳酸岩的硅酸盐组成,碳酸岩 δ<sup>44/40</sup>Ca

2021 年

为  $0.58\% \sim 1.1\%$  (*n*=7,图 2)。Ambadongar 和 Phenai Mata 硅酸盐(~ 65 Ma)在成分上是碱性和 拉斑系列, $\delta^{44/40}$ Ca为0.50%~0.92%(n=14,图 2)。镜下鉴定表明 Ambadongar 碳酸岩杂岩体和 Phenai Mata 硅酸盐未受蚀变影响,且钙质碳酸岩 与铁质碳酸岩、碱性硅酸盐与拉斑硅酸盐在化学成 分具有连续性,同位素组成上相互重叠,作者在讨论 时未区分碳酸岩是钙质还是铁质。而 Amsellem et al. (2020)分析了 74 件来自大陆和海洋构造背景碳 酸岩(包括正在喷发的 Oldoinyo Lengai 钠质碳酸 岩,24 Ma 的 Fuerteventura、Fogo 和 Brava 洋岛钙 质碳酸岩以及与裂谷相关的 4~3000 Ma 的钙质、 镁质和铁质碳酸岩)及其有关硅酸盐的 Ca 同位素 组成。所有碳酸岩(除 Oldoinyo Lengai 钠质碳酸岩 外)平均 Ca 同位素组成 δ<sup>44/40</sup>Ca 为 0.26‰±0.25‰ (2SD, n=50;图3),与其就位年龄、就位方式(侵入/ 喷出)和构造背景(大洋/大陆)无关,显著低于地幔 的 Ca 同位素组成(Amsellem et al., 2020)。而 Oldoinyo Lengai 钠质碳酸岩平均 Ca 同位素组成  $\delta^{44/40}$ Ca 为 0.71‰ ± 0.20‰ (2SD, n = 5; 图 3)。其 大部分碳酸岩的 Ca 同位素组成显著低于 Banerjee et al. (2019)的测试结果。来自 Brava 和 Greenland 与碳酸岩相关的硅酸盐  $\delta^{44/40}$  Ca 为 (0.31‰ ±  $(0.02\%) \sim (1.14\% \pm 0.09\%)$ (图 4)。Amsellem et al. (2020)研究了不同蚀变程度 Oldoinyo Lengai 钠 质碳酸岩的 Ca 同位素组成,发现除 2 件富集 Zn 和 Fe的钙水碱[Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>2H<sub>2</sub>O]碳酸岩具有轻的  $δ^{44/40}$ Ca 外(图 5a),其他蚀变碳酸岩不具有明显轻的  $\delta^{44/40}$ Ca,且与 CaO(图 5a)和  $\delta^{13}$ C(图 5b)不存在相关性,表明蚀变并未改变样品的 Ca 同位素组成。这一观点也得到了来自 Brava 洋岛侵入(BRAV-1)和喷出(BRAV-2)碳酸岩具有类似的 Ca 同位素组成,但明显不同的 C、O 同位素组成支持,其中 BRAV-1: $\delta^{44/40}$ Ca=0.34‰±0.05‰, $\delta^{18}$ O=9.06‰±0.06‰, $\delta^{13}$ C=-7.49‰±0.11‰; BRAV-2: $\delta^{44/40}$ Ca=0.35‰±0.04‰, $\delta^{18}$ O=23.66‰±0.06‰, $\delta^{13}$ C=-2.65‰±0.05‰。此外,Brava 和 Greenland 碳酸岩  $\delta^{44/40}$ Ca 与  $\delta^{13}$ C、 $\delta^{18}$ O 和 LOI 之 间不存在相关性,也支持上述观点。

综述所述,碳酸岩-共生硅酸盐岩的 Ca 同位素 组成与岩浆作用(部分熔融、分离结晶等)或者源区 效应有关。因此,本文根据放射成因<sup>40</sup> Ca、部分熔融 作用/分离结晶作用、地壳同化作用、古俯冲碳酸盐 循环、热液蚀变作用、岩浆起源深度等方面,对碳酸 岩-共生硅酸盐岩的 Ca 同位素变化进行了讨论。

### 5.2.1 放射成因<sup>40</sup>Ca的影响

前人研究表明,<sup>40</sup> K 放射性衰变产生的<sup>40</sup> Ca 会 影响硅酸盐或矿物的  $\delta^{44/40}$  Ca。当硅酸盐或矿物的 K/Ca<2.5、年龄<100 Ma 时,其  $\delta^{44/40}$  Ca 受放射成 因<sup>40</sup> Ca 的影响可忽略;但当硅酸盐或含钾矿物(比 如金云母、钾长石、黏土矿物等)的 K/Ca>20、年龄 <100 Ma 时,其  $\delta^{44/40}$  Ca 受放射成因<sup>40</sup> Ca 的影响显 著(Fantle et al.,2014)。Banerjee et al.(2019)发 现, Ambadongar 碳酸岩以及 Ambadongar 和





Fig. 2 Plots of  $\delta^{44/40}$ Ca versus Mg<sup>#</sup> (a) and (La/Yb)<sub>N</sub>(b) for the carbonatites from the Ambadongar and associated silicate igneous rocks from the Ambadongar and the Phenai Mata(after Banerjee et al. ,2019)



图 3 不同时代碳酸岩 Ca 同位素组成(据 Amsellem et al.,2020) Fig. 3 Calcium isotopic composition of carbonatites relative to their age(after Amsellem et al.,2020)

Phenai Mata 硅酸盐的 K/Ca 比值分别小于 0.2 和 2.0,结晶年龄为~65 Ma。同样,不同大陆和海洋构造背景的碳酸岩的 K/Ca 比值小于 0.46 (Amsellem et al.,2020),因此,放射成因<sup>40</sup>Ca 对碳酸岩-共生硅酸盐岩的  $\delta^{44/40}$ Ca 影响也不大。

### 5.2.2 部分熔融作用/分离结晶作用的影响

在地幔部分熔融过程中,轻Ca同位素倾向于 进入熔体,导致残余地幔富集重同位素(Kang Jinting et al., 2017)。Kang Jinting et al. (2017)和 Zhu Hongli et al. (2018b)根据玄武岩 δ<sup>44/40</sup> Ca 与 CaO的共变关系,认为地幔部分熔融作用能导致玄 武岩比橄榄岩的  $\delta^{44/40}$  Ca 轻 0.1% ~ 0.2%。而 Ambadongar 碳酸岩 δ<sup>44/40</sup> Ca 变化达 0.5‰ (0.58‰~ 1.1‰), Ambadongar 和 Phenai Mata 硅酸盐 δ<sup>44/40</sup> Ca 变化达 0.4‰(0.50‰~0.92‰), 且与 CaO 和 MgO 不存在共变关系,因此其 Ca 同位素变化不受部分 熔融作用的影响。而碳酸岩-共生硅酸盐 δ<sup>44/40</sup>Ca 与 部分熔融指标 Mg<sup>#</sup> 或(La/Yb)<sub>N</sub>(Rollinson, 1993) 缺乏相关性(图 2),也表明其不受部分熔融作用的 影响(Banerjee et al., 2019)。此外,不同大陆和海 洋构造背景下的碳酸岩平均 Ca 同位素比地幔值低 约 0.6%,也可排除受到部分熔融作用的影响 (Amsellem et al., 2020)。并且,碳酸岩的 δ<sup>44/40</sup> Ca 与 CaO(图 4)、MgO 和 Nb/Th(碳酸岩浆结晶分异 指标;Lapin,1982)之间不存在相关性,说明碳酸岩 不受硅酸熔体分离结晶作用的影响(Amsellem et al.,2020)。

然而,对碳酸岩共生的硅酸盐开展 Ca 同位素



图 4 碳酸岩和 Brava 与 Greenland 硅酸盐岩  $\delta^{44/40}$ Ca 与 CaO 含量相关图(据 Amsellem et al.,2020) Fig. 4 Ca isotopic composition of carbonatites and silicate rocks associated with Brava and Greenland relative to their

CaO content(after Amsellem et al.,2020)

研究,有可能揭露硅酸盐-碳酸岩岩浆结晶分异或液态不混溶过程中的 Ca 同位素行为。研究表明, Brava 分异程度最低的硅酸盐样品具有最轻的 Ca 同位素组成和最高的 Ca 含量,而分异最强的硅酸 盐样品具有最重的 Ca 同位素组成和最低的 Ca 含 量。此外,来自 Brava 底部的硅酸盐样品与碳酸岩 无关,未经历碳酸岩液态不混溶过程。Brava 和 Singertat 硅酸盐的 Ca 同位素组成与其 CaO(图 4) 和 MgO(图 6)存在相关性,表明硅酸盐岩浆结晶分 异过程中存在 Ca 同位素分馏。与拉斑硅酸岩浆在





(a) 一新鲜和蚀变钠质碳酸岩 δ<sup>44/40</sup>Ca 与 CaO 含量相关图;
(b) 一碳同位素组成与 CaO 含量和 Ca 同位素组成相关图
(据 Amsellem et al., 2020)

(a)—Calcium isotopic composition of fresh and altered natrocarbonatites relative to their CaO content;(b)—carbon isotopic composition relative to CaO content and Ca isotopic composition(after Amsellem et al. ,2020)

岩浆演化过程中不存在 Ca 同位素分馏不同(Zhang Hongming et al., 2018), 富碱硅酸岩浆可能代表了 不同含 Ca 矿物相(如方柱石、榍石、硅钙钠石、硅灰 石)的 Ca 同位素分馏。相对于变化较大的 Ca 含 量,大多数碳酸岩具有类似的 Ca 同位素组成,表明 Ca同位素并不能揭露碳酸岩的结晶分异趋势。因 此,碳酸岩及其伴生硅酸盐之间的不同 Ca 同位素 组成,可能代表了硅酸岩浆的结晶分异。Amsellem et al. (2020)发现 Brava 和 Singertat 分异程度较低 的硅酸盐样品具有与碳酸岩类似的 Ca 同位素组 成,并且在硅酸盐样品中具有最高的 Ca 含量(图 4),因此认为硅酸盐地幔源区与碳酸岩源区应该具 有相同的轻 Ca 同位素组成和 Ca 含量的富集,这个 地幔源区可用硅酸盐趋势线与碳酸岩组成的交汇处 来限定(图 4;Ca 含量约为 11%和 0.31‰ <δ44/40 Ca < 0.50%).

