

# 菲律宾马尼拉新生代火山岩的 Sr-Nd-Pb-Ca 同位素特征：对南海俯冲过程中深部碳循环的制约

马东东<sup>1,2</sup>, 刘芳<sup>1,2</sup>, 祝红丽<sup>1</sup>, 张兆峰<sup>1</sup>, 邓江洪<sup>3,4\*</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学技术大学, 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 安徽 合肥 230026; 4. 中国科学院海洋研究所, 深海研究中心, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 对菲律宾马尼拉新生代高钾钙碱性岛弧火山岩的主元素、微量元素和 Sr-Nd-Pb-Ca 同位素组成进行了研究, 探讨了其源区组成并尝试示踪深部碳循环这一全球碳循环的重要组成部分。研究表明, 马尼拉火山岩具有以下地球化学特征: (1) 富集轻稀土元素(LREE)和大离子亲石元素(LILE), 亏损高场强元素(HFSE, 如 Nb, Ta 和 Ti 等), 具岛弧火山岩的地球化学特征; (2) 高  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  和  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  比值, 暗示其源区有陆源沉积物的加入; (3)  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  从 0.70‰ 变化至 0.85‰, 平均值是  $0.74\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$  ( $2\sigma, n = 8$ ), 低于原始地幔值 ( $0.94\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ )。这些特征暗示其源区中可能加入了低  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  组成的海相沉积碳酸盐岩。二端元模拟计算结果显示: 其源区中加入了约 4%~5% 的海相沉积碳酸盐岩。结合区域构造背景, 认为该火山岩可能是上覆欧亚大陆陆源沉积物和海洋沉积碳酸盐岩的南海板块沿马尼拉海沟俯冲过程中交代上覆地幔楔, 使得地幔楔发生部分熔融的产物。

**关键词:** 岛弧火山岩; Sr-Nd-Pb-Ca 同位素组成; 深部碳循环; 马尼拉

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2018)06-0593-11

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2018.06.001

## Sr-Nd-Pb-Ca isotopic compositions of the Cenozoic volcanic rocks in Manila, Philippines: Implication to deep carbon cycle during the subduction of South China Sea

MA Dong-dong<sup>1,2</sup>, LIU Fang<sup>1,2</sup>, ZHU Hong-li<sup>1</sup>, ZHANG Zhao-feng<sup>1,2</sup> and DENG Jiang-hong<sup>3,4\*</sup>

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Guangzhou 510640, China;  
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;  
3. CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Material and Environments, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;  
4. Center of Deep Sea Research, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China

**Abstract:** The deep carbon cycle is an important part of the global carbon cycle. Studying the deep carbon cycle process is helpful in understanding the balance of CO<sub>2</sub> in the atmosphere, which is a key factor that affects climate change. This study aims to explore the source of the volcanic rocks and trace the deep carbon cycle by using major and trace elements and Sr-Nd-Pb-Ca isotopic compositions of the Cenozoic high K calc-alkaline arc volcanic rocks in Manila, Philippines. These volcanic rocks are characterized by: (1) enriched LREE and LILE and depleted HREE and HFSE; (2) high  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios, which can be best explained by the incorporation of continent-derived sediments; and (3) lighter Ca isotopic compositions as compared to the upper mantle with an average  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  of  $0.74\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$  ( $2\sigma, n = 8$ ), suggesting the possible involvement of marine sedimentary carbonates with low  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  into the source of the volcanic rocks. Our model calculation shows that about 4%~5% of the marine sedimentary carbonates were added to the mantle source. Combining with the regional tectonic history, we propose that the source region of Manila volcanic rocks was metasomatized by the subducted fluids

收稿日期(Received): 2017-11-29; 改回日期(Revised): 2018-01-11; 接受日期(Accepted): 2018-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(41773009, 41373007, 41673040); 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室科学基金(GPMR201708); 中国博士后科学基金(2015M582003)

作者简介: 马东东(1991-), 男, 硕士研究生, 同位素地球化学研究方向。E-mail: madongdong@gig.ac.cn

\* 通讯作者(Corresponding author): DENG Jiang-hong, E-mail: jhdeng0507@163.com; Tel: +86-532-82893368

derived from the South China Sea plate, which contained high amounts of Eurasian terrigenous sediments and marine carbonates. Thereafter, a partial melting of the metasomatized mantle wedge formed the Manila volcanic rocks.

**Key words:** arc volcanic rock; Sr-Nd-Pb-Ca isotope; deep carbon cycle; Manila

## 0 引言

随着全球气候变暖,地球碳循环的研究越来越受到人们的重视。温室气体 CO<sub>2</sub> 的收支情况直接影响全球的气候变化,深入了解其变化对科学应对全球变暖非常重要。地球碳循环由表层循环和深部循环组成。表层碳循环指的是大气圈、水圈和生物圈之间的循环,而深部碳循环是指在板块俯冲过程中大洋底部的沉积碳酸盐岩被带入到地幔中,然后在火山作用过程中以 CO<sub>2</sub> 气体的形式释放到大气中<sup>[1-2]</sup>。在整个地质历史时期,海相沉积碳酸盐岩是大气中 CO<sub>2</sub> 非常重要的储库,其对大气中 CO<sub>2</sub> 的浓度具有重要的影响<sup>[3]</sup>。海相沉积碳酸盐岩通过俯冲作用进入地幔的过程是全球碳循环中重要的组成部分<sup>[4]</sup>。深部碳循环的研究相对于表层碳循环还处于起步阶段,随着 Ca 同位素分析测试水平和理论研究的不断提高,其在示踪深部碳循环方面已经得到成功的应用<sup>[5-6]</sup>。然而,尽管 Ca 同位素在示踪深部碳循环方面取得了一定的进展,但是相关研究依然较少,希望本文能够丰富 Ca 同位素在示踪深部碳循环方面的应用。

Ca 元素属于碱土金属,在地壳中的丰度排在第五位<sup>[7]</sup>。Ca 元素有 <sup>40</sup>Ca、<sup>42</sup>Ca、<sup>43</sup>Ca、<sup>44</sup>Ca、<sup>46</sup>Ca 及 <sup>48</sup>Ca 6 个稳定同位素,其丰度分别是 96.941%、0.647%、0.135%、2.086%、0.004%、0.187%<sup>[8]</sup>。虽然 <sup>48</sup>Ca 具有放射性,但是其半衰期( $> 6 \times 10^{18} \text{ a}^{-1}$ )很长,通常被认为属于“稳定”同位素。一般而言,同位素的质量差越大,其同位素分离也越显著。由于 Ca 同位素质量差最大可达到 20%,仅次于 H 和 He,这使得 Ca 同位素在自然界可产生 6%左右的分馏<sup>[3,9]</sup>。海洋富碳沉积物和大洋玄武岩都含有大量的 Ca,并且地球表层沉积物的 Ca 同位素组成与地幔相比存在明显的差别,这使得利用 Ca 同位素示踪幔源岩浆中的壳源碳成为可能<sup>[10]</sup>。

前人研究表明,菲律宾群岛北部吕宋岛西侧火山岩很可能是大洋板片沿着马尼拉海沟俯冲过程中俯冲流体加入地幔楔使其发生部分熔融而成<sup>[11]</sup>,但

是对于源区具体组成依然不够清楚。在本文中,我们精确测试了菲律宾吕宋岛南部马尼拉岛弧火山岩的主元素、微量元素和 Sr-Nd-Pb-Ca 同位素组成,旨在进一步探讨该岛弧火山岩的源区组成并尝试利用 Ca 同位素示踪深部碳循环。

