

地外样品的钙同位素组成及其在天体化学领域中的应用

薛永丽^{1,2}, 刘芳¹, 夏志鹏³, 缪秉魁³, 李欣^{1*}

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, 广州 510640;
2.中国科学院大学 北京 100049; 3.桂林理工大学 行星地质演化广西高校重点实验室,
广西隐伏金属矿产勘查重点实验室 广西 桂林 541004

摘要: 陨石稳定同位素研究是探索太阳系物质起源与演化的重要窗口,也是类比认识地球早期过程的重要方法。本文以钙同位素为代表,归纳总结了陨石钙同位素质量相关分馏与核合成异常的研究进展,阐述了陨石钙同位素特征对于理解早期太阳星云演化及探究小行星早期地质过程的重要意义。尽管仍有许多尚待解决的科学问题,但随着钙同位素研究的深入,尤其是钙同位素高温分馏机理的不断完善,钙同位素在天体化学领域必定会有更广阔的应用前景。

关键词: 钙同位素; 地外样品; 质量相关; 同位素异常; 示踪

中图分类号: P595 文章编号: 1007-2802(2018)05-0859-11 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2018.37.108

Calcium Isotope Compositions of Extraterrestrial Materials and Their Application in the Field of Cosmochemistry

XUE Yong-li^{1,2}, LIU Fang¹, XIA Zhi-peng³, MIAO Bing-kui³, LI Xin^{1*}

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Institution of Meteorites and Planetary Materials Research, Key Laboratory of Planetary Geological Evolution at Universities of Guangxi Province, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi 541004, China

Abstract: Stable isotopic data of meteorites provide a new insight to explore the origin and evolution of the early solar system and the Earth. In this paper, by focusing on the calcium isotopes, we summarized the latest progress on the cosmochemistry of mass-dependent calcium isotope fractionation and mass-independent calcium isotope nucleosynthetic anomalies in meteorites, which are important to understand the evolution of the early solar system and the early geological processes of asteroids. Although many scientific issues are remained to be solved, with the further development of the calcium isotopes, especially the continuously improvement of the calcium isotope fractionation mechanism in high temperature, it is believed that calcium isotopes will have a broader and more effective application prospect in the field of cosmochemistry.

Key words: calcium isotope; extraterrestrial samples; mass-dependent; isotope anomalies; isotope tracing

作为太阳系中古老的“化石”,陨石记录了太阳系形成和演化的信息。陨石同位素研究是陨石学研究最重要的分支之一。在行星形成过程中(包括早期的凝聚吸积、后期的核幔分异等),稳定同位素可能会发生分馏,因此对稳定同位素的研究有助于

了解太阳早期星云凝聚吸积过程、小行星岩浆演化作用以及早期地球历史事件(Zhu *et al.*, 2001; Armytage *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012; Dauphas, 2017)。另外,陨石中的放射性同位素衰变、宇宙射线辐射以及核合成异常产生的同位

收稿编号: 2018-156 2018-07-27 收到 2018-08-03 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(41773062)

第一作者简介: 薛永丽(1989-),女,博士研究生,研究方向:同位素地球化学。E-mail: ylxue@gig.ac.cn.

* 通讯作者简介: 李欣(1975-),女,助理研究员,研究方向:同位素地球化学。E-mail: xli@gig.ac.cn.

素非质量相关分馏为限定早期太阳系的演化历史、反演太阳系形成时的星际环境以及示踪天体物质来源及其关系提供了重要手段(Dauphas *et al.*, 2010; Burkhardt *et al.*, 2011; Qin *et al.*, 2011, 2015; Sossi *et al.*, 2017)。