### 5.2.3 地壳同化作用的影响

相关研究发现,大多数 Ambadongar 和 Phenai



图 6 Brava 和 Singertat 硅酸盐岩 &<sup>44/40</sup> Ca 与 MgO 含量相关图(据 Amsellem et al., 2020)



Mata 硅酸盐  $\delta^{44/40}$  Ca 比 Bagh 灰岩低(图 7b),而且 大多数 Ambadonga 碳酸岩  $\delta^{44/40}$  Ca 与地幔值类似 且比 Bagh 灰岩高(图 7b),因此 Ambadongar 和 Phenai Mata 碳酸岩-共生硅酸盐岩的 Ca 同位素变 化没有受到 Bagh 灰岩的同化作用影响(Banerjee et al.,2019)。此外,Ambadongar 碳酸岩 Ca 含量为 2.3%~56%,明显高于矿区花岗片麻岩基底岩石的 Ca 含量,并且在  $\delta^{44/40}$  Ca- $\epsilon_{Nd}(t)$ (图 7a)和  $\delta^{44/40}$  Ca-<sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr<sub>(1)</sub>(图 7b)图中,碳酸岩远离大陆地壳的同 位素组成。因此,碳酸岩浆与花岗质/花岗闪长质大 陆地壳的同化作用也不会导致碳酸岩的 Ca 同位素 变化(Banerjee et al.,2019)。

然而,与 Ambadongar 碳酸岩不同的是,Ambadongar 和 Phenai Mata 硅酸盐的 Ce/Pb 比值和 Ce 含量变化较大,大多数样品具有向大陆地壳组分演 化的趋势,表明硅酸盐可能受到了地壳的同化作用。 在  $\delta^{44/40}$  Ca- $\varepsilon_{Nd}(t)$ (图 7a)和  $\delta^{44/40}$  Ca- $^{87}$  Sr/ $^{86}$  Sr<sub>(t)</sub>(图 7b)图中,硅酸盐样品的同位素组成变化较大,可能 是由于原始幔源岩浆与大陆地壳基底岩石混合导致 的。通过模拟计算出硅酸盐受到大陆地壳基底岩石 混染程度高达 20%(Banerjee et al.,2019)。

### 5.2.4 俯冲碳酸盐循环对碳酸岩 Ca 同位素组成 的影响

如上所述,地幔柱玄武岩和地幔橄榄岩具有低的 $\delta^{44/40}$ Ca,可能是循环碳酸盐岩进入地幔源区导致的(Huang Shichun et al.,2011;Liu Fang et al., 2017a)。在 $\delta^{44/40}$ Ca- $\epsilon_{Nd}(t)$ (图 7a)和 $\delta^{44/40}$ Ca- $^{87}$ Sr/ $^{86}$ Sr<sub>(t)</sub> (图 7b)图中,Ambadongar 碳酸岩的 Sr-Nd 同位素



图 7 Ambadongar 碳酸岩和 Ambadongar 与 Phenai Mata 硅酸盐岩  $\delta^{44/40}$ Ca 与  $\epsilon_{Nd}(t)(a)$ 和 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr<sub>(1)</sub>(b)相关图(据 Banerjee et al., 2019)

Fig. 7 Plots of δ<sup>44/40</sup> Ca versus ε<sub>Nd</sub>(t) (a) and <sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr<sub>(t)</sub> for the carbonatites from the Ambadongar and associated igneous silicate rocks from the Ambadongar and the Phenai Mata (after Banerjee et al., 2019)
PM—原始地幔:AC-δ<sup>44/40</sup>Ca 与古碳酸盐一致的第三端元

PM—The primitive (plume) mantle; AC—a third end-member with  $\delta^{44/40}Ca$  values consistent with that of ancient carbonates

组成变化有限,但 Ca 同位素组成变化较大,位于两 个端元之间。一端为原始地幔端元,其 $\delta^{44/40}$ Ca为 0. 95‰~1. 05‰ (Huang Shichun et al. ,2010; Kang Jinting et al., 2017), 另一端的 δ<sup>44/40</sup> Ca 低达~ 0.2%、<sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr<sub>(1)</sub> 为 0.706~0.707、 $\epsilon_{Nd}(t)$  为  $-8\sim$ 一0.5。符合后者的应该为循环的地壳碳酸盐岩,具 有轻的 Ca 同位素组成(DePaolo, 2004; Fantle et al., 2005; Farkaš et al., 2007a; Huang Shichun et al., 2011; Blättler et al., 2017)。而<sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr<sub>(1)</sub> 为 0.706~0.707 的海相碳酸盐岩年龄为~1000 Ma 或 者~160 Ma(Veizer et al., 1976; Shields et al., 2002)。 ~1000 Ma 和~160 Ma 的古老海相沉积物(含碳酸盐 岩)的  $\epsilon_{Nd}(t)$  为  $- 8 \sim -0.5$  (Keto et al., 1987; Jacobsen et al.,1988),这与含低 δ<sup>44/40</sup> Ca 端元要求的 组分一致。因此, Ambadongar 碳酸岩 Ca-Sr-Nd 同位 素组成反映了地幔柱源区中存在~1000 Ma 或者~ 160 Ma 古老循环碳酸盐岩。而层状地幔对流和整个 地幔对流的地幔混合时间尺度分别为 240 Ma 和 960 Ma (Kellogg et al., 1990)。所以, Ambadongar 碳酸 岩 Ca-Sr-Nd 同位素组成特征可能是含~160 Ma 古 老循环碳酸盐岩的地幔柱源区发生熔融的结果,通 过模拟计算,在地幔柱源区中古老循环碳酸盐岩含 量高达 20%(Banerjee et al., 2019)。

不同大陆和海洋构造背景下的碳酸岩源区轻 Ca同位素的富集来自于轻 Ca同位素的碳酸岩交代 作用或者碳酸岩交代作用期间发生的动力学同位素 分馏(Amsellem et al., 2020)。对于交代过程中的 动力学同位素分馏,需要具有相对应的重的 Ca 同 位素物质产生,而 Amsellem et al. (2020)分析了 62 件全球范围的碳酸岩以及其他幔源物质,并未发现 任何偏重的 Ca 同位素相关样品。而板片 Ca 的主 要输出来自俯冲的碳酸盐岩(古碳酸盐岩具有相对 窄的 δ<sup>44/40</sup>Ca; Fantle et al., 2014), 并且在俯冲过程 中,板片释放的流体富集重的 Ca 同位素组成,而板 片富集轻的 Ca 同位素组成(John et al., 2012; Chen Chunfei et al., 2018)。因此, 具有轻 Ca 同位素特征 的碳酸岩应该来自交代作用,对应的源区为俯冲板 片中的海相碳酸盐岩。地幔组分(CaO含量为 3.5%, Pearson et al., 2014; δ<sup>44/40</sup> Ca 为 0.94‰, Kang Jinting et al., 2017)与循环碳酸盐岩(CaO含 量为  $40\%, 0\% < \delta^{44/40}$  Ca < 0. 2%; Fantle et al., 2005; Farkaš et al., 2007b; Fantle et al., 2014) 简单 混合模拟之后的组成,与约7%循环海相碳酸盐岩 加入地幔源区相一致(图 8; Amsellem et al., 2020)。根据高温高压实验研究(Wallace et al., 1988; Yaxley et al., 2004), 含碳酸盐岩的橄榄岩/ 榴辉岩熔融是碳酸岩熔体的来源(Amsellem et al., 2020)。然而,根据相对高的<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He(R/Ra 高达 15.5)、高的<sup>129</sup> Xe/<sup>130</sup> Xe 和很低的<sup>4</sup> He/<sup>40</sup> Ar<sup>\*</sup> (<0.3) (Mata et al., 2010; Mourão et al., 2012), 原生碳的

贡献并不能被排除。研究表明,钙质碳酸岩不可能 来源于钠质碳酸岩。Oldoinyo Lengai 钠质碳酸岩 与其他碳酸岩地幔源区的区别与 Lengai 地幔源区 的原生碳含量相一致(Fischer et al., 2009)。钠质 碳酸岩是在上地壳压力下通过霞石岩浆液态不混溶 形成的(Foley et al., 2017),不需要富碳酸盐岩源区 (Fischer et al., 2009)。然而,关于其他钙质、镁质 和铁质碳酸岩的来源,需要循环碳酸盐岩物质对地 幔源区的贡献来解释碳酸岩轻的 Ca 同位素组成特 征,当然原生碳的加入并不能完全排除。因此,在地 球上唯一已知的 Oldoinyo Lengai 钠质碳酸岩是单 一来源,而钙质、镁质和铁质碳酸岩显示了俯冲海相 碳酸盐岩对富集碳酸岩的地幔源区长期、连续的加 入(Amsellem et al., 2020)。此外,相关研究也报 道:Oldoinyo Lengai 地幔捕虏体碳酸盐的 ô<sup>18</sup>O 为 19‰~29‰,变化不大,但 δ<sup>13</sup>C 为-23‰~0.5‰, 变化较大;并通过结合不同类型碳酸盐之间物理联 系的岩石学证据,驳斥了 Natron Lake 岩浆区的地 幔以地幔碳酸盐的形式富集碳的机制,认为其碳酸 岩的形成是贫碳地幔低程度部分熔融后,碱性岩浆 长期分异形成的(Casola, 2020)。



![](_page_13_Figure_5.jpeg)

![](_page_13_Figure_6.jpeg)

根据上述研究成果可以看出并不是所有的碳酸 岩源区都有循环碳酸盐的加入,也不是所有的碳酸 岩都经历了熔体不混溶。因此,其同位素组成也可 能会有不一致性。Ca 同位素示踪碳酸岩成因方面 的研究还有待于进一步深入。

## 5.2.5 热液蚀变作用对碳酸岩 Ca 同位素组成的 影响

Ambadongar 碳酸岩杂岩体产有大型萤石矿

床,以热液脉产出(Simonetti et al.,1995; Viladkar et al.,1992)。萤石样品具有高 Ca(48%)、高 Sr 含量 (1432×10<sup>-6</sup>)、高  $\delta^{44/40}$  Ca(1.44%)和高<sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr<sub>(v</sub>) (0.710355),明显高于 Ambadongar 碳酸岩 Ca-Sr 同位素组成(图 7b)。Banerjee et al.(2019)发现一 件碳酸岩样品显示高<sup>87</sup> Sr/<sup>86</sup> Sr<sub>(v</sub>)(0.708459)和高  $\delta^{44/40}$  Ca(1.10%),最可能反映了热液蚀变的特征, 从而导致萤石矿床的形成(图 7b)。