## 1 地质背景

菲律宾群岛位于东南亚地区的最东侧,受到太平洋板块、欧亚板块和澳大利亚-印度板块的相互影响,是全球板块构造活动最为复杂的地区之一,使得该区域成为研究板块汇聚边缘岩浆过程的理想区域。始新世时,菲律宾群岛已经广泛发育岛弧系统,其最显著的特点是被广阔的边缘海和绵延的俯冲带环绕,地震和火山活动频发(图 1)。此外,菲律宾群岛被一个巨大的左旋走滑断层——菲律宾断裂带切割,贯穿整个群岛<sup>[13-14]</sup>。前人研究表明菲律宾群岛自白垩纪时已经存在火山活动和岩浆的侵入活动,白垩纪、始新世、中新世、上新世和第四纪岩浆带在菲律宾群岛广泛分布,这些岩浆活动大多数和俯冲过程有关<sup>[15-16]</sup>。菲律宾群岛东面是始新世-早渐新世菲律宾海,西面由北向南依次是南海、苏禄海和西里伯斯海,其北面为早白垩世花东海盆,南部为中始新世马鲁古海,其也是一个拼合的地体,包含大洋、岛弧和大陆弧多种属性<sup>[17]</sup>。

菲律宾群岛主要由菲律宾活动带和菲律宾陆块两个构造单元构成。前人对于两者的接触方式进行过详细的研究<sup>[18]</sup>。菲律宾活动带位于菲律宾群岛的东部,是一套基底为蛇绿岩的岛弧系统,同时发育白垩纪以来的岛弧火山岩和盆地。菲律宾活动带是一个不断成长的岛弧,广泛发育晚中生代以来各个阶段的岛弧火山岩。菲律宾陆块由巴拉望微陆块、三宝颜微陆块和哥打巴托微陆块组成,其中巴拉望微陆块在砂岩的岩相学、地球化学等<sup>[19]</sup>方面暗示着其来源于华南大陆边缘,因此巴拉望微陆块可能是南海形成过程中从欧亚大陆边缘向南裂解出来的微陆块。此外,在增生型和碰撞型缝合带中发育蛇绿岩<sup>[20]</sup>,代表海洋岩石圈俯冲消减后保存于造山带的残片。

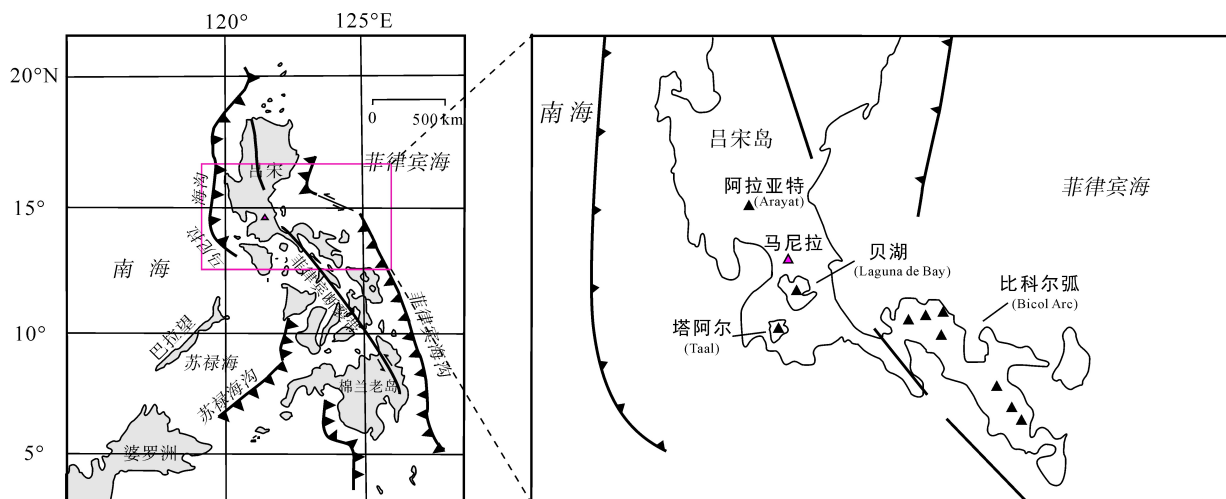


图 1 菲律宾群岛大地构造简图(据文献[12]修改)

Fig.1 Sketch map of tectonic elements in and around the Philippine archipelago (revised after ref [12])

本文中的 8 个样品均采自菲律宾吕宋岛南部马尼拉附近的帕西格市, 坐标为  $14^{\circ}35.219'N$  和  $121^{\circ}9.922'E$ 。岩石呈黑色且表面新鲜, 斑状结构, 斑晶主要为长柱状斜长石, 长度数毫米至厘米级别, 此外含少量单斜辉石, 基质主要由微晶斜长石、辉石、角闪石等组成。此外, 本文将马尼拉火山岩与塔阿尔(Taal)火山岩、贝湖(Laguna de Bay)火山岩和阿拉亚特(Arayat)火山岩进行了对比研究, 因为其都属于沿马尼拉-内格罗斯海沟分布的菲律宾西部火山带。

## 2 分析方法

本文样品的主元素、微量元素在澳实分析检测(广州)有限公司完成; Sr-Nd-Pb 同位素的化学分离在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室完成, 质谱测定在中国科学技术大学中国科学院壳幔物质与环境重点实验室测试完成; Ca 同位素的化学分离和质谱测定均在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室完成。岩石样品主元素、微量元素和 Sr-Nd-Pb 同位素测试流程可见文献[21-22]。本文仅简要介绍一下 Ca 同位素的分析流程, 详细的分析流程可参考文献[23-24]。

### 2.1 样品准备和溶解

(1) 称取 30 mg 左右的岩石粉末(粒径约为 0.074 mm)于 7 mL Savillx 溶样杯中; (2) 加入体积比为 3:1 的纯化浓 HF 和  $HNO_3$ , 放置在  $100^{\circ}C$  左右的电热板上保温 7 d, 期间每天摇晃溶样杯 2 次, 以加速硅酸盐的破坏与溶解; (3) 将溶样杯放置在

$120^{\circ}C$  左右的电热板上蒸干, 然后加入 2 mL 的 2 mol/L HCl, 继续在电热板上保温 2 min 左右, 再次蒸干, 重复 2~3 次; (4) 检查溶液是否澄清。若样品溶液澄清不含沉淀, 则表明样品已完全溶解; 若溶液中依然存在沉淀, 说明样品没有完全溶解, 需要将该溶液放置在  $100^{\circ}C$  左右的电热板上蒸干, 重复上述的步骤, 直到样品完全溶解。

### 2.2 双稀释剂的选择

在化学分离之前需向已溶好的样品中加入一定量  $^{42}Ca$ - $^{43}Ca$  双稀释剂, 以校正 Ca 同位素在化学分离和质谱测定过程中的同位素分馏, 因为 Ca 同位素在化学分离和质谱测定过程中均存在明显的分馏现象<sup>[25-26]</sup>, 必须进行分馏校正才能得到样品真实的同位素组成。关于双稀释剂的选择, 2016 年刘芳等<sup>[27]</sup>对目前常用的  $^{42}Ca$ - $^{48}Ca$ 、 $^{43}Ca$ - $^{48}Ca$  和  $^{42}Ca$ - $^{43}Ca$  3 种双稀释剂, 从理论计算和样品的实际检测结果两方面进行了研究, 指出  $^{42}Ca$ - $^{43}Ca$  双稀释剂比  $^{42}Ca$ - $^{48}Ca$  和  $^{43}Ca$ - $^{48}Ca$  具有明显的优势。使用  $^{42}Ca$ - $^{43}Ca$  双稀释剂不但有更宽泛的混合比例, 而且离子光学聚焦效应小, 可降低或消除仪器本身微小改变对信号不稳定的影响。