钙(Ca)属于难熔元素(半凝聚温度 $T_c = 1517$ K)(Lodders 2003),是最早期从气态太阳组中凝聚出来的主要元素之一(Grossman, 1972),普遍存在于太阳系最古老的矿物和岩石中。Ca同位素只在太阳星云早期超高温条件下的凝聚-蒸发过程发生分馏,而在后期行星形成的吸积、分异过程中不会因为蒸发作用而发生分馏(Simon and DePaolo, 2010; Amsellem *et al.*, 2017),这使得Ca同位素成为研究早期太阳系物质起源、形成和演化的理想工具。同时,Ca是亲石元素,在核幔分异过程中不会进入地核而发生同位素分馏,因而地球、月球和其他类地行星的全硅酸盐部分可以用来代表整个星球的Ca同位素组成,为示踪星体的初始物质来源提供重要信息(Simon and DePaolo, 2010; Valdes *et al.*, 2014; Huang and Jacobsen, 2017)。另外,Ca有6个稳定同位素(^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 、 ^{46}Ca 和 ^{48}Ca),形成于复杂的核合成过程(Weaver and Woosley, 1993; Rauscher *et al.*, 2002; Busso *et al.*, 2003; Wasserburg *et al.*, 2015)。陨石Ca同位素核合成异常研究也为探究太阳系初始形成时的星际环境,恒星内部和恒星爆发特征提供重要线索(Simon *et al.*, 2009; Jadhav *et al.*, 2013; Schiller *et al.*, 2015)。

综上所述,Ca元素及其同位素的地球化学性质决定了Ca同位素研究是行星科学的重要内容之一,在天体化学研究中有着不可替代的作用(Russell *et al.*, 1978; Huang and Jacobsen, 2017; Schiller *et al.*, 2018)。早在20世纪六七十年代,Russell等(1978)首次对陨石样品进行了Ca同位素测试(Russell *et al.*, 1978),迄今,球粒陨石、月球样品、火星陨石等地外物质的Ca同位素组成研究都有了很大的进展(Simon *et al.*, 2009; Dauphas *et al.*, 2014; Magna *et al.*, 2015; Huang and Jacobsen, 2017),但这些研究工作还主要集中在国外。鉴于此,本文对近年来有关Ca同位素在天体化学中的研究进展加以综述,以期促进Ca同位素研究在国内行星科学领域的发展。

1 钙同位素简介

1.1 钙同位素简介

Ca有6个稳定同位素: ^{40}Ca 、 ^{42}Ca 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca 、

^{46}Ca 和 ^{48}Ca ,其相对丰度分别为96.941%、0.647%、0.135%、2.086%、0.004%和0.187%。 ^{48}Ca 实际上是一个放射性同位素,但具有很长的半衰期(4.3×10^{19} a),也视其稳定同位素(Anders and Grevesse, 1989)。根据Burbidge等(1957)提出的核反应过程理论, ^{40}Ca 主要是重恒星内氧燃烧和硅燃烧的产物, ^{40}Ca 也可以通过 ^{40}K 的衰变形成($t_{1/2} = 1.27$ Ga); ^{42}Ca 和 ^{43}Ca 通过氧燃烧过程形成; ^{44}Ca 可通过氧燃烧和硅燃烧产生,也可以由短寿期放射性核素 ^{44}Ti ($t_{1/2} = 60$ 天)衰变而成。因 ^{44}Ti 形成于超新星爆发, ^{44}Ca 过剩可示踪超新星爆发过程(Travaglio *et al.*, 1999)。 ^{46}Ca 是由慢中子俘获过程(s-process)合成的。 ^{48}Ca 属于富中子核素,与其他Ca同位素产生过程明显不同, ^{48}Ca 需要一种特殊的富中子核合成过程,其形成与超新星核坍塌有关,可能发生在Ia型超新星爆发(Meyer *et al.*, 1996)或电子俘获超新星爆发过程中(Burbidge *et al.*, 1957; Wanajo *et al.*, 2013)。

1.2 钙同位素的数据表达和标准物质

Ca同位素的数据表达,根据Ca同位素的质量相关分馏和非质量相关分馏,有所不同(Huang *et al.*, 2012)。质量相关的同位素分馏指的是样品固有的由同位素之间的原子质量差异而产生的天然同位素变化(Urey, 1947),一般使用 δ 值来表示样品与标样之间的同位素组成差异。如果使用热电质谱(TIMS)测定,Ca同位素数据通常报道为 $\delta^{44/40}\text{Ca}$,如果使用多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)测定,由于 ^{40}Ar 会干扰 ^{40}Ca 的准确测定,因此使用 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 表示Ca同位素数据。 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 和 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 表达式分别为:

$$\delta^{44/40}\text{Ca} = \left(\frac{^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}_{\text{样品}}}{^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}_{\text{标样}}} \right) \times 10^3$$

$$\delta^{44/42}\text{Ca} = \left(\frac{^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}_{\text{样品}}}{^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}_{\text{标样}}} \right) \times 10^3$$