### 5.2.6 对地幔源区和岩浆起源深度的制约

Ambadongar 碳酸岩以及 Ambadongar 和 Phenai Mata 硅酸盐岩  $\delta^{44/40}$  Ca 与 K/Rb 存在负相 关( $R^2 = 0.63$ ,排除 AD-L6(4);(图 9)。碳酸岩的 K/Rb 比值(13~316)低于硅酸盐岩(198~519)。 金云母 K/Rb 比值为 40~450,平均值为 250 (Beswick,1976;Basu,1978),明显低于角闪石(> 1000;Hart et al.,1967;Basu,1978)。金云母的  $\delta^{44/40}$  Ca (~1.0‰)高于角闪石(~0.44‰)。在  $\delta^{44/40}$  Ca-K/Rb(图 9)中,碳酸岩和硅酸盐岩样品位 于金云母和角闪石作为两个端元的混合趋势线上, 其中碳酸岩位于金云母端元而硅酸盐岩位于角闪石 端元。因此,认为碳酸岩有可能来源于含金云母的 地幔源区,而硅酸盐岩来自含角闪石的地幔源区 (Banerjee et al.,2019)。

碳酸岩地幔源区中的金云母,能对碳酸岩浆起 源深度提供制约(Green et al.,1998;Chakrabarti et al.,2009)。金云母的稳定深度通常达 150 km (Foley,1993)。富F金云母在更大的深度也能保持 稳定(Dooley et al.,1996;Motoyoshi et al.,2001)。 然而,角闪石在地幔中的稳定深度通常为 100 km。 因此,在  $\delta^{44/40}$ Ca-K/Rb(图 9)中,可以看出碳酸岩比 硅酸盐岩的来源更深,但都位于 Reunion 地幔柱。碳 酸岩来自于富F金云母的地幔源区,与 Ambadongar 碳酸岩杂岩体产出大量萤石矿床相一致(Simonett et al.,1995;Palmer et al.,1996)。

## 6 Li、Mg、Ca 同位素联合示踪碳酸 岩-共生硅酸盐岩石成因

作为"非传统稳定同位素"家族成员,壳-幔相互 作用过程中的 Li、Mg、Ca 同位素研究已成为同位素 地球 化 学 最 热 门 的 国 际 地 学 领 域 研 究 前 沿 (Tomascak et al., 2016; Teng Fangzhen et al., 2017a,2019; Liu Sheng'ao et al., 2019)。Li、Mg、 Ca 同位素具有诸多独特的地球化学特性,使之示踪 与岩浆结晶分异、高温部分熔融、板片俯冲等有关的

![](_page_14_Figure_2.jpeg)

图 9 Ambadongar 碳酸岩和 Ambadongar 与 Phenai Mata 硅酸盐岩 δ<sup>44/40</sup>Ca 与 K/Rb 相关图 (据 Banerjee et al. ,2019)

Fig. 9 Plots of  $\delta^{44/40}$ Ca versus K/Rb for the carbonatites from the Ambadongar and associated igneous silicate rocks from the Ambadongar and the Phenai Mata (after Banerjee et al. ,2019)

各种地质作用过程成为可能。比如,<sup>7</sup>Li和<sup>6</sup>Li质量 差达 16.7%,<sup>26</sup> Mg 和<sup>24</sup> Mg 质量差达 8%,<sup>48</sup> Ca 和 40Ca质量差达 20%。这些大的质量差,导致了 Li、 Mg、Ca 同位素在低温过程中可以产生大的同位素 分馏(δ<sup>7</sup> Li 值为-35%~50%, Tomascak et al., 2016; Penniston-Dorland et al., 2017; δ<sup>26</sup> Mg 为 -5.6‰~1.8‰, Teng Fangzhen, 2017b; δ<sup>44/40</sup> Ca 为 -2.0% ~ 6.75%, DePaolo, 2004; Fantle et al., 2014; Antonelli et al., 2020)。又如, Li、Mg、Ca同 位素在高温岩浆过程中不发生有意义的分馏,原生 岩浆 Li、Mg、Ca 同位素组成可用来研究源区物质的 组成(Zhang Hongfu et al., 2010; Tang Yanjie et al., 2014; Tian Shihong et al., 2015, 2017, 2018, 2020; Tomascak et al., 2016; Kang Jinting et al., 2016, 2017, 2019; Teng Fangzhen et al., 2017a; Banerjee et al., 2019; Chen Chunfei et al., 2019, 2020; Amsellem et al., 2020; Tian Hengci et al., 2020)。再如,洋壳来源的流体具有重的 Li 和 Mg 同位素组成,而沉积碳酸盐岩具有重的 Li 但轻的 Mg 和 Ca 同位素组成等(Tian Shihong et al., 2015; Tomascak et al., 2016; Teng Fangzhen, 2017b; Liu Sheng'ao et al., 2019), Li、Mg、Ca 同位 素联合示踪能够有效识别幔源岩浆中俯冲板片来源 物质的属性。这些特性使 Li、Mg、Ca 同位素体系成 为良好的地球化学示踪工具,其应用领域涵盖了从 地表到地幔的流体与矿物之间的相互作用。Li、 Mg、Ca同位素体系在示踪碳酸岩浆源区方面也取 得了重要进展。

Tian Shihong et al. (2015)通过对川西碰撞环 境碳酸岩和正长岩 Li 同位素的研究,认为其异常的  $\delta^7$ Li(-4.5‰~10.8‰)来源于次大陆岩石圈地幔, 受到俯冲洋壳和沉积物的不同比例流体的交代。 Song Wenlei et al. (2016)发现南秦岭和北秦岭碳酸 岩的 Mg 同位素组成为-1.89‰~-1.07‰,认为 是地幔源区中的再循环沉积物造成稀土元素富集。 Cheng Zhiguo et al. (2017)和 Song Wenlei et al. (2017)发现塔里木盆地大火成岩省碳酸岩的 Mg 同 位素组成分别为-1.09‰~-0.85‰和-0.99‰~ 一0.65‰,与循环碳酸盐有关,认为碳酸岩是循环沉 积物与地幔橄榄岩混合,减压熔融形成的。塔里木 地幔柱中的富集组分,与次大陆岩石圈地幔中的循 环沉积物有关。Banerjee et al. (2019)发现碳酸岩 和硅酸盐岩的 δ<sup>44/40</sup> Ca 分别为 0.58‰~1.1‰和 0.50‰  $\sim 0.92\%$ ,在 $\delta^{44/40}$ Ca- $\epsilon_{Nd}(t)$ 和 $\delta^{44/40}$ Ca- $^{87}$ Sr/ $^{86}$ Sr<sub>(t)</sub>图 中,硅酸盐岩位于原始地幔端元与大陆地壳基底之 间,说明硅酸盐岩受到了地壳物质混染(达20%); 而碳酸岩并不位于上述两端元之间,是来自受 20% 古老循环碳酸盐交代的地幔源区。

然而,值得指出的是,Li、Mg、Ca同位素在示踪 同一地区或不同时代的碳酸岩-共生硅酸盐岩石成 因方面,所获得的认识并不完全一致。

Halama et al. (2007)通过对坦桑尼亚 Oldoinyo Lengai 钠质碳酸岩和硅酸盐岩 Li 同位素的研究(图 10),发现钠质碳酸岩的 δ<sup>7</sup> Li 为 3.3‰~5.1‰,与 MORB 和 OIB 的类似; 原始橄榄石黄长岩 ( $Mg^{\#} =$ 58~70)的 δ<sup>7</sup> Li 为 2.4‰~4.4‰; 与碳酸岩液态不 混溶有关的高分异过碱性霞石岩( $Mg^{\sharp} = 12$ )的  $\delta^{7}$ Li为3.0‰,与碳酸岩类似,表明在碳酸岩-共生硅 酸盐岩液态不混溶过程中没有发生明显的 Li 同位 素分馏。Li Wangye et al. (2016)对 Oldoinyo Lengai 钠质碳酸岩和硅酸盐岩进行了详细的 Mg 同 位素研究(图 11),发现原始橄榄石黄长岩的 δ<sup>26</sup> Mg 为一0.30‰~一0.26‰,与 MORB 和 OIB 的类似; 与碳酸岩液态不混溶无关的高分异响岩和霞石岩的  $\delta^{26}$  Mg 为一0.25‰~一0.10‰,与地幔值类似;与碳 酸岩液态不混溶有关的高分异霞石岩具有重的  $\delta^{26}$  Mg, 为 - 0.06‰ ~ 0.09‰, 根据质量平衡计算, 原始碳酸岩熔体应该具有轻的 δ<sup>26</sup> Mg;然而,碳酸岩 的 δ<sup>26</sup> Mg 为 0.13% ~ 0.37%,表明在液态不混溶之

![](_page_15_Figure_2.jpeg)

![](_page_15_Figure_3.jpeg)

(after Halama et al. ,2007)

![](_page_15_Figure_5.jpeg)

![](_page_15_Figure_6.jpeg)

三个主要岩浆演化过程:(1)一硅酸岩浆结晶分异;

(2)一硅酸盐-碳酸岩液态不混溶;(3)一碳酸岩浆结晶分异The three main magmatic evolution processes are:

(1)—silicate magma differentiation;(2)—silicate-carbonatite liquid immiscibility;(3)—carbonatite magma differentiation

后,碳酸岩熔体发生了分离结晶作用,造成分异的碳酸盐矿物具有轻的 $\delta^{26}$  Mg,而残余熔体富集重的 $\delta^{26}$  Mg。总体来说,在碳酸岩-共生硅酸盐岩液态不混溶和碳酸岩熔体分离结晶过程中均发生了明显的Mg同位素分馏,因此,对碳酸岩岩石成因有关的这两种作用来说,Mg同位素是一种潜在有用的示踪剂。Jung et al. (2019)发现 Oldoinyo Lengai 橄榄石黄长岩、暗色霞石岩、硅灰石霞石岩和响岩具有轻的 $\delta^{26}$  Mg,为-0.39%~ $\pm 0.07\%$ ,且 $\delta^{26}$  Mg-MgO

呈负相关性,指示来自含循环碳酸盐的源区。结合 其他地球化学特征,认为这些岩浆来自含循环洋壳 物质的次岩石圈地幔/地幔柱,上升过程中与次大陆 岩石圈地幔发生了相互作用。Amsellem et al. (2020)发现 Oldoinyo Lengai 钠质碳酸岩平均 Ca 同位素组成δ<sup>44/40</sup>Ca为0.71‰±0.20‰(图3),认为 钠质碳酸岩是在上地壳压力下通过霞石岩浆液态不 混溶形成的,其源区未受碳酸盐岩交代。但该文未 对硅酸盐的 Ca 同位素组成进行分析。