### 2.3 化学分离

(1) 选用装有 1 mL AG MP-50(粒径约为 0.074 mm)树脂的 Savillx PFA 微柱(内径 0.64 cm×高 9 cm, 树脂体积 30 mL)作为离子交换柱; (2) 用 30 mL  $HNO_3$  (8 mol/L) + 5 mL  $H_2O$  + 60 mL HCl (6 mol/L) + 5 mL  $H_2O$  清洗树脂, 以免污染样品; (3) 以 5 mL HCl

(1.6 mol/L)平衡树脂; (4) 以 1.6 mol/L HCl 淋洗上样量约为 50  $\mu\text{g}$  Ca 的样品, 在淋洗体积为 17~44 mL 时接取 Ca; (5) 用 10 mL HCl (6 mol/L)清洗树脂, 以方便下次使用<sup>[24,28]</sup>。为了保证数据质量, 每一批化学分离的样品至少包含一个标样(例如: IAPSO seawater 或 BHVO-2 等)和一个空白样品。一般而言, 全流程空白在 20~100 ng 之间, 相比 50  $\mu\text{g}$  的上样量可以忽略不计。为了便于监控每个样品的回收率, 在样品添加至离子交换柱之后, 需要接取 Ca 接收区间前后的淋洗液, 然后利用 ICP-OES 测定其中的 Ca 含量, 同时计算每个样品的回收率。我们的样品检测结果显示回收率都大于 99%。

## 2.4 质谱测定

Ca 同位素的测试在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室的热电离质谱(Triton TIMS)上完成。取 5  $\mu\text{g}$  Ca 点在纯度为 99.995%的 Ta 单带的中心, 同时加入 1  $\mu\text{L}$  的 10%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  作为激发剂, 逐个升温至暗红并保持 10 s 左右。为了减少多储库效应, Ta 带上的样品点要尽量保持集中。因为 Ca 同位素的质量差异较大, 有时需要使用双系列测试(例如陨石样品等), 其中第一系列由  $^{40}\text{Ca}$ 、 $^{41}\text{K}$ 、 $^{42}\text{Ca}$ 、 $^{43}\text{Ca}$  和  $^{44}\text{Ca}$  组成, 第二系列由  $^{43}\text{Ca}$ 、 $^{44}\text{Ca}$  和  $^{48}\text{Ca}$  组成<sup>[23]</sup>。在测试过程中,  $^{40}\text{Ca}$  的信号强度一般维持在 15 V 左右, 信号强度太高有损法拉第杯, 太低不利于数据精度。此外, 放射性  $^{40}\text{K}$  可通过  $^{40}\text{K}/^{41}\text{K} = 1.7384 \times 10^{-3}$  进行校正。

## 2.5 表达方式与标样结果

Ca 同位素的表示方式与其他稳定同位素体系类似, 用  $\delta$  值来表示样品与标样之间的同位素组成差异。常用的表达式为:  $\delta^{44/40}\text{Ca} = ((^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{样品}} / (^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{标样}} - 1) \times 1000$  和  $\delta^{44/42}\text{Ca} = ((^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{样品}} / (^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca})_{\text{标样}} - 1) \times 1000$ 。利用多接受电感耦合等离子质谱法(MC-ICP-MS)测试样品的 Ca 同位素时, 一般选用  $\delta^{44/42}\text{Ca}$  来表示其 Ca 同位素组成, 因为 MC-ICP-MS 以  $^{40}\text{Ar}$  为载气, 无法准确测试出  $^{40}\text{Ca}$  的含量。本文中所采用的标准物质是美国国家标准技术研究所(NIST)认证的超纯碳酸钙 SRM 915a<sup>[8]</sup>。目前, NIST SRM915a 已基本耗完, 仅存在于部分实验室。标准物质 NIST SRM 915a 和 IAPSO seawater 的 Ca 同位素长期测定值比较稳定, 分别为  $0.01\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$  (2SE,  $n = 351$ )和  $1.82\text{‰} \pm 0.12\text{‰}$  (2SE,  $n = 199$ )<sup>[24]</sup>。

## 3 实验结果

### 3.1 主元素和微量元素组成

主元素和微量元素的测试结果见表 1。马尼拉火山岩样品的主元素和微量元素含量变化范围较小, 表明其成分比较均一。其中,  $\text{SiO}_2$  含量变化范围为 53.47%~55.62%;  $\text{MgO}$  含量从 1.42%变化至 1.80%;  $\text{CaO}$  含量从 7.78%变化至 7.93%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量变化范围为 18.87%~19.42%;  $\text{TiO}_2$  的含量较低, 其变化范围是 0.86%~0.90%。

表 1 马尼拉火山岩的主元素(%)和微量元素( $\mu\text{g/g}$ )含量  
Table 1 Major element (%) and trace element ( $\mu\text{g/g}$ ) compositions of Manila volcanic rocks

样号	MNL-1	MNL-2	MNL-3	MNL-4	MNL-5	MNL-6	MNL-7	MNL-8
$\text{SiO}_2$	55.62	54.02	54.12	54.98	54.21	53.47	53.60	55.21
$\text{Al}_2\text{O}_3$	19.42	18.97	19.04	19.24	19.14	18.87	19.02	19.21
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7.19	8.43	8.35	7.91	7.92	8.93	8.62	7.97
$\text{CaO}$	7.91	7.81	7.78	7.80	7.81	7.90	7.93	7.79
$\text{MgO}$	1.76	1.63	1.64	1.70	1.44	1.80	1.78	1.42
$\text{BaO}$	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07
$\text{Na}_2\text{O}$	3.57	3.58	3.58	3.50	3.45	3.59	3.58	3.48
$\text{K}_2\text{O}$	2.58	2.46	2.46	2.59	2.54	2.41	2.41	2.52
$\text{TiO}_2$	0.90	0.88	0.89	0.89	0.88	0.87	0.86	0.90
$\text{MnO}$	0.16	0.22	0.21	0.16	0.24	0.30	0.26	0.16
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.43	0.43	0.43	0.43	0.46	0.42	0.41	0.44
$\text{SO}_3$	0.02	0.03	0.03	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01
$\text{SrO}$	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
LOL	0.89	1.77	1.69	1.12	1.67	1.85	1.79	1.34

(续表 1)