在遵循指数分馏,没有放射性 ^{40}K 衰变为 ^{40}Ca 的情况下, $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 可通过下式转化(Farkaš *et al.*, 2011):

$$\delta^{44/40}\text{Ca} = 2.05 \times \delta^{44/42}\text{Ca}$$

式中2.05代表质量相关分馏遵循指数分馏定律时的斜率。

Ca同位素非质量相关分馏可由2种方式产生:放射性 ^{40}K 衰变形成 ^{40}Ca 和天体化学过程中产生的同位素核合成异常。对于非质量相关分馏的观测,一般通过测试的时候不加稀释剂,利用 $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 0.31221$ 对样品、仪器测量及化学提纯过程中产生

的质量相关分馏进行校正 (Russell *et al.*, 1978; Marshall and DePaolo, 1982), 通常用 ε 表示, 表达式为 (Naumenko-Dèzes *et al.*, 2015):

$$\varepsilon^{i/44}\text{Ca} = \left[\frac{({}^i\text{Ca}/{}^{44}\text{Ca})_{\text{样品(N)}}}{({}^i\text{Ca}/{}^{44}\text{Ca})_{\text{标样(N)}}} - 1 \right] \times 10^4$$

式中 i 可以为 40, 43, 46 或 48; N 代表内部标准化到 ${}^{42}\text{Ca}/{}^{44}\text{Ca}$ 的比值 (0.31221)。

Ca 同位素标准物质种类较多, 如天然萤石、美国国家标准技术研究所 (NIST) 认证的 SRM 915a CaCO_3 、现代海水等 (Russell *et al.*, 1978; Schmitt *et al.*, 2001; DePaolo, 2004; Heuser and Eisenhauer, 2008)。由于不同实验室选择的标准物质不同, 造成同一样品测试值不同, 给数据对比带来不便, Eisenhauer 等 (2004) 建议以美国国家标准技术研究所 (NIST) 认证的 SRM 915a CaCO_3 作为 Ca 同位素标准物质, 但由于其储存量较少, 目前 NIST SRM 915a 绝大多数已被 NIST SRM 915b 替代, 后者的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 较前者偏重 0.72‰ (Heuser and Eisenhauer, 2008)。

2 地外样品钙同位素的组成

在过去的几十年里, 太阳系各种物质的 Ca 同位素已得到了广泛的研究, 重点在 Ca 同位素的核合成异常和质量相关分馏上。由于 Ca 同位素有特殊的核合成来源: 既可以通过恒星内的核聚变产生, 也可以在超新星爆发阶段形成 (Burbidge *et al.*, 1957; Meyer *et al.*, 1996; Wallerstein *et al.*, 1997), 因此陨石样品 Ca 同位素核合成异常研究是核合成作用研究的焦点之一。目前 ${}^{40}\text{Ca}$ 、 ${}^{43}\text{Ca}$ 、 ${}^{46}\text{Ca}$ 和 ${}^{48}\text{Ca}$ 同位素核合成异常已在陨石中发现, 它们为理解太阳星云物理化学条件、示踪进入到太阳系的恒星物质来源提供了重要线索 (Lee *et al.*, 1978; Nittler *et al.*, 1996; Moynier *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2011, 2015; Huang *et al.*, 2012; Dauphas *et al.*, 2014; Schiller *et al.*, 2015, 2018; Birmingham *et al.*, 2018)。另外, Ca 在太阳系元素丰度中排行第六 (Palme and O'Neill, 2014), 广布于岩石质星体和球粒陨石中。除氢 (H) 和氦 (He) 外, Ca 同位素具有最大的相对质量差 (${}^{40}\text{Ca}$ 和 ${}^{48}\text{Ca}$ 相对质量差高达 20%), 因而 Ca 同位素的质量相关分馏较容易被观测到 (Huang *et al.*, 2010; Simon and DePaolo, 2010; Feng *et al.*, 2014)。