Halama et al. (2008)发现不同时代的碳酸岩和 硅酸盐具有类似的  $\delta^7$  Li 值,为 1‰~7‰(图 12),来 源于次岩石圈地幔(与地幔柱有关),没有受到俯冲 作用和地壳循环的影响。Amsellem et al. (2020)发 现不同时代碳酸岩(除 Oldoinyo Lengai 碳酸岩外) 平均 Ca 同位素组成  $\delta^{44/40}$  Ca 为 0. 26‰±0. 25‰,认 为碳酸岩来自受 7%海相碳酸盐岩交代的橄榄岩/ 榴辉岩源区(图 8)。不同时代硅酸盐  $\delta^{44/40}$  Ca 为 (0. 31‰±0. 02‰)~(1. 14‰±0. 09‰)(图 4),与 CaO(图 4)、MgO(图 6)含量存在负相关性,表明硅 酸岩浆分异过程中存在 Ca 同位素分馏,并认为富 碱硅酸岩浆可能代表了不同含 Ca 矿物相(比如方 柱石、榍石、硅钙钠石、硅灰石)的 Ca 同位素分馏。

综上所述,液态不混溶、分离结晶、部分熔融、动 力学扩散、沉积碳酸盐岩等在幔源岩浆形成过程中 均可产生 Li、Mg、Ca 同位素分馏,这些地质过程为 示踪岩浆源区的组成提出了挑战。为此,可通过 Li、Mg、Ca 同位素相似性和差异性,利用这些同位 素联合示踪,可克服单一同位素示踪的不足。比如, 沉积碳酸盐岩具有重的 Li 和轻的 Mg 和 Ca 同位素 组成,因此,幔源岩石中 Mg 和 Ca 同位素负异常  $(\delta^{26} Mg 和 \delta^{44/40} Ca 相对于地幔值较低)和 Li 同位素$ 正异常(δ<sup>7</sup>Li相对于地幔值较高),表明其源区有再 循环沉积碳酸盐岩的加入。又如,富Ca碳酸盐(如 方解石)具有低的 Mg 含量,这类碳酸盐再循环进入 地幔对地幔的 Mg 同位素组成影响较为微弱;而富 Mg碳酸盐(如菱镁矿)的 Ca 含量较低,再循环富 Mg 碳酸盐对地幔的 Mg 同位素组成会产生较大影 响,但对地幔的 Ca 同位素组成影响可能较小(Liu Sheng'ao et al., 2019)。因此, Mg 和 Ca 同位素的 结合可以定性地区分不同类型的再循环碳酸盐岩。 又如,蚀变洋壳普遍具有重的 Li 和 Mg 同位素组 成,由此脱水产生的流体也具有重的 Li 和 Mg 同位 素组成。大陆风化作用优先释放轻 Mg 和重 Li 同 位素,与碳酸盐比较,硅质碎屑沉积物具有更重的

![](_page_16_Figure_2.jpeg)

图 12 不同时代碳酸岩和硅酸盐岩锂同位素组成(据 Halama et al., 2008)

Fig. 12 Lithium isotopic composition of carbonatites and silicate rocks relative to their age(after Halama et al. ,2008)

Mg 和轻的 Li 同位素组成,由此可区分再循环碳酸 盐岩和硅质碎屑沉积物。再如,同一热扩散过程中 不同稳定同位素体系的分馏程度总是呈线性正相 关。据此,可以根据多个稳定同位素体系组成的系 统分析结果,来判断热扩散过程引起的同位素分馏 是否存在。

### 7 展望与总结

(1)高精度的 Ca 同位素测试是获取样品真实 Ca 同位素组成的保障,也是 Ca 同位素在地质应用 的前提。在 Ca 同位素分析测试中,不同质谱仪遇 到的分析问题并不相同,对于 TIMS 分析中双稀释 剂的配制、测定环节的优化,MC-ICP-MS 分析前的 化学分离提纯技术以及在测定中如何减少干扰元素 的影响等方面均还有待进一步提升。相信新一代 Sapphire MC-ICP-MS 能吸取现有仪器的优点,克 服其各种弊端,能真正带来技术上的革命(比如,使 用碰撞池测量<sup>40</sup>Ca、增加了 10<sup>13</sup>电阻器等),促进 Ca 同位素研究又快又好地发展,为解决地质演化和地 球动力学研究中的关键科学问题提供新的技术 手段。

(2)目前 Ca 同位素在碳酸岩-共生硅酸盐岩中 的研究较少,已知的 Ca 同位素数据有限,其相关研 究尚处于起步阶段。液态不混溶、分离结晶、部分熔 融、动力学扩散、沉积碳酸盐岩等在幔源岩浆形成过 程中均可产生 Li、Mg、Ca 同位素分馏,需要利用不 同同位素体系的相似性和差异性,开展多元同位素 体系的联合示踪,这将是同位素地球化学研究发展 的一种必然趋势。

#### References

- Amini M, Eisenhauer A, Böhm F, Holmden C, Kreissig K, Hauff F, Jochum K P. 2009. Calcium isotopes (∂<sup>44/40</sup> Ca) in MPI-DING reference glasses, USGS rock powders and various rocks: evidence for Ca isotope fractionation in terrestrial silicates. Geostandards and Geoanalytical Research, 33(2): 231 ~247.
- Amsellem E, Moynier F, Pringle E A, Audrey B, Chen Heng, Day J M D. 2017. Testing the chondrule-rich accretion model for planetary embryos using calcium isotopes. Earth and Planetary Science Letters, 469: 75~83.
- Amsellem E, Moynier F, Puchtel I S. 2019. Evolution of the Ca isotopic composition of the mantle. Geochimica et Cosmochimica Acta, 258: 195~206.
- Amsellem E, Moynier F, Betrand H, Bouyon A, Mata J, Tappe S, Day J M D. 2020. Calcium isotopic evidence for the mantle sources of carbonatites. Science Advances, 6(23): eaba3269.
- Antonelli M A, Schiller M, Schauble E A, Mittal T, DePaolo D J, Chacko T, Grew E S, Tripoli B. 2019. Kinetic and equilibrium Ca isotope effects in high-T rocks and minerals. Earth and Planetary Science Letters, 517: 71~82.
- Antonelli M A, Simon J I. 2020. Calcium isotopes in hightemperature terrestrial processes. Chemical Geology, 548: 119651.
- Bodinier J L, Vasseur G, Vernieres J, Dupuy C, Fabries J. 1990. Mechanisms of mantle metasomatism: geochemical evidence from the Lherz orogenic peridotite. Journal of Petrology, 31 (3): 597~628.
- Banerjee A, Chakrabarti R. 2019. A geochemical and Nd, Sr and stable Ca isotopic study of carbonatites and associated silicate rocks from the  $\sim 65$ Ma old Ambadongar carbonatite complex and the Phenai Mata igneous complex, Gujarat, India: implications for crustal contamination, carbonate recycling, hydrothermal alteration and source-mantle mineralogy. Lithos,

326: 572~585.

- Bao Zhian, Zong Chunlei, Chen Kaiyun, Lv Nan, Yuan Honglin. 2020. Chromatographic purification of Ca and Mg from biological and geological samples for isotope analysis by MC-ICP-MS. International Journal of Mass Spectrometry, 448: 116268.
- Basu A R. 1978. Trace elements and Sr-isotopes in some mantlederived hydrous minerals and their significance. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42(6): 659~668.
- Bell K. 1989. Carbonatites: genesis and evolution. London: Unwin Hyman. 1~618.
- Bell K, Kjarsgaard B A, Simonetti A. 1998. Carbonatites-into the twenty-first century. Journal of Petrology, 39: 1839~1845.
- Bell K, Tilton G R. 2002. Probing the mantle: the story from carbonatites. Eos, Transactions American Geophysical Union, 83(25): 273~277.
- Berner E K, Berner R A. 1996. Global environment water, air, and geochemical cycles Prentice-Hall. Englewood Cliffs, New Jersey.
- Beswick A E. 1976. K and Rb relations in basalts and other mantle derived materials. Is phlogopite the key? Geochimica et Cosmochimica Acta, 40(10): 1167~1183.
- Bermingham K, Gussone N, Magna T, Mezger K. 2011. Calcium isotopes in lunar crust. Mineralogical Magazine, 75, A519.
- Bigeleisen J, Mayer M G. 1947. Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. Journal of Chemical Physics, 15(5): 261~267.
- Blättler C L, Henderson G M, Jenkyns H C. 2012. Explaining the Phanerozoic Ca isotope history of seawater. Geology, 40: 843 ~846.
- Blättler C L, Higgins J A. 2017. Testing Urey's carbonate-silicate cycle using the calcium isotopic composition of sedimentary carbonates. Earth and Planetary Science Letters, 479: 241 ~251.
- Boulyga S F. 2010. Calcium isotope analysis by mass spectrometry. Mass Spectrometry Reviews, 29(5): 685~716.
- Casola V, France L, Galy A, Bouden N, Villeneuve J. 2020. No evidence for carbon enrichment in the mantle source of carbonatites in eastern Africa. Geology, 48(10): 971~975.
- Chakrabarti R, Basu A R, Santo A P, Tedesco D, Vaselli O. 2009. Isotopic and geochemical evidence for a heterogeneous mantle plume origin of the Virunga volcanics, Western rift, East African Rift system. Chemical Geology, 259(3): 273~289.
- Colla C A, Wimpenny J, Yin Qingzhu, Rustad J R, Casey W H. 2013. Calcium-isotope fractionation between solution and solids with six, seven or eight oxygens bound to Ca(II). Geochimica et Cosmochimica Acta, 121: 363~373.
- Chen Beibei, Li Siliang, Pogge von Strandmann P A E, Sun Jian, Zhong Jun, Li Cai, Ma Tingting, Xu Sen, Liu Congqiang. 2020. Ca isotope constraints on chemical weathering processes: evidence from headwater in the Changjiang River, China. Chemical Geology, 531: https://doi.org/10.1016/j. chemgeo. 2019. 119341.
- Chen Chunfei, Liu Yongsheng, Feng Lanping, Foley S F, Zhou Lian, Ducea M N, Hu Zhaochu. 2018. Calcium isotope evidence for subduction-enriched lithospheric mantle under the northern North China Craton. Geochimica et Cosmochimica Acta, 238: 55~67.
- Chen Chunfei, Dai Wei, Wang Zaicong, Liu Yongsheng, Li Ming, Becker H, Foley S F. 2019. Calcium isotope fractionation during magmatic processes in the upper mantle. Geochimica et Cosmochimica Acta, 249: 121~137.
- Chen Chunfei, Ciazela J, Li Wei, Dai Wei, Wang Zaicong, Foley S F, Li Ming, Hu Zhaochu, Liu Yongsheng. 2020. Calcium isotopic compositions of oceanic crust at various spreading rates. Geochimica et Cosmochimica Acta, 278: 272~288.
- Cheng Zhiguo, Zhang Zhaochong, Hou Tong, Santosh M, Chen Lili, Ke Shan, Xu Lijuan. 2017. Decoupling of Mg-C and Sr-Nd-O isotopes traces the role of recycled carbon in

magnesiocarbonatites from the Tarim Large Igneous Province. Geochimica et Cosmochimica Acta, 202: 159~178.