样号	MNL-1	MNL-2	MNL-3	MNL-4	MNL-5	MNL-6	MNL-7	MNL-8
Cs	109.06	99.69	98.44	126.25	115.94	84.38	90.63	127.19
Rb	78.2	75.8	76.7	81.2	80.7	73.1	73.2	82.5
Ba	540	530	540	570	540	520	540	550
Th	8.77	9.07	9	8.95	8.59	8.48	8.56	8.79
U	2.63	2.69	2.59	2.64	2.61	2.49	2.53	2.73
Nb	9.2	8.7	9.0	9.1	8.7	8.7	8.5	9.2
Ta	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
La	27.3	26.5	26.9	27.0	26.3	25.7	25.3	28.4
Ce	56.7	55.1	55.3	55.5	55.2	53.4	52.6	57.8
Pb	11	11	11	10	12	10	11	13
Pr	6.75	6.54	6.62	6.72	6.61	6.19	6.43	6.78
Sr	617	584	595	598	584	570	586	624
Nd	26.8	26.2	26.4	27.2	26.7	24.6	25.2	27.6
Sm	5.94	5.53	5.75	5.81	5.81	5.37	5.49	5.73
Zr	170	167	169	169	165	160	161	176
Hf	4.8	4.6	4.7	4.7	4.5	4.4	4.5	4.8
Eu	1.64	1.54	1.58	1.66	1.54	1.54	1.52	1.62
Tb	0.85	0.84	0.85	0.83	0.78	0.80	0.78	0.83
Dy	4.83	4.61	4.98	4.79	4.89	4.57	4.68	5.07
Y	28.2	27.6	27.8	28.3	27.4	26.7	26.6	30.3
Ho	1.06	1.03	1.04	1.07	0.99	0.97	0.95	1.05
Er	2.85	2.77	2.97	2.87	2.84	2.65	2.79	3.03
Tm	0.40	0.41	0.42	0.42	0.43	0.39	0.39	0.42
Yb	2.93	2.74	2.86	2.77	2.71	2.66	2.79	2.92
Lu	0.44	0.44	0.47	0.46	0.44	0.42	0.41	0.44
Sc	15	15	16	15	15	16	16	15
V	160	156	156	157	160	155	156	153
Cr	10	10	10	10	10	10	10	10
Co	15	16	17	16	19	16	17	17
Ni	4	4	4	4	4	4	4	4
Cu	162	158	161	162	162	158	159	158
Zn	81	83	85	84	83	80	82	85

在稀土元素球粒陨石标准化分布模式图(图 2a)上, 马尼拉火山岩呈现出富集轻稀土元素(LREE), 而亏损重稀土元素(HREE)组成特点, 呈右倾的稀土元素分布模式。 $(La/Sm)_N$  从 4.6 变化至 5.0, 而 $(Ho/Lu)_N$  从 2.2 变化至 2.4, 说明轻稀土内部分异程度高于重稀土元素。此外, Eu 具有轻微的负异常, 可能与岩浆演化过程中斜长石的分离结晶有关。在微量元素蛛网图(图 2b)上, 马尼拉火山岩具有明显的岛弧火山岩的特征, 显示富集大离子亲石元素(LILE), 亏损高场强元素(HFSE), 具有 Pb 的正异常以及 Nb、Ta 和 Ti 的负异常且与正常型洋脊玄武岩(N-MORB)和富集型洋脊玄武岩(E-MORB)具有明显的区别<sup>[29]</sup>。此外, 马尼拉火山岩相对于上地幔具有高的 Sr/Nb 比值<sup>[29]</sup>,

从 65.5 变化至 68.9, 平均值为 66.9。

### 3.2 Sr-Nd-Pb-Ca 同位素组成

马尼拉火山岩的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值介于 0.704203~0.704225 之间, 平均值为 0.704211, 高于原始地幔  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  组成(0.7034)<sup>[30]</sup>;  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值从 0.70‰变化到 0.85‰, 平均值是 0.74‰±0.03‰, 低于典型地幔值(0.94‰±0.05‰)<sup>[31]</sup>;  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  比值介于 0.512857~0.512866 之间, 平均值为 0.512862, 高于原始地幔端元(0.51263)<sup>[32]</sup>;  $\epsilon_{\text{Nd}}$  的变化范围从 4.27 到 4.44, 平均值为 4.36;  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  比值从 18.49 变化到 18.57, 平均值为 18.53 (表 2)。Sr-Nd-Pb 的测试精度可参考文献[15]。

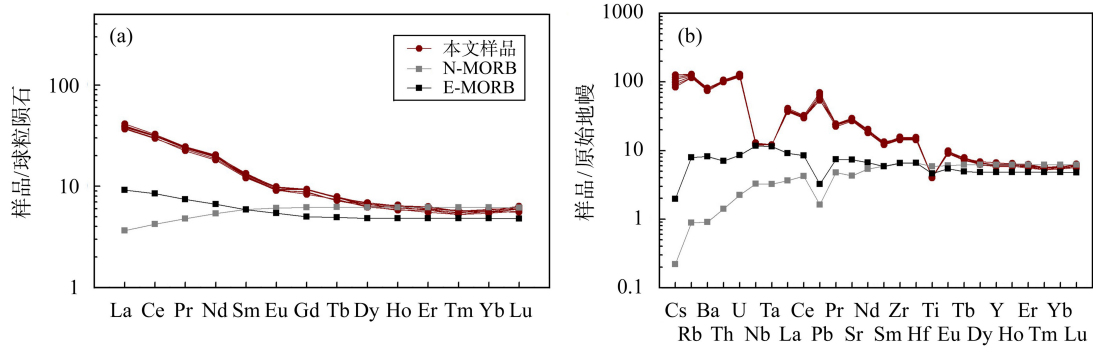


图 2 马尼拉火山岩的稀土元素球粒陨石标准化分布模式(a)和微量元素原始地幔标准化蛛网图(b) (N-MORB、E-MORB、球粒陨石标准化和原始地幔标准化的数据引自文献[29])

Fig.2 Chondrite normalized REE (a) and primitive mantle normalized trace element (b) distribution patterns of Manila volcanic rocks (N-MORB, E-MORB, chondrite and primitive mantle-normalized data are taken from ref [29])

表 2 马尼拉火山岩的 Sr-Nd-Pb-Ca 同位素组成  
Table 2 Sr-Nd-Pb-Ca isotopic composition of Manila volcanic rocks

样号	$\delta^{44/40}\text{Ca}$ (‰)	2 $\sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
MNL-1	0.70	0.06 (n = 3)	0.704203	0.512857	18.563	15.585	38.575
MNL-2	0.72	0.03 (n = 3)	0.704225	NA	NA	NA	NA
MNL-3	0.74	0.03 (n = 3)	0.704218	NA	18.525	15.586	38.538
MNL-4	0.76	0.07 (n = 3)	0.704207	0.512859	18.491	15.584	38.497
MNL-5	0.73	0.03 (n = 3)	0.704210	0.512862	18.571	15.589	38.593
MNL-6	0.85	0.08 (n = 3)	0.704211	NA	18.532	15.585	38.551
MNL-7	0.75	0.05 (n = 3)	0.704208	0.512866	NA	NA	NA
MNL-8	0.70	0.04 (n = 3)	0.704203	0.512864	18.522	15.584	38.532

注：“NA”表示未测。

## 4 讨论

### 4.1 岩石类型及形成环境

马尼拉火山岩样品含有较高的  $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 属于高钾钙碱性系列岩石(图 3a)。岩石具有较高的全碱含量, 在 TAS 图解上全部落在碱性系列中的玄武质粗面安山岩范围内(图 3b)。因此, 本文样品的岩

石类型属于高钾钙碱性玄武粗面安山岩。

岛弧火山岩岩石组合通常为玄武岩-安山岩-英安岩-流纹岩以及相应的侵入岩组合, 主要为俯冲板片脱水形成的富集 LILE 流体交代地幔楔并使其发生部分熔融而形成<sup>[33]</sup>。板片俯冲过程中, 随着含水相矿物和沉积物的脱水产生俯冲流体, 将释放大量的 LILE 和 LREE<sup>[34-35]</sup>, 同时伴随 HFSE 的亏损。这些俯冲流体交代上覆地幔楔, 并导致地幔楔部分熔融