2.1 陨石钙同位素核合成异常

陨石核合成异常一般是指不能用放射性衰变和宇宙射线辐射解释的非质量相关分馏, 其形成通常与核合成过程有关 (Birck, 2004; Qin and Carlson,

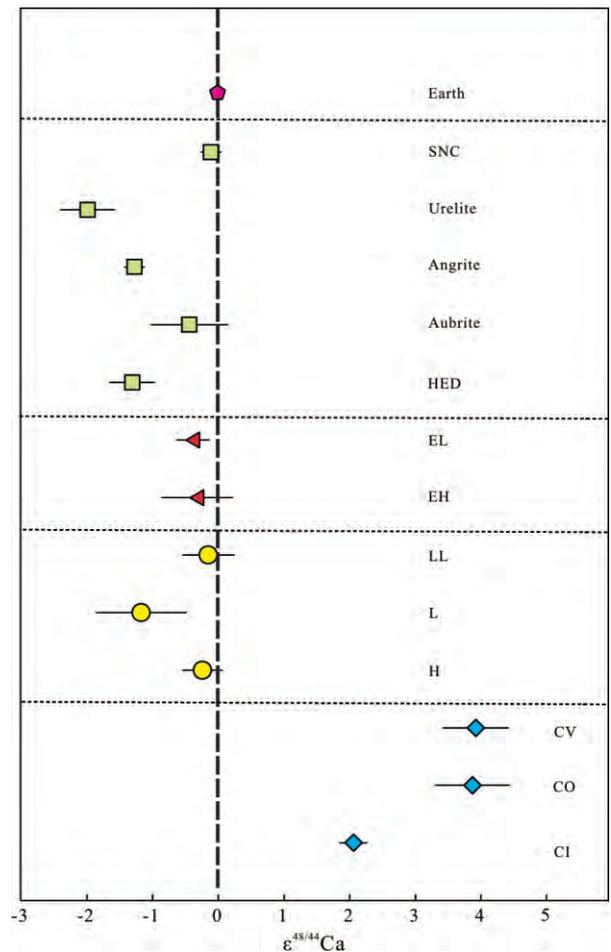
2016)。富钙铝难熔包体 (CAIs) 不仅是太阳系最早期的凝聚物, 也是最有可能记录太阳系早期各种核合成来源同位素初始组成的物质 (Davis and Richter, 2007; Dauphas and Chaussidon, 2011; Davis and Mckeegan, 2014), 因此, 陨石 Ca 同位素核合成异常早期研究的主要对象是球粒陨石的 CAIs (Lee *et al.*, 1979; Jungck *et al.*, 1984; Niederer and Papanastassiou, 1984)。

Lee 等 (1978) 利用 TIMS 首次发现 Allende 陨石中 FUN (Fractionated and Unidentified Nuclear effects: 发生分馏但未鉴别出核效应) CAI EK1-4-1 和 C1 两个 CAIs 中分别有 +150‰ 和 -25‰ 的 ${}^{48}\text{Ca}$ 异常, 而正常 CAIs 并未发现有 ${}^{48}\text{Ca}$ 异常 (Lee *et al.*, 1978)。随后的研究也观察到正常 CAIs 中有 ${}^{48}\text{Ca}$ 异常 (Moynier *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2012; Dauphas *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2015; Schiller *et al.*, 2015)。在早期阶段, 学者们观测到的陨石中 Ca 同位素核合成异常主要集中在 ${}^{48}\text{Ca}$, 没有观测到 ${}^{43}\text{Ca}$ 、 ${}^{46}\text{Ca}$ 核合成异常 (Lee *et al.*, 1979; Jungck *et al.*, 1984; Ireland *et al.*, 1992)。Schiller 等 (2015) 使用高信号强度的 MC-ICP-MS 提高了测试精度, 在 CAIs 中除了检测到 ${}^{48}\text{Ca}$ 核合成异常外, 同时检测到 ${}^{43}\text{Ca}$ 、 ${}^{46}\text{Ca}$ 核合成异常。