- Coplen T B, Böhlke J K, De Bièvre P, Ding T. 2002. Isotopeabundance variations of selected elements (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 74: 1987~2017.
- Dai Wei, Wang Zaicong, Liu Yongsheng, Chen Chunfei, Zong Keqing, Zhou Lian, Zhang Ganglan, Li Ming, Moynier F, Hu Zhaochu. 2020. Calcium isotope compositions of mantle pyroxenites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 270: 144 ~159.
- Dalou C, Koga K T, Hammouda T, Poitrasson F. 2009. Trace element partitioning between carbonatitic melts and mantle transition zone minerals: implications for the source of carbonatites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73: 239  $\sim$ 255.
- De La Rocha C L, DePaolo D J. 2000. Isotopic evidence for variations in the marine calcium cycle over the Cenozoic. Science, 289: 1176~1178.
- DePaolo D J. 2004. Calcium isotopic variations produced by biological, kinetic, radiogenic and nucleosynthetic processes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 55: 255~288.
- Dooley D F, Douce A E P. 1996. Fluid-absent melting of F-rich phlogopite + rutile + quartz. American Mineralogist, 81: 202 ~212.
- Doroshkevich A G, Veksler I V, Klemd R, Khromova E A, Izbrodin I A. 2017. Trace-element composition of minerals and rocks in the belaya zima carbonatite complex (russia): implications for the mechanisms of magma evolution and carbonatite formation. Lithos,  $284 \sim 285$ :  $91 \sim 108$ .
- Doucet L S, Ionov D A, Golovin A V, Pokhilenko N P. 2012. Depth, degrees and tectonic settings of mantle melting during craton formation: inferences from major and trace element compositions of spinel harzburgite xenoliths from the Udachnaya kimberlite, central Siberia. Earth and Planetary Science Letters, 359: 206~218.
- Doucet L S, Ionov D A, Golovin A V. 2013. The origin of coarse garnet peridotites in cratonic lithosphere: new data on xenoliths from the Udachnaya kimberlite, central Siberia. Contributions to Mineralogy and Petrology, 165(6): 1225~1242.
- Dominguez G, Wilkins G, Thiemens M H. 2011. The Soret effct and isotopic fractionation in high-temperature silicate melts. Nature, 473(7345):  $70 \sim 73$ .
- Eisenhauer A, Nägler T F, Stille P, Kramers J, Gussone N, Bock B, Fietzke J, Hippler D, Schmitt A D. 2004. Proposal for international agreement on Ca notation resulting from discussions at workshops on stable isotope measurements held in Davos (Goldschmidt 2002) and Nice (EGS-AGU-EUG 2003). Geostandards and Geoanalytical Research, 28(1): 149 ~151.
- Fantle M S, DePaolo D J. 2005. Variations in the marine Ca cycle over the past 20 million years. Earth and Planetary Science Letters,  $237:102{\sim}117.$
- Fantle M S, DePaolo D J. 2007. Ca isotopes in carbonate sediment and pore fluid from ODP Site 807A: The Ca<sup>2+</sup> (aq)-calcite equilibrium fractionation factor and calcite recrystallization rates in Pleistocene sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71 (10): 2524~2526.
- Fantle M S, Bullen T D. 2009. Essentials of iron, chromium, and calcium isotope analysis of natural materials by thermal ionization mass spectrometry. Chemical Geology, 258: 50~64.
- Fantle M S, Tipper E T. 2014. Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: implications for development of a Ca isotope proxy. Earth-Science Reviews, 129: 148~177.
- Farkaš J, Böhm F, Wallmann K, Blenkinsop J, Eisenhauer A, van Geldern R, Munnecke A, Voigt S, Veizer J. 2007a. Calcium isotope record of Phanerozoic oceans: implications for chemical evolution of seawater and its causative mechanisms. Geochimica Cosmochimica et Acta, 71: 5117~5134.

Farkaš J, Buhl D, Blenkinsop J, Veizer J. 2007b. Evolution of the

oceanic calcium cycle during the late Mesozoic: evidence from  $\delta^{44/40}$  Ca of marine skeletal carbonates. Earth and Planetary Science Letters, 253:  $96 \sim 111$ .

- Farkaš J, Yu Gongzhi, Huang Shichun, Petaev M I, Jacobsen S. 2009. Formation of CAIs: constraints from the calcium isotope composition of CAI (SJ101) from the Allende CV3 chondrite. 40th Lunar and Planetary Science Conference, 2036.
- Farkaš J, Déjeant A, Novák M, Jacobsen S B. 2011. Calcium isotope constraints on the uptake and sources of  $Ca^{2+}$  in a basepoor forest: a new concept of combining stable ( $\delta^{44/42}Ca$ ) and radiogenic ( $\varepsilon_{Ca}$ ) signals. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75: 7031~7046.
- Feng Chongqin, Qin Tian, Huang Shichun, Wu Zhongqing, Huang Fang. 2014. First-principles investigations of equilibrium calcium isotope fractionation between clinopyroxene and Cadoped orthopyroxene. Geochimica et Cosmochimica Acta, 143: 132~142.
- Feng Lanping. 2016a. Precise determination of calcium isotopes and its geological applications. Ph. D. thesis of China University of Geosciences (Wuhan) (in Chinese with English abstract).
- Feng Lanping, Zhou Lian, Yang Lu, DePaolo D J, Tong Shuoyun, Liu Yongsheng, Owens T L, Gao Shan. 2016b. Calcium isotopic compositions of sixteen USGS reference materials. Geostandards and Geoanalytical Research, doi: 10. 1111/ ggr. 12131.
- Feng Lanping, Zhou Lian, Yang Lu, DePaolo D J, Tong Shuoyun, Liu Yongsheng, Owens T L, Gao Shan. 2017. Calcium isotopic compositions of sixteen USGS reference materials. Geostandards and Geoanalytical Research, 41(1): 93~106.
- Feng Lanping, Zhou Lian, Yang Lu, Zhang Wen, Wang Qian, Tong Shuoyun, Hu Zhaochu. 2018. A rapid and simple singlestage method for Ca separation from geological and biological samples for isotopic analysis by MC-ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 33(3): 413~421.
- Fischer T P, Burnard P, Marty B, Hilton D R, Füri E, Pahlol F, Sharp Z D, Mangasini F. 2009. Upper-mantle volatile chemistry at Oldoinyo Lengai volcano and the origin of carbonatites. Nature, 459: 77~80.
- Fletcher I R, Maggi A L, Rosman K J R, McNaughton N J. 1997. Isotopic abundance measurements of K and Ca using a widedispersion multi-collector mass spectrometer and lowfractionation ionisation techniques. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 163: 1~17.
- Foley S F. 1993. An experimental study of olivine lamproite: first results from the diamond stability field. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57(2): 483~489.
- Foley S F, Fischer T P. 2017. An essential role for continental rifts and lithosphere in the deep carbon cycle. Nature Geoscience, 10: 897~902.
- Green D H, Falloon T J. 1998. Pyrolite: a ringwood concept and its current expression. In: Jackson I. (Ed. ). The Earth's Mantle: Composition, Structure, and Evolution. Cambridge: Cambridge University Press, 311~378.
- Griffith E M, Paytan A, Caldeira K, Bullen T D, Thomas E. 2008. A dynamic marine calcium cycle during the past 28 million years. Science, 322: 1671~1674.
- Griffith E M, Fantle M S. 2020. Introduction to calcium isotope geochemistry: past lessons and future directions. Chemical Geology, 537: https://doi.org/10.1016/j. chemgeo. 2020.119470.
- Griffith E M, Schmitt A M, Andrews G, Fantle M S. 2020. Elucidating modern geochemical cycles at local, regional, and global scales using calcium isotopes. Chemical Geology, 534: 119445.
- Gussone N, Schmitt A D, Heuser A, Wombacher F, Deitzel M, Tipper E, Schiller M. 2016. Calcium stable isotope geochemistry. Springer.
- Halama R, McDonough W F, Rudnick R L, Keller J, Klaudius J. 2007. The Li isotopic composition of Oldoinyo Lengai, nature

of the mantle sources and lack of isotopic fractionation during carbonatite petrogenesis. Earth Planetary Science Letters, 254:  $77 \sim 89$ .

- Halama R, McDonough W F, Rudnick R L, Bell K. 2008. Tracking the lithium isotopic evolution of the mantle using carbonatites. Earth Planetary Science Letters, 265: 726~742.
- Halicz L, Galy A, Belshaw N S, Keith O R. 1999. High-precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 14: 1835~1838.
- Hart S R, Aldrich L T. 1967. Fractionation of potassium/rubidium by amphiboles: implications regarding mantle composition. Science, 155(3760): 325~327.
- Hart S R, Zindler A. 1989. Isotope fractionation laws: a test using calcium. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 89: 287~301.
- He Yongsheng, Wang Yang, Zhu Chuanwei, Huang Shichun, Li Shuguang. 2017. Mass-Independent and mass-dependent Ca isotopic compositions of thirteen geological reference materials measured by Thermal Ionisation Mass Spectrometry. Geostandards and Geoanalytical Research, 41(2): 283~302.
- Heuser A, Eisenhauer A, Gussone N, Bock B, Hansen B T, Nägler T F. 2002. Measurement of calcium isotopes (δ<sup>44</sup> Ca) using a multicollector TIMS technique. International Journal of Mass Spectrometry, 220: 385~397.
- Holmden C, Bélanger N. 2010. Ca isotope cycling in a forested ecosystem. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74, 995~1015.
- Hou Zengqian, Tian Shihong, Yuan Zhongxin, Xie Yuling, Yin Shuping, Yi Longsheng, Fei Hongcai, Yang Zhiming. 2006. The Himalayan collision zone carbonatites in western Sichuan, SW China: petrogenesis, mantle source and tectonic implication. Earth and Planetary Science Letters, 244: 234 ~250.
- Hou Zengqian, Tian Shihong, Xie Yuling, Yang Zhusen, Yuan Zhongxin, Yin Shuping, Yi Longsheng, Fei Hongcai, Zou Tianren, Bai Ge, Li Xiaoyu. 2009. The Himalayan Mianning-Dechang REE belt associated with carbonatite-alkalic complex in the eastern Indo-Asian collision zone, SW China. Ore Geology Reviews, 36: 65~89.
- Hou Zengqian, Liu Yan, Tian Shihong, Yang Zhiming, Xie Yuling. 2015. Formation of carbonatite-related giant rare-earth-element deposits by the recycling of marine sediments. Scientific Reports, DOI: 10. 1038/srep10231.
- Huang Fang, Lundstrom C C, Glessner J, Ianno A, Boudreau A, Li Jackie, Ferre E C, Marshak S, DeFrates J. 2009. Chemical and isotopic fractionation of wet andesite in a temperature gradient: experiments and models suggesting a new mechanism of magma differentiation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73: 729 ~749.
- Huang Fang, Chakraborty P, Lundstrom C C, Holmden C, Glessner J J G, Kieffer S W, Lesher C E. 2010. Isotope fractionation in silicate melts by thermal diffusion. Nature, 464: 396~400.
- Huang Shichun, Farkaš J, Jacobsen S B. 2010. Calcium isotopic fractionation between clinopyroxene and orthopyroxene from mantle peridotites. Earth and Planetary Science Letters, 292:  $337 \sim 344$ .
- Huang Shichun, Farkaš J, Jacobsen S B. 2011. Stable calcium isotopic compositions of Hawaiian shield lavas: evidence for recycling of ancient marine carbonates into the mantle. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75: 4987~4997.
- Ionov D A, O'Reilly S, Griffin B. 1998. A geotherm and lithospheric section for central Mongolia (Tariat region). Conference on Mantle Dynamics and Plate Interactions in East Asia. Amer Ggophysical Union, 127~153.
- Ionov D A. 2004. Chemical variations in peridotite xenoliths from Vitim, Siberia: inferences for REE and Hf behaviour in the garnet-facies upper mantle. Journal of Petrology, 45(2): 343~