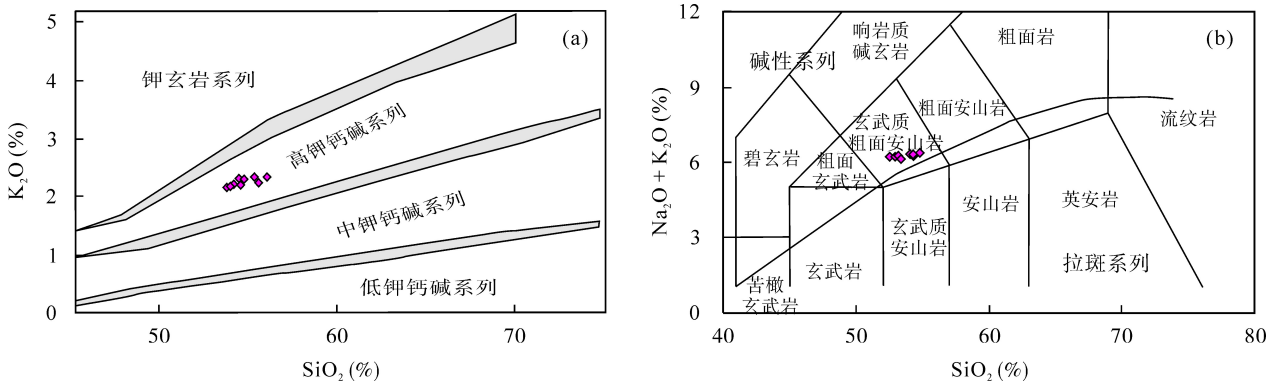


图 3 马尼拉火山岩的  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  和 TAS 岩石分类图

Fig.3  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  and TAS classification diagram of Manila volcanic rocks

形成岛弧火山岩, 因此岛弧火山岩与其他环境形成的火山岩相比具有一些特殊的地球化学特征。其中, 最显著的特点就是富集 LILE, 而亏损 HFSE<sup>[36]</sup>。马尼拉火山岩富集 LILE, 并亏损 Nb、Ta、Ti 等 HFSE, 具有典型岛弧火山岩的特征。因此, 马尼拉火山岩应形成于岛弧环境, 这也和其所处的宏观构造背景是一致的。

#### 4.2 微量元素和 Sr-Nd-Pb 示踪该组火山岩的源区

马尼拉火山岩具有较高的放射成因 Pb (图 4), 这不可能全部由交代地幔楔的部分熔融造成的。高放射成因 Pb 暗示着在洋壳俯冲过程中可能有陆源物质的加入。此时, 区分陆源物质是来源于始新世时沿着马尼拉-内格罗斯岛海沟俯冲的陆源沉积物还是来源于南海海盆(SCSB)打开之前欧亚大陆东南部次大陆岩石圈的再循环, 对示踪源区组成尤为重要。关于上述问题, 前人做过广泛的研究<sup>[12,37,38]</sup>。首先, 1983年 Karig<sup>[37]</sup>指出吕宋岛弧没有受到再循环大陆地壳混染的影响, 因为临近的巴拉望微陆块具有低的  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  和  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  组成, 不太可能产生具有高  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  组成的马尼拉火山岩。巴拉望微陆块被认为在南海形成过程中从欧亚大陆边缘向南裂解出来的微陆块<sup>[38]</sup>。其次, 如果马尼拉火山岩源区存在欧亚次大陆岩石圈的加入, 那么其 Sr、Nd 和 Pb 同位素特征应该和 SCSB 玄武岩相似, 可事实上两者之间的 Sr、Nd 和 Pb 同位素特征存在明显的区别 (图 4 和图 5), 表明马尼拉火山岩与 SCSB 玄武岩具有不同的源区组成。因为 SCSB 玄武岩受到欧亚次

大陆岩石圈的影响, 所以马尼拉岛弧火山岩的源区没有受到再循环欧亚次大陆岩石圈的影响, 其高的 Pb 同位素组成与陆源沉积物混入有关。富含欧亚大陆陆源沉积物的南海洋壳俯冲是解释马尼拉岛弧火山岩富集 LILE 和高放射成因 Pb 最合理的解释。

菲律宾马尼拉火山岩  $\varepsilon_{\text{Nd}}(0)$  的值从 4.27 变化至 4.44, 平均值为 4.36, 表明其源区经历了亏损过程, 可能与地壳提取有关。但是, 其亏损程度要略低于马里亚纳群岛、新不列颠群岛、阿留申群岛和南桑威奇群岛火山岩<sup>[14]</sup>。马尼拉、塔阿尔、阿拉亚特和贝湖均位于菲律宾群岛西部并且具有非常相似的 Sr、Nd 和 Pb 同位素组成, 暗示着它们应该具有相似的源区组成, 可能均受到富含欧亚大陆陆源沉积物的南海洋壳沿马尼拉海沟俯冲的影响。

#### 4.3 尝试利用 Ca 同位素示踪深部碳循环

利用 Ca 同位素示踪深部碳循环, 首先要确定上地幔的 Ca 同位素组成, 然而上地幔的 Ca 同位素组成迄今没有得到很好的限定。2010年, Huang *et al.*<sup>[39]</sup>首次发现地幔橄榄岩中共生的单斜辉石(CPX)和斜方辉石(OPX)存在 Ca 同位素的分馏, 并根据上地幔中 CPX 和 OPX 的比例估算出上地幔的  $\delta^{44/40}\text{Ca} = 1.05\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$  ( $2\sigma$ )。但是, 这只是一个估算值。上地幔的 Ca 同位素组成也可以根据硅酸盐地球的 Ca 同位素组成推算。2017年, Kang *et al.*<sup>[31]</sup>测试了未经过部分熔融和交代作用影响的饱满的尖晶石和石榴子石二辉橄榄岩, 发现其  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  从 0.9‰变化至 0.99‰, 平均值为  $0.94\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$  ( $2\sigma$ ), 据此推算了

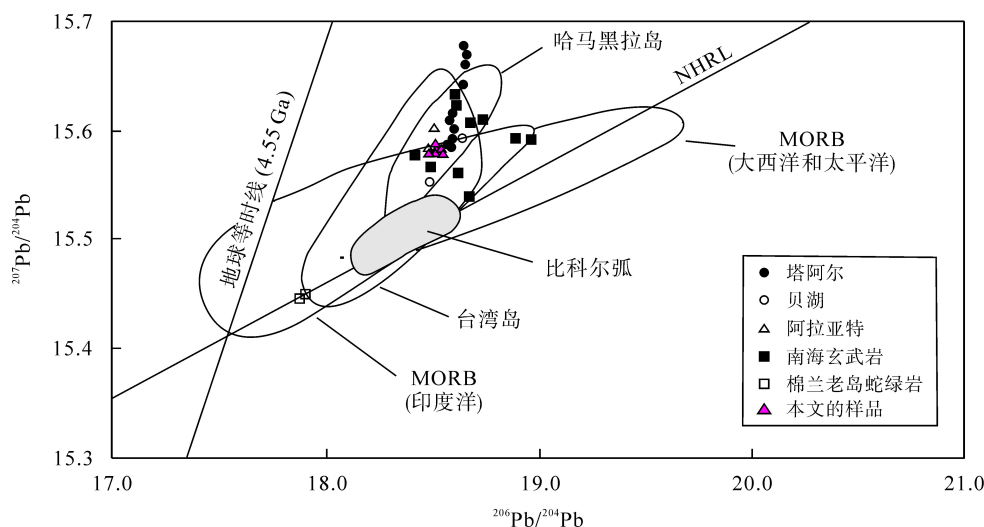


图 4 马尼拉火山岩的  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  关系图(底图据文献[14])

Fig.4  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  covariation diagram showing the data for the Manila volcanic rocks