随着现代质谱仪的高速发展, 大量研究发现并证实, 在陨石全岩尺度上也存在 Ca 同位素的核合成异常 (图 1)。Dauphas 等 (2014) 利用 TIMS 测试了碳质球粒陨石、普通球粒陨石、顽火辉石球粒陨石、钙长辉长无球粒陨石和顽火辉石无球粒陨石的 Ca 同位素组成。在校正质量相关分馏后, 发现在 CO 和 CV 碳质球粒陨石、钙长辉长无球粒陨石中观测到 ${}^{48}\text{Ca}/{}^{44}\text{Ca}$ 值出现异常, 且 $\varepsilon^{48/44}\text{Ca}$ 与 $\varepsilon^{50}\text{Ti}$ 具有线性关系, 他们推断 $\varepsilon^{48/44}\text{Ca}-\varepsilon^{50}\text{Ti}$ 异常的载体可能是钙钛矿, 但需进一步工作确定。Huang 和 Jacobsen (2017) 在碳质球粒陨石全岩中也观测到 $\varepsilon^{48/44}\text{Ca}$ 与 $\varepsilon^{50}\text{Ti}$ 呈正相关, 但和 $\varepsilon^{54}\text{Cr}$ 没有形成简单的相关性, 这指示太阳系中富含中子的核素具有多个超新星来源。所有具有负 $\Delta^{17}\text{O}$ 的陨石均具有 $\varepsilon^{48/44}\text{Ca}$ 亏损 (分异的陨石) 或者 $\varepsilon^{48/44}\text{Ca}$ 过量 (碳质球粒陨石), 由于太阳具有非常负的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值, 因此太阳也很可能具有 ${}^{48/44}\text{Ca}$ 异常。Schiller 等 (2015) 利用 MC-ICP-MS 同时, 在未分异陨石全岩 (L3 普通球粒陨石、CI 碳质球粒陨石)、分异陨石全岩 (橄辉无球粒陨石、钙长辉长无球粒陨石、钛辉无球粒陨石、辉橄无球粒陨石) 中检测到 ${}^{43}\text{Ca}$ 、 ${}^{46}\text{Ca}$ 、 ${}^{48}\text{Ca}$ 核合成异常。由

于这 3 个同位素具有不同的核合成来源, 因此观测到的核合成异常是由对热不稳定的同位素异常载体发生升华遭到破坏引起的。如果产生核合成异常热事件的温度达到 Ca 的蒸发温度, Ca 同位素也会发生质量相关分馏, $\epsilon^{48/44}\text{Ca}$ 与 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 应该存在相关性。但由于目前数据非常有限, $\epsilon^{48/44}\text{Ca}$ 与 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 之间的相关性还有待进一步的研究 (Birmingham *et al.* 2018)。另外, 通过对原始球粒陨石进行分步酸溶, 可以从各步酸滤液和残留物中的同位素特征识别出原始球粒陨石同位素异常载体的性质和数量 (Dauphas *et al.*, 2002; Hidaka *et al.*, 2003; Moynier *et al.*, 2010; Hidaka and Yoneda, 2011)。Schiller 等 (2015) 对 CI 球粒陨石 Ivuna 的逐步酸溶实验表明观测到的核合成异常现象不能用单一类型的 Ia 型或 II 型超新星的喷射来解释, 需要至少 3 个超新星来源的输入。