3956

- Ionov D A, Hofmann A W. 2007. Depth of formation of subcontinental off-craton peridotites. Earth and Planetary Science Letters, 261(3-4): 620~634.
- Ionov D A, Doucet L S, Ashchepkov I V. 2010. Composition of the lithospheric mantle in the Siberian craton, new constraints from fresh peridotites in the Udachnaya-East kimberlite. Journal of Petrology, 51(11): 2177~2210.
- Ionov D A, Qi Yuhan, Kang Jinting, Golovin A V, Oleinikov O B, Zheng Wang, Anbar A D, Zhang Zhaofeng, Huang Fang. 2019. Calcium isotopic signatures of carbonatite and silicate metasomatism, melt percolation and crustal recycling in the lithospheric mantle. Geochimica et Cosmochimica Acta, 248: 1 ~13.
- Jacobsen S B, Pimentel-Klose M R. 1988. Nd isotopic variations in Precambrian banded iron formations. Geophysical Research Letters, 15: 393~396.
- Jaques A L and Green D H. 1980. Anhydrous melting of peridotite at 0 ~ 15 Kb pressure and the genesis of tholeiitic basalts. Contributions to Mineralogy and Petrology, 73(3): 287~310.
- Jacobson A D, Andrews M G, Lehn G O, Holmden C. 2015. Silicate versus carbonate weathering in Iceland: new insights from Ca isotopes. Earth and Planetary Science Letters, 416: 132~142.
- Jochum K P, Stoll B, Herwig K, Willbold M, Hofmann A W, Amini M, Aarburg S, Abouchami W, Hellebrand E, Mocek B, Raczek I, Stracke A, Alard O, Bouman C, Becker S, Dücking M, Brätz H, Klemd R, Bruin D, Canil D, Cornell D, Hoog C J, Dalpé C, Danyushevsky L, Eisenhauer A, Gao Yongjun, Snow J E, Groschopf N, Günther D, Latkoczy C, Guillong M, Hauri E H, Höfer H E, Lahaye Y, Horz K, Jacob D E, Kasemann S A, Kent A J R, Ludwig T, Zack T, Mason P R D, Meixner A, Rosner M, Misawa K, Nash B P, Pfänder J, Premo W R, Sun Weidong, Tiepolo M, Vannucci R, Vennemann T, Wayne D, Woodhead J D. 2006. MPI - DING reference glasses for *in situ* microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 7(2): 1~44.
- John T, Gussone N, Podladchikov Y Y, Bebout G E, Dohmen R, Halama R, Klemd R, Magna T, Seitz H M. 2012. Volcanic arcs fed by rapid pulsed fluid flow through subducting slabs. Nature Geoscience, 5: 489~492.
- Jung S G, Choi S H, Ji K H, Ryu J S, Lee D C. 2019. Geochemistry of volcanic rocks from Oldoinyo Lengai, Tanzania: implications for mantle source lithology. Lithos, 350 ~351; https://doi.org/10.1016/j.lithos. 2019.105223.
- Kang Jinting, Zhu Hongli, Liu Yufei, Liu Fang, Wu Fei, Hao Yantao, Zhi Xiachen, Zhang Zhaofeng, Huang F. 2016. Calcium isotopic composition of mantle xenoliths and minerals from Eastern China. Geochimica et Cosmochimica Acta, 174: 335~344.
- Kang Jinting, Ionov D A, Liu Fang, Zhang Chenlei, Golovin A V, Qin Liping, Zhang Zhaofeng, Huang Fang. 2017. Calcium isotopic fractionation in mantle peridotites by melting and metasomatism and Ca isotope composition of the bulk silicate Earth. Earth and Planetary Science Letters, 474: 128~137.
- Kang Jinting. 2018. Calcium isotope fractionation in Earth's mantle. Ph. D thesis of University of Science and Technology of China (in Chinese with English abstract).
- Kang Jinting, Ionov D A, Zhu Hongli, Liu Fang, Zhang Zhaofeng, Liu Zhe, Huang Fang. 2019. Calcium isotope sources and fractionation during melt-rock interaction in the lithospheric mantle: evidence from pyroxenites, wehrlites, and eclogites. Chemical Geology, 524: 272~282.
- Ke Shan, Liu Sheng'ao, Li Wangye, Yang Wei, Teng Fangzhen. 2011. Advances and application in magnesium isotope geochemistry. Acta Petrologica Sinica, 27(2): 383~397 (in Chinese with English abstract).
- Kellogg L H, Turcotte D L. 1990. Mixing and the distribution of

heterogeneities in a chaotically convecting mantle. Journal of Geophysical Research-Solid Earth, 95(B1):  $421 \sim 432$ .

- Keto L S, Jacobsen S B. 1987. Nd and Sr isotopic variations of early Paleozoic oceans. Earth and Planetary Science Letters, 84: 27  $\sim$ 41.
- Lapin A V. 1982. Carbonatite differentiation processes. International Geology Review, 24: 1079~1089.
- Lehn G O, Jacobson A D, Holmden C. 2013. Precise analysis of Ca isotope ratios (δ<sup>44/40</sup> Ca) using an optimized <sup>43</sup>Ca-<sup>42</sup> Ca doublespike MC-TIMS method. International Journal of Mass Spectrometry, 351: 69~75.
- Lehn G O, Jacobson A D. 2015. Optimization of a  $^{48}$ Ca- $^{43}$ Ca doublespike MC-TIMS method for measuring Ca isotope rations ( $\delta^{44/40}$ Ca and  $\delta^{44/42}$ Ca): limitations from filament reservoir mixing. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 30 (7): 1571 ~1581.
- Li Liang, Jiang Shaoyong. 2008. Advance in calcium isotope geochemistry. Geology in China, 35(06): 1088 ~ 1100 (in Chinese with English abstract).
- Li Ming, Lei Yv, Feng Lanping, Wang Zaicong, Belshaw N S, Hu Zhaochu, Liu Yongsheng, Zhou Lian, Chen Haihong, Chai Xinna. 2018. High-precision Ca isotopic measurement using a large geometry high resolution MC-ICP-MS with dummy bucket. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 33(10): 1707~1719.
- Li Wangye, Teng Fangzhen, Halama R, Keller J, Klaudius J. 2016. Magnesium isotope fractionation during carbonatite magmatism at Oldoinyo Lengai, Tanzania. Earth and Planetary Science Letters, 444: 26~33.
- Liu Fang, Zhu Hongli, Tan Dechan, Liu Yufei, Kang Jinting, Zhu Jianming, Wang Guiqin, Zhang Zhaofeng. 2016. Optimization of calcium double-spike on measuring calcium isotopic compositions by thermal ionization mass spectrometer (TIMS). Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 37(4): 310~ 318 (in Chinese with English abstract).
- Liu Fang, Li Xin, Wang Guiqin, Liu Yufei, Zhu Hongli, Kang Jinting, Huang Fang, Sun Weidong, Xia Xiaoping, Zhang Zhaofeng. 2017a. Marine carbonate component in the mantle beneath the southeastern Tibetan Plateau: evidence from magnesium and calcium isotopes. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 122: 9729~9744.
- Liu Fang, Zhu Hongli, Zhang Zhaofeng. 2017b. Calcium isotopic fractionation and compositions of geochemical reference materials. Geostandards and Geoanalytical Research, 41(4): 675~688.
- Liu Fang. 2018. Calcium isotope analytical method and geological applications: case studies on Tengchong volcanic rocks and the weathering crust in Northern Guangdong. Ph. D. thesis of University of Chinese Academy of Sciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Liu Fang, Li Xin, An Yajun, Li Jie, Zhang Zhaofeng. 2019. Calcium isotope ratio (δ<sup>44/40</sup>Ca) measurements of Ca-dominated minerals and rocks without column chemistry using the double spike technique and thermal ionization mass spectrometry. Geoanalytical and Geoanalytical Research, 43(3); 509~517.
- Liu Fang, Zhang Zhaofeng, Li Xin, An Yajun. 2020. A practical guide to the double-spike technique for calcium isotope measurements by thermal ionization mass spectrometry (TIMS). International Journal of Mass Spectrometry, 450: 116307.
- Liu Sheng'ao, Li Shuguang. 2019. Tracing the deep carbon cycle using metal stable isotopes: opportunities and challenges. Engineering, 5: 448~457.
- Liu Yan, Hou Zengqian. 2017. A synthesis of mineralization styles with an integrated genetic model of carbonatite-syenite-hosted REE deposits in the Cenozoic Mianning-Dechang REE metallogenic belt, the eastern Tibetan Plateau, southwestern China. Journal of Asian Earth Sciences, 137, 35~79.
- Liu Yufei, Zhu Hongli, Liu Fang, Wang Guiqin, Xu Jifeng, Zhang

Zhaofeng. 2015. Methodological study of chemical separation of calcium for TIMS measurements. Geochimica, 44(5):  $469 \sim 476$  (in Chinese with English abstract).