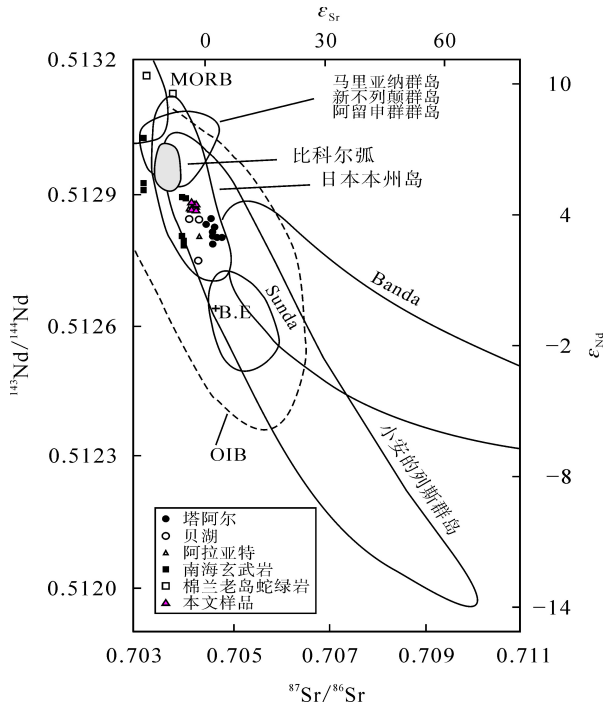


图5 马尼拉火山岩的  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  关系图 (底图据文献[14])

Fig.5  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  vs.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  covariation diagram showing the data for the Manila volcanic rocks

硅酸盐地球的 Ca 同位素组成。硅酸盐地球的 Ca 同位素近似与上地幔相似，因此，本文以  $\delta^{44/40}\text{Ca} = 0.94\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$  (2 $\sigma$ )代表上地幔的 Ca 同位素组成。

研究表明<sup>[39-43]</sup>，橄榄岩中斜方辉石相对单斜辉石更加富集重的 Ca 同位素。在地幔橄榄岩部分熔融过程中，轻的 Ca 同位素倾向于进入熔体，因为其中的单斜辉石优先被消耗<sup>[44]</sup>。此外，Kang *et al.*<sup>[31]</sup>对来自西伯利亚克拉通中等亏损的地幔橄榄岩进行了研究，发现其  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  ( $1.07\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ )轻微重于饱满的

尖晶石和石榴子石相二辉橄榄岩 ( $0.94\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ )，暗示轻的 Ca 同位素进入到熔体中。因此，Ca 同位素在岩石部分熔融过程中可能会发生分馏，但分馏尺度有限。本文火山岩的样品的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  从  $0.70\text{‰}$  变化到  $0.85\text{‰}$ ，平均值为  $0.74\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$  (2SE)，低于地幔值 ( $0.94\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ )，这似乎可以用地幔橄榄岩的部分熔融过程解释，但是马尼拉火山岩不仅具有较低  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ，还具有高的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值、Sr/Nb 比值、CaO 含量和  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  比值等地球化学特征。地幔橄榄岩的部分熔融过程无法解释上述全部地球化学特征，暗示着其源区受到海相沉积碳酸盐岩的影响。

如上文所述，马尼拉火山岩样品相对于典型地幔 ( $0.94\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ )，具有低的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值、高的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  和 Sr/Nd 比值，然而海相沉积碳酸盐岩正好具有上述特征。因此，我们推断马尼拉岛弧火山岩的源区中可能存在海相沉积碳酸盐岩的加入。一般认为，海相沉积碳酸盐岩具有低  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值和高  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值的组成特点<sup>[45]</sup>。轻的 Ca 同位素更倾向进入海相沉积碳酸盐中，重的 Ca 同位素留在海水中，这导致海相沉积碳酸盐岩的越来越富集重的 Ca 同位素组成<sup>[46]</sup>。此外，海相沉积碳酸盐岩还具有高的 Sr/Nb 比值，因为 Sr 可以置换碳酸盐矿物中 Ca。考虑到不同区域的海相沉积碳酸盐岩可能具有不同的 Ca 同位素组成，本文分别以海相沉积碳酸盐岩的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  端元值为 0.2、0.3、0.4 和 0.5 进行了二端元混合模拟计算，结果表明其源区中加入了 4%~5%左右的海相沉积碳酸盐岩且混入的海相沉积碳酸盐岩的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  约为 0.5 (图 6)。鉴于该区域陆源沉积物 Sr 同位素比值的不确定性，暂时无法准确确定该端元的值。因此，本文选用了简单的两端元混合。

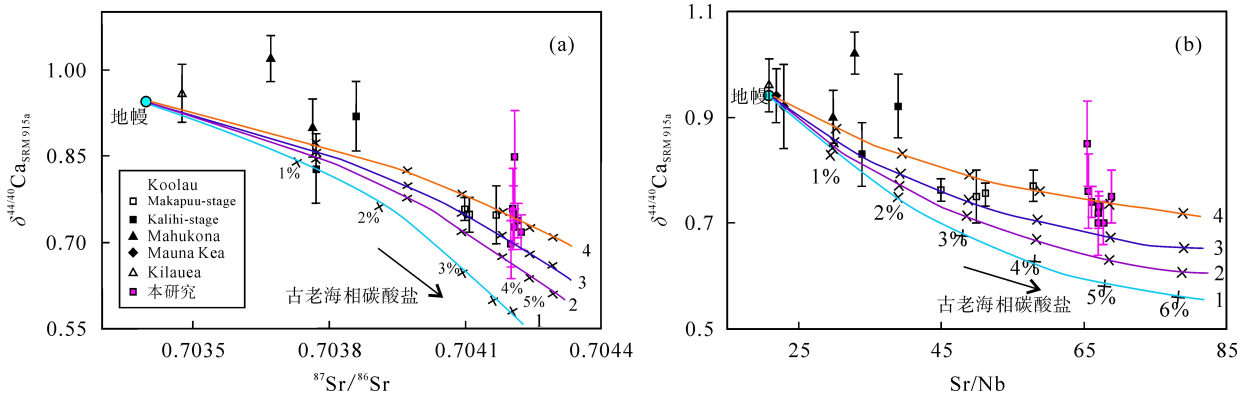


图6 马尼拉火山岩的  $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{SRM915a}}$  与  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、Sr/Nb 关系图(据文献[5]修改)

Fig.6  $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{SRM915a}}$  vs.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and Sr/Nb in Manila volcanic rocks

1 号线至 4 号线中海相沉积碳酸盐岩的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  端元值分别是 0.2、0.3、0.4 和 0.5，典型地幔和海相沉积碳酸盐的端元值数据参考自文献[5]。  
 $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{SRM915a}}$  of the marine sedimentary carbonate for line 1 to line 4 is 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5, respectively. Typical primitive mantle and recycled carbonate component are taken from ref. [5].