同位素核合成异常可指示星体之间的成因联系。地球、顽火辉石球粒陨石及顽火辉石无球粒陨石具有相同的 $\epsilon^{48/44}\text{Ca}$ 同位素组成, 就为这 3 类陨石形成于相同同位素储库的观点提供支持 (Dauphas *et al.* 2014)。同时, 由于同位素异常不易受到后期作用的影响, 因此同位素异常也是示踪天体物质来源的重要手段。Dauphas 等 (2014) 结合 ^{17}O 、 ^{48}Ca 、 ^{50}Ti 、 ^{62}Ni 和 ^{92}Mo 同位素核合成异常, 计算模拟得出地球由 91% 顽火辉石球粒陨石、7% 普通球粒陨石和 2% 碳质球粒陨石混合而成, 而非简单地由顽火辉石球粒陨石组成)。Schiller 等 (2018) 研究了普通球粒陨石、碳质球粒陨石、橄辉无球粒陨石、钛辉无球粒陨石、灶神星陨石、火星陨石全岩以及球粒 (来自普通球粒陨石和碳质球粒陨石) 的 Ca 同位素核合成异常组成, 发现核合成异常 $^{48}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 比率 $\mu^{48}\text{Ca}$ (μ : 经过质量相关分馏校正后, 样品的同位素值与标样的同位素值的相对偏差的 10^6 倍, 是 ϵ 值大小的 100 倍) 和陨石母体质量具有正相关关系。结合作者建立的行星吸积模型, 认为在太阳系最开始形成的 1 Ma 内, 星云盘内部起始物质的 $\mu^{48}\text{Ca}$ 值类似于当前橄辉无球粒陨石中观测到的 $\mu^{48}\text{Ca}$, 随后, 源于外太阳系的碳质球粒陨石逐步与星云盘内部起始物质发生混合, 太阳系内 $\mu^{48}\text{Ca}$ 发生连续演化。当今在各个星体观测到的 $\mu^{48}\text{Ca}$ 值主要取决于各个星体吸积持续的时间, 即星云盘内部起始物质 (类似橄辉无球粒陨石) 与碳质球粒陨石发生了多少比例的混合。另外, Schiller 等 (2018) 的模型也较好地与 ^{50}Ti 、 ^{54}Cr 、 ^{62}Ni 和 ^{145}Nd 等的核合成异常观测结果



图中误差线为 2SD, 所有数据以 SRM 915a 为标准物质, 黑色竖线及五边星状图标代表硅酸盐地球的 $\epsilon^{48}\text{Ca}$ 值。CV、CO、CI 属于碳质球粒陨石; H、L、LL 属于普通球粒陨石; EH、EL 属于顽火辉石球粒陨石; SNC-火星陨石、Ureilite-橄辉无球粒陨石、Angrite-钛辉无球粒陨石、Aubrite-顽火辉石无球粒陨石、HED-灶神星陨石。相关数据来自: 文献 Chen 等 (2011); Dauphas 等 (2014)

图 1 各类陨石 Ca 同位素核合成异常 $\epsilon^{48/44}\text{Ca}$ 组成

Fig.1 Reported $\epsilon^{48/44}\text{Ca}$ compositions of various bulk meteorites

吻合, 同时可以很好地解释地球和月球同位素的相似性。

2.2 陨石钙同位素质量相关分馏

Ca 同位素质量相关分馏的早期研究集中在太阳系早期的高温凝聚-蒸发过程 (Russell *et al.*, 1978; Niederer and Papanastassiou, 1984)。CAIs 和球粒作为太阳系最早期星云凝聚的产物 (Amelin *et al.* 2002; Amelin and Ireland, 2013), 形成过程中遭受的凝聚-蒸发作用会引起 Ca 同位素的分馏 (Niederer and Papanastassiou, 1984; Simon and Depaolo, 2010; Huang *et al.* 2012; Zhang *et al.* 2014; Simon *et al.* 2017)。另外, 球粒陨石的其他组分, 比如基质、

蠕虫状橄榄石集合体(AOA)及暗色包裹体(DI)等,可能携带来自不同星云演化阶段或空间区域的信息。研究这些物质的Ca同位素组成可以为太阳系早期物质的Ca同位素分馏机理提供重要的信息(Krot *et al.*, 2000; Aléon *et al.*, 2002; Ruzicka *et al.*, 2012)。