- Liu Yufei, Xu Jifeng, Zhang Zhaofeng, Wang Guiqin, Chen Jianlin, Huang Feng, Zhu Hongli, Liu Fang. 2018. Ca-Mg isotopic compositions of ultra-potassic volcanic rocks in the Lhasa Terrane, Southern Tibet and their geological implications. Acta Geologica Sinica, 92(3): 545~559 (in Chinese with English abstract).
- Magna T, Gussone N, Mezger K. 2015. The calcium isotope systematics of Mars. Earth and Planetary Science Letters, 430: 86~94.
- Manthilake M A G M, Sawada Y, Sakai S. 2008. Genesis and evolution of Eppawala carbonatites, Sri Lanka. Journal of Asian Earth Sciences, 32: 66~75.
- Mata J, Moreira M, Doucelance R, Ader M, Silva M L C. 2010. Noble gas and carbon isotopic signatures of Cape Verde oceanic carbonatites: implications for carbon provenance. Earth and Planetary Science Letters, 291: 70~83.
- Motoyoshi Y, Hensen B J. 2001. F-rich phlogopite stability in ultrahigh-temperature metapelites from the Napier complex, East Antarctica. American Mineralogist, 86: 1404~1413.
- Mourão C, Moreira M, Mata J, Raquin A, Madeira J. 2012. Primary and secondary processes constraining the nobel gas isotopic signatures of carbonatites and silicate rocks from Brava Island: evidence for a lower mantle origin of the Cape Verde plume. Contributions to Mineralogy and Petrology, 163: 995~ 1009.
- Nielsen L C. 2012. Kinetic isotope and trace element partitioning during calcite precipitation from aqueous solution. Ph. D. thesis of University of California. 42~65.
- Palmer D A S, Williams-Jones A E. 1996. Genesis of the carbonatite-hosted fluorite deposit at Amba Dongar, India: evidence from fluid inclusions, stable isotopes and whole rockmineral geochemistry. Economic Geology, 91: 934~950.
- Pearson D G, Canil D, Shirey S B. 2014. Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds. In: Davis A M (ed.). The Mantle and Core. Oxford Treatise on Geochemistry, Elsevier. pp. 169~253.
- Penniston-Dorland S C, Liu Xiaoming, Rudnick R L. 2017. Lithium Isotope Geochemistry. In: Teng Fangzhen, Watkins J M, Dauphas N. (Eds.) Non-traditional stable isotopes. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 82: 165~217.
- Preβ S, Wirr G, Seck H A, Eonov D, Kovalenko V I. 1986. Spinel peridotite xenoliths from the Tariat Depression, Mongolia. I: Major element chemistry and mineralogy of a primitive mantle xenolith suite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50(12): 2587~2599.
- Richter F M, Liang Yan, Davis A M. 1999. Isotope fractionation by diffsion in molten oxides. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63 (18): 2853~2861.
- Richter F M, Davis A M, DePaolo D J, Watson E B. 2003. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67 (20): 3905 ~3923.
- Richter F M, Watson E B, Mendybaev R A, Teng Fangzhen, Janney P E. 2008. Magnesium isotope fractionation in silicate melts by chemical and thermal diffusion. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(1): 206~220.
- Richter F M, Watson E B, Mendybaev R, Dauphas N, Georg B, Watkins J, Valley J. 2009. Isotopic fractionation of the major elements of molten basalt by chemical and thermal diffusion. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(14): 4250~4263.
- Rollinson H R. 1993. Using Geochemical Data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Group UK Limited.
- Russell W A, Papanastassiou D A. 1978. Calcium isotope fractionation in ion-exchange chromatography. Analytical Chemistry, 50: 1151~1154.
- Ryu J S, Jacobson A D, Holmden C, Lundstrom C, Zhang

Zhaofeng. 2011. The major ion,  $\delta^{44/40}$  Ca,  $\delta^{44/42}$  Ca, and  $\delta^{26/24}$  Mg geochemistry of granite weathering at pH = 1 and T = 25 °C ; power-law processes and the relative reactivity of minerals. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75; 6004~6026.

- Schiller M, Paton C, Bizzarro M. 2012. Calcium isotope measurement by combined HR-MC-ICPMS and TIMS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 27(1): 38~49.
- Schiller M, Bizzarro M, Fernandes V A. 2018. Isotopic evolution of the protoplanetary disk and the building blocks of Earth and the Moon. Nature, 555: 507~510.
- Schmitt A D, Stille P, Vennemann T. 2003a. Variations of the  $\delta^{44/40}$  Ca ratio in seawater during the past 24 million years: evidence from  $\delta^{44}$  Ca and  $\delta^{18}$  O values of Miocene phosphates. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67: 2607~2614.
- Schmitt A D, Chabaux F, Stille P. 2003b. The calcium riverine and hydrothermal isotopic fluxes and the oceanic calcium mass balance. Earth and Planetary Science Letters, 213: 503~518.
- Shields G, Veizer J. 2002. Precambrian marine carbonate isotope database: version 1. 1. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 3: U1~U12.
- Simon J I, De Paolo D J, Moynier F. 2009. Calcium isotope composition of meteorites, Earth, and Mars. The Astrophysical Journal, 702(1): 707.
- Simon J I. De Paolo D J. 2010. Stable calcium isotopic composition of meteorites and rocky planets. Earth and Planetary Science Letters, 289:  $457 \sim 466$ .
- Simon J I. 2019. Potential of CC-MC-ICP-MS in cosmochemistry and geochronology. Goldschmidt 2019.
- Simonetti A, Bell K. 1995. Nd, Pb, and Sr isotope systematics of fluorite at the Amba Dongar carbonatite complex, India: evidence for hydrothermal and crustal fluid mixing. Economic Geology, 90(7): 2018~2027.
- Song Wenlei, Xu Cheng, Smith M P, Kynichy J, Huang Kangjun, Wei Chunwan, Zhou Li, Shu Qihai. 2016. Origin of unusual HREE-Mo-rich carbonatites in the Qinling orogen, China. Scientific Reports, 6: 37377.
- Song Wenlei, Xu Cheng, Chakhmouradian A R, Kynicky J, Huang Kangjun, Zhang Zhenliang. 2017. Carbonatites of Tarim (NW China): first evidence of crustal contribution in carbonatites from a large igneous province. Lithos, 282~283: 1~9.
- Sun Jian, Zhu Xiangkun, Belshaw N S, Chen Wei, Li Zhihong. 2019. Potential applications of calcium isotopes in the study of carbonatite-related deposits. Abstracts of papers of the 9th National Conference on Metallogenic Theory and Prospecting Methods. 532.
- Tang Yanjie, Zhang Hongfu, Deloule E, Su Benxun, Ying Jifeng, Santosh M, Xiao Yan. 2014. Abnormal lithium isotope composition from the ancient lithospheric mantle beneath the North China Craton. Scientific Reports, doi: 10. 1038/ srep04274.
- Teng Fangzhen, Watkins J M, Dauphas N. 2017a. Non-traditional stable isotopes. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 82: 1 ~885.
- Teng Fangzhen. 2017b. Magnesium isotope geochemistry. In: Teng Fangzhen, Watkins J M, Dauphas N. (Eds.) Non-traditional stable isotopes. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 82: 219~287.
- Teng Fangzhen, Wang Shuijiong, Moynier F. 2019. Tracing the formation and differentiation of the Earth by non-traditional stable isotopes. Science China (Earth Sciences), 62(11): 1702 ~1715.
- Tian Hengci, Teng Fangzhen, Hou Zengqian, Tian Shihong, Yang Wei, Chen Xinyang, Song Yucai. 2020. Magnesium and lithium isotopic evidence for a remnant oceanic slab beneath Central Tibet. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 125(1): e2019JB018197.
- Tian Shihong, Hou Zengqian, Su Aina, Qiu Lin, Mo Xuanxue, Hou Kejun, Zhao Yue, Hu Wenjie, Yang Zhusen. 2015. The anomalous lithium isotopic signature of Himalayan collisional

zone carbonatites in western Sichuan, SW China: enriched mantle source and petrogenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 159:  $42 \sim 60$ .

- Tian Shihong, Zhao Yue, Hou Zengqian, Tian Yuheng, Hou Kejun, Li Xianfang, Yang Zhusen, Hu Wenjie, Mo Xuanxue, Zheng Yuanchuan. 2017. Lithium isotopic composition and concentration of Himalayan leucogranites and the Indian lower continental crust. Lithos, 284-285. 416~428.
- Tian Shihong, Hou Zengqian, Tian Yuheng, Zhao Yue, Hou Kejun, Li Xianfang, Zhang Yujie, Hu Wenjie, Mo Xuanxue, Yang Zhusen, Li Zhenqing, Zhao Miao. 2018. Lithium content and isotopic composition of the juvenile lower crust in southern Tibet. Gondwana Research, 62: 198~211.
- Tian Shihong, Hou Zengqian, Mo Xuanxue, Tian Yuheng, Zhao Yue, Hou Kejun, Yang Zhusen, Hu Wenjie, Li Xianfang, Zhang Yujie. 2020. Lithium isotopic evidence for subduction of the Indian lower crust beneath southern Tibet. Gondwana Research, 77: 168~183.
- Tipper E T, Galy A, Bickle M J. 2008. Calcium and magnesium isotope systematics in rivers draining the Himalaya-Tibetan-Plateau region: lithological or fractionation control? Geochimica et Cosmochimica Acta, 72: 1057~1075.
- Tomascak P B, Magna T S, Dohmen R. 2016. Advances in lithium isotope geochemistry. Springer International Publishing.
- Tong Shuoyun, Feng Lanping, Liu Jincun, Xie Zhen, Zhou Lian. 2016. A review on the development of Ca isotope analytical techniques. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 35(3): 487 ~ 496 (in Chinese with English abstract).
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. Journal of the Chemical Society (Resumed),  $562 \sim 581$ .
- Valdes M C, Moreira M, Foriel J, Moynier F. 2014. The nature of Earth's building blocks as revealed by calcium isotopes. Earth and Planetary Science Letters, 394: 135~145.
- Valdes M C, Debaille V, Berger J, Armytage R M G. 2019. The effects of high-temperature fractional crystallization on calcium isotopic composition. Chemical Geology, 509: 77~91.
- Veizer J, Compston W. 1976. <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr in Precambrian carbonates as an index of crustal evolution. Geochimica et Cosmochimica Acta, 40: 905~914.
- Viladkar S G, Wimmenauer W. 1992. Geochemical and petrological studies on the Amba Dongar carbonatites (Gujarat, India). Chemie der Erde, 52: 277~291.
- Wallace M E, Green D H. 1988. An experimental determination of primary carbonatite magma composition. Nature, 335: 343  $\sim$ 346.
- Wang Wenzhong, Zhou Chen, Qin Tian, Kang Jinting, Huang Shichun, Wu Zhongqing, Huang Fang. 2017. Effect of Ca content on equilibrium Ca isotope fractionation between orthopyroxene and clinopyroxene. Geochimica et Cosmochimica Acta, 219: 44~56.
- Wang Yang. 2017. High-precision calcium isotope analytical method and its application during intermediate to felsic magmatic process. Master thesis of China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Wang Yang, He Yongsheng, Wu Hongjie, Zhu Chuanwei, Huang Shichun, Huang Jian. 2019. Calcium isotope fractionation during crustal melting and magma differentiation: granitoid and mineral-pair perspective. Geochimica et Cosmochimica Acta, 259: 37~52.
- Watkins J M, DePaolo D J, Huber C, Ryerson F J. 2009. Liquid compositiondependence of calcium isotope fractionation during diffusion in molten silicates. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73 (24): 7341~7359.
- Watkins J M, DePaolo D J, Ryerson F J, Peterson B T. 2011. Influence of liquid structure on diffusive isotope separation in molten silicates and aqueous solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75(11): 3103~3118.