非传统稳定同位素在示踪深部碳循环方面已取得了一些进展, 例如: (1) 2012年 Yang *et al.*<sup>[47]</sup>详细研究了华北克拉通中、新生代玄武岩的 Mg 同位素, 发现年龄小于 100 Ma 的阜新和太行山玄武岩的  $\delta^{26}\text{Mg}$  值为  $-0.46\text{‰}\pm 0.10\text{‰}$  ( $2\sigma$ ), 他们认为可能是俯冲洋壳携带再循环大洋沉积碳酸盐岩对上地幔的混染造成的; (2) 2011年 Huang *et al.*<sup>[5]</sup>研究了夏威夷玄武岩 Ca 同位素, 发现其  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值为  $0.75\text{‰}\sim 1.02\text{‰}$ , 低于典型上地幔值, 推测夏威夷地幔柱中有古老海洋沉积碳酸盐岩的混入。尽管如此, 依然存在一些问题有待解决。以 Ca 同位素示踪深部碳循环为例, 首先, 在岩浆分异过程中, Ca 同位素的分馏程度以及影响 Ca 同位素分馏的因素还不够清楚。尽管已经发现地幔橄榄岩中共生的单斜辉石(CPX)和斜方辉石(OPX)存在 Ca 同位素的分馏<sup>[31,39]</sup>, 暗示着在岩浆过程中可能存在 Ca 同位素的分馏, 但是对于详细的分馏机制和程度还需要更进一步的详细研究。其次, 在洋壳的俯冲过程中, 随着温度的和压力的不断增大, 俯冲洋壳发生蓝片岩相-角闪岩相-榴辉岩相的变质作用和脱水作用。在变质脱水过程中, Ca 同位素会不会发生分馏? 深入了解这些问题, 对 Ca 同位素示踪再循环碳酸盐岩具有非常重要的意义。

## 5 结 论

(1) 马尼拉火山岩属于高钾钙碱性系列的玄武质安山岩且具有岛弧火山岩的地球化学特征, 与菲律宾群岛岛弧火山岩发育且四周被海沟环绕的构造背景相吻合。

(2) 马尼拉火山岩的源区经历了大离子亲石元素(LILE)的富集过程且具有高放射成因 Pb 同位素, 表明其源区很可能存在陆源沉积物的加入。当前合理的解释是富含欧亚大陆陆源沉积物的南海洋壳沿着马尼拉海沟俯冲, 俯冲流体交代地幔楔部分熔融形成。

(3) 马尼拉火山岩的 Sr-Nd-Pb-Ca 同位素和微量元素组成特征显示其源区可能存在海相沉积碳酸盐岩的加入。二端元混合模拟计算结果表明, 其源区可能加入了  $4\%\sim 5\%$  左右的海相沉积碳酸盐岩。

本文受到国家自然科学基金(41773009, 41373007, 41673040)、中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室科学基金(GPMR201708)以及中国博士后科学基金(2015M582003)的资助; 感谢中国科学院广州地球化学研究所刘峪菲、薛永丽、张晨蕾、

何雨婷、吴韦和罗泽彬等在实验过程和文章修改中给予的帮助; 感谢审稿人给予本文的中肯意见。

## 参考文献(References):

- [1] Dasgupta R, Hirschmann M M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2010, 298(1): 1-13.
- [2] Sleep N H, Zahnle K. Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth [J]. *J Geophys Res Planet*, 2001, 106(E1): 1373-1399.
- [3] Depaolo D J. Calcium isotopic variations produced by biological, kinetic, radiogenic and nucleosynthetic processes [J]. *Rev Mineral Geochem*, 2004, 55(1): 255-288.
- [4] Dasgupta R, Hirschmann M M, Withers A C. Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 227(1/2): 73-85.
- [5] Huang S C, Farkaš J, Jacobsen S B. Stable calcium isotopic compositions of Hawaiian shield lavas: Evidence for recycling of ancient marine carbonates into the mantle [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75(17): 4987-4997.
- [6] Liu F, Li X, Wang G Q, Liu Y F, Zhu H L, Kang J T, Huang F, Sun W D, Xia X P, Zhang Z F. Marine carbonate component in the mantle beneath the southeastern Tibetan Plateau: Evidence from magnesium and calcium isotopes [J]. *J Geophys Res Solid Earth*, 2017, 122(12): 9729-9744. doi: 10.1002/2017JB014206
- [7] Wedepohl K H. The composition of the continental crust [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(7): 1217-1232.
- [8] 李亮, 蒋少涌. 钙同位素地球化学研究进展[J]. *中国地质*, 2008, 35(6): 1088-1100.  
Li Liang, Jiang Shao-yong. Advance in calcium isotope geochemistry [J]. *Geol China*, 2008, 35(6): 1088-1100 (in Chinese with English abstract).
- [9] Heuser A, Eisenhauer A. A pilot study on the use of natural calcium isotope ( $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ ) fractionation in urine as a proxy for the human body calcium balance [J]. *Bone*, 2010, 46(4): 889.
- [10] 张洪铭, 李曙光. 深部碳循环及同位素示踪: 回顾与展望[J]. *中国科学: 地球科学*, 2012, 42(10): 1459-1472.  
Zhang Hongming, Li Shuguang. Deep carbon recycling and isotope tracing: Review and prospect [J]. *Sci China Earth Sci*, 2012, 42(10): 1459-1472 (in Chinese).
- [11] Förster H, Oles D, Knittel U, Defant M J, Torres R C. The Macolod Corridor: A rift crossing the Philippine island arc [J]. *Tectonophysics*, 1990, 183(1): 265-271.
- [12] Castillo P R, Newhall C G. Geochemical constraints on possible subduction components in lavas of Mayon and Taal Volcanoes, southern Luzon, Philippines [J]. *J Petrol*, 2004, 45(6): 1089-1108.
- [13] Aurelio M A. Shear partitioning in the Philippines: Constraints from Philippine Fault and global positioning system data [J]. *Island Arc*, 2000, 9(4): 584-597.