根据陨石母体是否经历过熔融分异,可将陨石分为未分异陨石和分异陨石(Jarosewich, 1990)。未分异陨石只经历过早期太阳星云过程的改造,没有受到后期熔融过程的影响,包含普通球粒陨石、顽火辉石球粒陨石、碳质球粒陨石和R型球粒陨石。由于球粒陨石通常被用来作为全地球平均组成的参考物质(McDonough and Sun, 1995; Javoy *et al.*, 2010; Simon and Depaolo, 2010; Teng *et al.*, 2010; Valdes *et al.*, 2014; Krot *et al.*, 2014; Huang and Jacobsen, 2017),因此球粒陨石的Ca同位素组成对于限定地球和其他星体的物质组成具有重要意义。分异陨石包含原始无球粒陨石、无球粒陨石(火星陨石、月球陨石、灶神星陨石等)、石铁陨石和铁陨石(Krot *et al.*, 2014)。相对于未分异陨石,绝大多数分异陨石经历了分异过程。除地球外,其他星体如火星、灶神星及月球等的地质活动在演化早期就停止了,因此来自这些分异星体的陨石是星子早期演化过程的“化石”。尽管它们与现代的地球存在较大差异,但对于认识地球早期演化具有借鉴意义。总之,球粒陨石Ca同位素组成可以为地球的基本成分提出制约,分异陨石的Ca同位素组成成为地球的早期形成和演化提供了思路和理论检验。

2.2.1 CAIs及球粒陨石其他组分钙同位素质量相关分馏 CAIs是太阳系最早期形成的物质,从气相的太阳星云凝聚而来(Yoneda and Grossman, 1995)。蒸发和凝聚过程会引起CAIs及其内部的矿物发生数个‰/amu(atomic mass unit: 原子质量单位)质量相关的Ca同位素分馏(Huang *et al.*, 2012; Schiller *et al.*, 2015)。

Niederer等(1984)通过对CAIs进行Ca同位素的测试,发现相对于硅酸盐地球(BSE)的Ca同位素组成,CAIs的Ca同位素组成可同时出现偏轻和偏重的情况。通常情况下,CAIs的Ca同位素组成比地球物质的偏轻。后续的研究认为,具有轻Ca同位素特征的CAIs是由于太阳星云在非平衡条件下发生凝聚作用造成的(Simon and Depolo, 2010),具有重Ca同位素特征的CAIs是由于蒸发作用造成轻Ca同位素的损失,残余物质相应地富集重Ca同位素,产生具有重Ca同位素特征的CAIs(Zhang *et*

al., 2014; kööp *et al.*, 2017)。为了更好地理解Ca在蒸发过程中遵循的分馏规律,Zhang等(2014)进行了在真空条件下钙钛矿蒸发过程中Ca同位素行为变化的研究,该研究结果表明实验样品的分馏行为遵循瑞利分馏定律,而非常用的指数分馏定律,但对陨石样品CAIs的Ca同位素测试结果显示质量相关的Ca同位素分馏遵循指数定律(Huang *et al.*, 2012; Schiller *et al.*, 2015)。由于目前实验数据非常有限,Ca同位素的质量相关分馏遵循指数分馏定律还是瑞利分馏定律还没有定论。相对于蒸发过程,CAIs的凝聚过程更为复杂。为了研究CAIs是由均匀的太阳气体原生凝聚还是由各种早期储库物质混合而成,Simon等(2017)对2块CV3球粒陨石中的6个CAIs进行了Ca同位素和Ti同位素的联合测试,并结合同位素分馏凝聚模型来探究这一问题,他们发现绝大多数的CAIs或者它们的前体物质记录了复杂的多阶段及多来源的凝聚历史。