- Watkins J M, Liang Yan, Richter F, Ryerson F J, DePaolo D J. 2014. Diffusion of multi-isotopic chemical species in molten silicates. Geochimica et Cosmochimica Acta, 139: 313~326.
- Watkins J M, DePaolo D J, Watson E B. 2017. Kinetic fractionation of non-traditional stable isotopes by diffusion and crystal growth reactions. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 82 (1):  $85 \sim 125$ .
- Wedepohl H K. 1995. The composition of the continental crust. Geochimica Cosmochimica et Acta, 59: 1217~1232.
- Wombacher F, Eisenhauer A, Heuser A, Weyer S. 2009. Separation of Mg, Ca and Fe from geological reference materials for stable isotope ratio analyses by MC-ICP-MS and doublespike TIMS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 24:  $627 \sim 636$ .
- Wieser M E, Buhl D, Boumana C, Schwieters J. 2004. High precision calcium isotope ratio measurements using a magnetic sector multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 19 (7): 844~851.
- Wu Wei, Xu Yigang, Zhang Zhaofeng, Li Xin. 2020. Calcium isotopic composition of the lunar crust, mantle, and bulk silicate Moon: a preliminary study. Geochimica et Cosmochimica Acta, 270: 313~324.
- Xie Yuling, Hou Zengqian, Goldfarb R., Guo Xiang, Wang Lei. 2016. Rare earth element deposits in China. Reviews in Economic Geology, 18: 115~136.
- Xie Yuling, Verplanck P. L., Hou Zengqian, Zhong Richen. 2019. Rare earth element deposits in China: a review and new Understandings. SEG Special Publications, 22: 509~552.
- Yang Kuifeng, Fan Hongrui, Pirajno F, Li Xiaochun. 2019. The Bayan Obo (China) giant REE accumulation conundrum elucidated by intense magmatic differentiation of carbonatite. Geology, 47: 1198~1202.
- Yaxley G M, Brey G P. 2004. Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2. 5 to 5. 5 GPa; implications for petrogenesis of carbonatites. Contributions to Mineralogy and Petrology, 146: 606~619.
- Young E D, Ash R D, Galy A, Belshaw N S. 2002a. Mg isotopic heterogeneity in the Allende meteorite measured by UV laser ablation-MC-ICPMS and comparisons with O isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66: 683~698.
- Young E D, Galy A, Nagahara H. 2002b. Kinetic and equilibrium mass-dependant isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66:  $1095 \sim 1104$ .
- Zhang Chenlei, Zhu Hongli, Liu Yufei. 2017. Experimental assessing about Sr interference effect on Ca isotope measurements on Thermal Ionization Mass Spectrometer. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 38:  $567 \sim 573$  (in Chinese with English abstract).
- Zhang Hongfu, Deloule E, Tang Yanjie, Ying Jifeng. 2010. Melt/ rock interaction in remains of refertilized Archean lithospheric mantle in Jiaodong Peninsula, North China Craton: Li isotopic evidence. Contributions to Mineralogy and Petrology, 160: 261 ~277.
- Zhang Hongming. 2015. High temperature calcium isotopic fractionation and its potential for tracing deep carbon recycling.Ph. D thesis of China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Zhang Hongming, Wang Yang, He Yongsheng, Teng Fangzhen, Jacobsen S B, Helz R T, Marsh B D, Huang Shichun. 2018. No measurable calcium isotopic fractionation during crystallization of Kilauea Iki lava lake. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 19: 3128~3139.
- Zhao Xinmiao, Zhang Zhaofeng, Huang Shichun, Liu Yufei, Li Xin, Zhang Hongfu. 2017. Coupled extremely light Ca and Fe isotopes in peridotites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 208: 368~380.
- Zhao Ye, Simon J I. 2019. Calcium isotope determination with the

Nu Sapphire Dual-Path MC-ICP-MS. Goldschmidt 2019.

- Zhu Hongli, Ling Mingxing, Zhang Zhaofeng, Sun Weidong. 2013. Calcium isotopic constraints on the genesis of the Bayan Obo deposit. Proceedings of the AGU Fall Meeting Abstracts. 2625.
- Zhu Hongli, Zhang Zhaofeng, Liu Yufei, Liu Fang, Kang Jinting. 2015. Calcium isotope geochemistry review. Earth Science Frontiers, 22(5): 44~53(in Chinese with English abstract).
- Zhu Hongli, Zhang Zhaofeng, Wang Guiqin, Liu Yufei, Liu Fang, Li Xin, Sun Weidong. 2016. Calcium isotopic fractionation during ion-exchange column chemistry and thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) determination. Geostandards and Geoanalytical Research, 40(2): 185~194.
- Zhu Hongli, Liu Fang, Li Xin, An Yajun, Wang Guiqin, Zhang Zhaofeng. 2018a. A "peak cut" procedure of column separation for calcium isotope measurement using the double spike technique and thermal ionization mass spectrometry (TIMS). Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 33(4): 547~554.
- Zhu Hongli, Liu Fang, Li Xin, Wang Guiqin, Zhang Zhaofeng, Sun Weidong. 2018b. Calcium isotopic compositions of normal midocean ridge basalts from the southern Juan de Fuca Ridge. Journal of Geophysical Research-Solid Earth, 123(2): 1303 ~1313.
- Zhu Hongli, Du Long, Li Xin, Zhang Zhaofeng, Sun Weidong. 2020. Calcium isotopic fractionation during plate subduction: constraints from back-arc basin basalts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 270: 379~393.
- Zhu Peng, Macdougall J D. 1998. calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(10): 1691~1698.

参考文献

冯兰平. 2016a. Ca同位素的精确测定及其地质应用. 中国地质大

学(武汉)博士学位论文.

- 康晋廷. 2018. 钙同位素在地幔中的分馏. 中国科学技术大学博士 学位论文.
- 柯珊,刘盛遨,李王晔,杨蔚,滕方振.2011. 镁同位素地球化学研 究新进展及其应用. 岩石学报,27(2):383~397.
- 李亮, 蒋少涌. 2008. 钙同位素地球化学研究进展. 中国地质, 35 (6): 1088~1100.
- 刘芳,祝红丽,谭德灿,刘峪菲,康晋霆,朱建明,王桂琴,张兆峰. 2016. 热电离质谱测定钙同位素过程中双稀释剂的选择.质谱 学报,37(4):310~318.
- 刘芳. 2018. 钙同位素分析方法及其地质应用——以腾冲火山岩和 粤北碳酸盐风化壳为例. 中国科学院大学博士学位论文.
- 刘峪菲,祝红丽,刘芳,王桂琴,许继峰,张兆峰.2015. 钙同位素 化学分离方法研究.地球化学,44(5):469~476.
- 刘峪菲,许继峰,张兆峰,王桂琴,陈建林,黄丰,祝红丽,刘芳. 2018. 青藏高原拉萨地块中西部超钾质岩 Ca-Mg 同位素特征 及其地质意义. 地质学报,92(3):545~559.
- 孙剑,朱祥坤,Belshaw N S,陈唯,李志红. 2019. 钙同位素在碳酸 岩相关矿床研究中的潜在应用. 第九届全国成矿理论与找矿方 法学术讨论会论文摘要集. 532.
- 童铄云,冯兰平,刘金存,谢溱,周炼.2016.钙同位素分析测试技 术进展.矿物岩石地球化学通报,35(3):487~496.
- 王阳. 2017. 钙同位素高精度分析方法及其在中酸性岩浆过程中的 应用. 中国地质大学(北京),硕士学位论文.
- 张晨蕾,祝红丽,刘峪菲. 2017. 热电离质谱(TIMS)测定 Ca 同位 素时 Sr 干扰影响的实验评价. 质谱学报, 38: 567~573.
- 张洪铭. 2015. 钙同位素的高温分馏及示踪深部碳循环的可能性. 中国地质大学(北京),博士学位论文.
- 祝红丽,张赵峰,刘峪菲,刘芳,康晋霆. 2015. 钙同位素地球化学 综述. 地学前缘,22(5):44~53.

## New advances in calcium isotope geochemistry and its application to carbonatite and associated silicate rocks

XIANG Mi<sup>11</sup>, GONG Yingli<sup>21</sup>, LIU Tao<sup>11</sup>, TIAN Shihong<sup>\*1,31</sup>

 State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang, Jiangxi 330013, China;

2) Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

3) MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources,

Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

\* Corresponding author: s.h.tian@163.com

### Abstract

As one of non-traditional stable isotopes, calcium isotopes are attracting increasing attention from international geologists. Calcium is an important metal element because it is one of the main petrogenetic elements, as well as an important nutrient element in organisms. Calcium is widely distributed in all spheres of earth systems, thus studying the geochemical behavior of calcium isotopes could be very helpful in improving understanding of all kinds of biological and geological processes. Calcium isotope ratios are widely measured by adopting thermal ionization mass spectrometry (TIMS) or multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry (MC-ICP-MS) and are expressed as  $\delta^{44/40}$  Ca or  $\delta^{44/42}$  Ca, respectively. Variations of  $\delta^{44/40}$  Ca in nature are mainly from  $-2.0\% \sim +6.75\%$ , spanning a limited range of 8.7‰. This paper systematically introduces some achievements on calcium isotopic method for sample dissolution, chemical separation, mass spectrometry measurements along with calcium isotope fractionation in high and low temperature geological processes and its geological application. Especially, this paper also gives a detailed review of the application of calcium isotopic method to carbonatite and associated silicate rocks on different aspects as its scientific value, calcium isotopic compositions and the main understanding obtained. It focusses on the effects of radiogenic <sup>40</sup>Ca, mantle partial melting/fractional crystallization, crustal assimilation, recycling of old subducted carbonate, hydrothermal alteration, depth of origin of the magma on the calcium isotopic compositions of carbonatite and associated silicate rocks. By systematically comparing the research results of lithium, magnesium and calcium isotopes of carbonatite and associated silicate rocks, it is suggested that a combined tracer of multiple isotopes should be carried out. Due to the similarities and differences in different isotopic systems, a combination of multiple isotopic systems can effectively provide complementary advantages, which will be a significant progress in the isotopic geochemistry.

Key words: calcium isotope; analytical method; isotope fractionation; combined tracer; carbonatite and associated silicate rocks