- [14] Mukasa S B, Flower M F J, Miklius A. The Nd-, Sr- and Pb-isotopic character of lavas from Taal, Laguna de Bay and Arayat volcanoes, southwestern Luzon, Philippines: Implications for arc magma petrogenesis [J]. *Tectonophysics*, 1994, 235(1/2): 205–221.
- [15] Deng J H, Yang X Y, Qi H, Zhang Z F, Mastoi A S, Sun W D. Early Cretaceous high-Mg adakites associated with Cu-Au mineralization in the Cebu Island, Central Philippines: Implication for partial melting of the paleo-Pacific Plate [J]. *Ore Geol Rev*, 2017, 88: 251–269.
- [16] Deng J H, Yang X Y, Zhang Z F, Santosh M. Early Cretaceous arc volcanic suite in Cebu Island, Central Philippines and its implications on paleo-Pacific plate subduction: Constraints from geochemistry, zircon U-Pb geochronology and Lu-Hf isotopes [J]. *Lithos*, 2015, 230(6): 166–179.
- [17] Yumul G P, Balce G R, Dimalanta C B, Datuin R T. Distribution, geochemistry and mineralization potentials of Philippine ophiolite and ophiolitic sequences [J]. *Ophiolite*, 1997, 22(1): 47–56.
- [18] Yumul G P Jr, Dimalanta C B, Tomayo R A Jr, Maury R C. Collision, subduction and accretion events in the Philippines: A synthesis [J]. *Island Arc*, 2003, 12(2): 77–91.
- [19] Suzuki S, Takemura S, Yumul G P Jr, David S D Jr, Asiedu D K. Composition and provenance of the Upper Cretaceous to Eocene sandstones in Central Palawan, Philippines: Constraints on the tectonic development of Palawan [J]. *Island Arc*, 2000, 9(4): 611–626.
- [20] 余梦明, 闫义, 黄奇瑜, 刘海泉, 张新昌, 兰青, 陈文煌, 钱坤. 菲律宾蛇绿岩及其大地构造意义 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2015, 35(6): 53–71.  
Yu Meng-ming, Yan Yi, Huang Chi-yue, Liu Hai-quan, Zhang Xin-chang, Lan Qing, Chen Wen-huang, Qian Kun. Philippine ophiolites and their tectonic significance [J]. *Mar Geol Quatern Geol*, 2015, 35(6): 53–71 (in Chinese with English abstract).
- [21] 叶蕾, 刘金菊, 牛耀龄, 郭鹏远, 孙普, 崔慧霞. 山西繁峙新生代玄武岩地幔源区及成因探讨: 元素及 Sr-Nd-Pb-Hf 同位素地球化学证据 [J]. *岩石学报*, 2015, 31(1): 161–175.  
Ye Lei, Liu Jin-ju, Niu Yao-ling, Guo Peng-yuan, Sun Pu, Cui Hui-xia. Mantle sources and petrogenesis of the Cenozoic basalts in Fanshi, Shanxi Province: Geochemical and Sr-Nd-Pb-Hf isotopic evidence [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2015, 31(1): 161–175 (in Chinese with English abstract).
- [22] 赖绍聪, 秦江锋, 李学军, 臧文娟. 昌宁-孟连缝合带干龙塘-弄巴蛇绿岩地球化学及 Sr-Nd-Pb 同位素组成研究 [J]. *岩石学报*, 2010, 26(11): 3195–3205.  
Lai Shao-cong, Qin Jiang-feng, Li Xue-jun, Zang Wen-juan. Geochemistry and Sr-Nd-Pb isotopic features of the Ganlongtang-Nongba ophiolite from the Changning-Menglian suture zone [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2010, 26(11): 3195–3205 (in Chinese with English abstract).
- [23] Zhu H L, Zhang Z F, Wang G Q, Liu Y F, Liu F, Li X, Sun W D. Calcium Isotopic fractionation during ion-exchange column chemistry and thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) determination [J]. *Geostand Geoanal Res*, 2016, 40(2): 185–194.
- [24] Liu F, Zhu H L, Li X, Wang G Q, Zhang Z F. Calcium isotopic fractionation and compositions of geochemical reference materials [J]. *Geostand Geoanal Res*, 2017, 41(4): 675–688.
- [25] Ohno T, Hirata T. Simultaneous determination of mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of strontium in geochemical samples by multiple collector-ICP-mass spectrometry [J]. *Anal Sci*, 2007, 23(11): 1275–1280.
- [26] 张晨蕾, 祝红丽, 刘峪菲, 刘芳, 张兆峰. 热电离质谱 (TIMS) 测定 Ca 同位素时 Sr 干扰影响的实验评价 [J]. *质谱学报*, 2017, 38(5): 567–573.  
Zhang Chen-lei, Zhu Hong-li, Liu Yu-fei, Liu Fang, Zhang Zhao-feng. Experimental assessing about Sr interference effect on Ca isotope measurements on Thermal Ionization Mass Spectrometry [J]. *J Chinese Mass Spect Soc*, 2017, 38(5): 567–573 (in Chinese with English abstract).
- [27] 刘芳, 祝红丽, 谭德灿, 刘峪菲, 康晋霆, 朱建明, 王桂琴, 张兆峰. 热电离质谱测定钙同位素过程中双稀释剂的选择 [J]. *质谱学报*, 2016, 37(4): 310–318.  
Liu Fang, Zhu Hong-li, Tan De-can, Liu Yu-fei, Kang Jin-ting, Zhu Jian-ming, Wang Gui-qin, Zhang Zhao-feng. Optimization of calcium isotopic compositions by Thermal Ionization Mass Spectrometer [J]. *J Chinese Mass Spect Soc*, 2016, 37(4): 310–318 (in Chinese with English abstract).
- [28] 刘峪菲, 祝红丽, 刘芳, 王桂琴, 许继峰, 张兆峰. 钙同位素化学分离方法研究 [J]. *地球化学*, 2015, 44(5): 469–476.  
Liu Yu-fie, Zhu Hong-li, Liu Fang, Wang Gui-qin, Xu Ji-feng, Zhang Zhao-feng. Methodological study of chemical separation of calcium for TIMS measurements [J]. *Geochimica*, 2015, 44(5): 469–476 (in Chinese with English abstract).
- [29] Sun S-s, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. *Geol Soc London Spec Publ*, 1989, 42(1): 313–345.
- [30] Hofmann A W. Chemical differentiation of the Earth: The relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1988, 90(3): 297–314.
- [31] Kang J T, Ionov D A, Liu F, Zhang C L, Golovin A V, Qin L P, Zhang Z F, Huang F. Calcium isotopic fractionation in mantle peridotites by melting and metasomatism and Ca isotope composition of the Bulk Silicate Earth [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2017, 474: 128–137.
- [32] Zindler A, Hart S. Chemical geodynamics [J]. *Ann Rev Earth Planet Sci*, 1986, 14(1): 493–571.
- [33] Manikyamba C, Saha A, Santosh M, Ganguly S, Singh M R, Rao D V S, Lingadevaru M. Neoproterozoic felsic volcanic rocks from the Shimoga greenstone belt, Dharwar Craton, India: Geochemical fingerprints of crustal growth at an active continental margin [J]. *Precamb Res*, 2014, 252: 1–21.
- [34] Johnson E R, Wallace P J, Delgado Granados H, Manea V C, Kent A J R, Bindeman I N, Donegan C S. Subduction-related volatile recycling and magma generation beneath Central Mexico: Insights from melt inclusions, oxygen isotopes and geodynamic models [J]. *J Petrol*, 2009, 50(9): 1729–1764.

- [35] Kelemen P B, Hanghøj K, Greene A R. One view of the geochemistry of subduction-related magmatic arcs, with an emphasis on primitive andesite and lower crust [J]. *Treat Geochim*, 2007, 138: 1–70.
- [36] Tatsumi Y, Kogiso T. The subduction factory: Its role in the evolution of the Earth's crust and mantle [J]. *Geol Soc London Spec Publ*, 2003, 219(1): 55–80.
- [37] Karig D E. Accreted terranes in the northern part of the Philippine Archipelago [J]. *Tectonics*, 1983, 2(2): 211–236.
- [38] Pubellier M, Monnier C, Maury R, Tamayo R. Plate kinematics, origin and tectonic emplacement of supra-subduction ophiolites in SE Asia [J]. *Tectonophysics*, 2004, 392(1/4): 9–36.
- [39] Huang S C, Farkas J, Jacobsen S B. Calcium isotopic fractionation between clinopyroxene and orthopyroxene from mantle peridotites [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2010, 292(3): 337–344.
- [40] Zhao X M, Zhang Z F, Huang S C, Liu Y F, Li X, Zhang H F. Coupled extremely light Ca and Fe isotopes in peridotites [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2017, 208: 368–380.
- [41] Wang W Z, Zhou C, Qin T, Kang J T, Huang S C, Wu Z Q, Huang F. Effect of Ca content on equilibrium Ca isotope fractionation between orthopyroxene and clinopyroxene [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2017, 219: 44–56.
- [42] Feng C Q, Qin T, Huang S C, Wu Z Q, Huang F. First-principles investigations of equilibrium calcium isotope fractionation between clinopyroxene and Ca-doped orthopyroxene [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 143: 132–142.
- [43] Kang J T, Zhu H L, Liu Y F, Liu F, Wu F, Hao Y T, Zhi X C, Zhang Z F, Huang F. Calcium isotopic composition of mantle xenoliths and minerals from Eastern China [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 174: 335–344.
- [44] Jaques A L, Green D H. Anhydrous melting of peridotite at 0–15 kb pressure and the genesis of tholeiitic basalts [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1980, 73(3): 287–310.
- [45] Fantle M S, Depaolo D J. Variations in the marine Ca cycle over the past 20 million years [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2005, 237(1/2): 102–117.
- [46] Farkas J, Buhl D, Blenkinsop J, Veizer J. Evolution of the oceanic calcium cycle during the late Mesozoic: Evidence from  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  of marine skeletal carbonates [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2007, 253(1): 96–111.
- [47] Yang W, Teng F Z, Zhang H F, Li S G. Magnesium isotopic systematics of continental basalts from the North China craton: Implications for tracing subducted carbonate in the mantle [J]. *Chem Geol*, 2012, 328(11): 185–194.