由于稀土元素(REEs)的挥发性分馏和Ca同位素分馏发生在相同的温度区间(Boynton, 1975; Davis and Grossman, 1979; MacPherson and Davis, 1994),并且REEs倾向于进入黄长石、钙钛矿和黑铝钙石等含钙矿物(Beckett *et al.*, 2006),前人推测Ca同位素在蒸发和冷凝过程中的分馏行为和REE丰度模式具有相关性(Niederer and Papanastassiou, 1984; Simon and DePaolo, 2010)。Huang等(2012)通过研究Allende球粒陨石中6个CAIs的REEs和Ca同位素组成验证了上面的推断。他们的研究表明,CAIs的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与REE分配模式相关。其中,Group II稀土模式(CI球粒陨石标准化后,该稀土模式亏损除Tm和Yb以外更难熔的重稀土元素,且具有Tm正异常的)CAIs的Ca同位素组成(-5.60‰~-1.71‰)比Group I稀土模式(CI球粒陨石标准化后,该稀土模式为平坦型)的CAIs的Ca同位素组成(-1.13‰~0.35‰)偏轻。CAIs的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与Tm/Er和Nd/Er值分别存在负相关关系,产生这一相关性的可能过程是高温加热事件使一部分星云完全蒸发汽化,留下一小部分超难熔的残余物,它们具有高的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$,低的(Tm/Er)_{CI}和(Nd/Er)_{CI}值,而共存的气相具有低的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 和Group II稀土配分模式。如果CAIs从气相星云凝聚而来,具有Group II稀土配分模式及轻的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 组成,如果它们从气相和超难熔的残余物凝聚形成,则具有平坦的REE模式(Group I稀土配分模式)和球粒陨石的Ca同位素组成。通过定量模拟,原始球粒陨石

储库发生高达 3% 的超难熔凝聚物分离形成的气相储库可以解释 CAIs 中观测到的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与稀土元素之间的相关性。

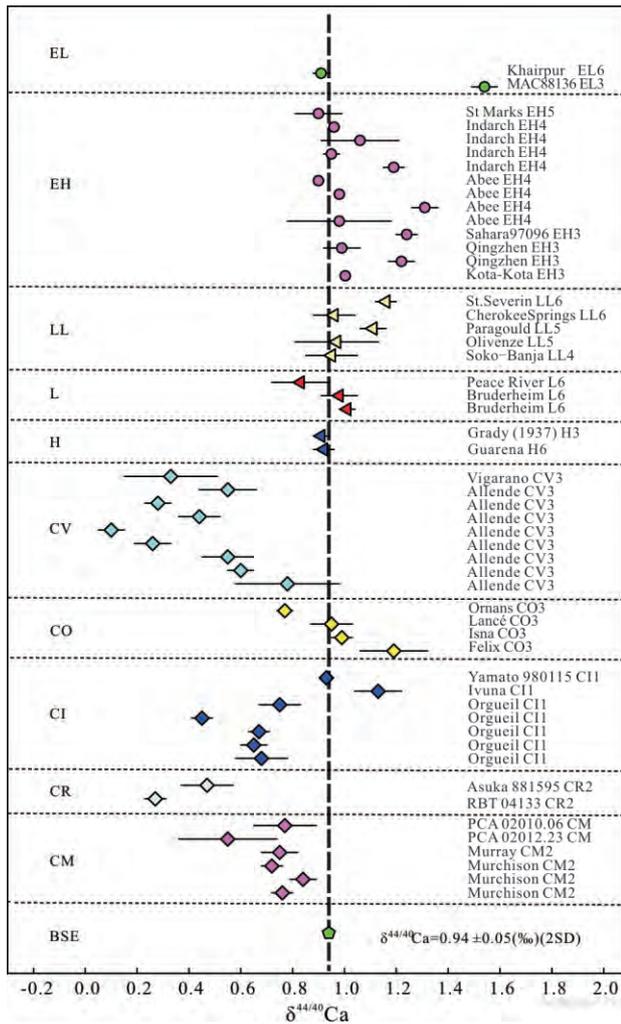
为了进一步探究 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 和 REEs 之间的这种相关性是否存在于陨石其它组分中, Birmingham 等 (2018) 对 5 个其他 AOA 的、3 个 CAIs 和 5 个球粒的 REEs 和 Ca 同位素进行了分析。对 CAIs 的观测结果与 Huang 等 (2012) 一致: 与硅酸盐地球相比, 3 个 CAIs 具有偏轻的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 组成 ($-5.32\text{‰} \sim -0.51\text{‰}$), CAI 5 具有异常的 Group II 稀土模式。球粒具有比硅酸盐地球偏轻或偏重的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 组成。其中, 球粒 C2 因为热事件引起 Ce、Eu、Yb 亏损, 而其 Ca 同位素没有发生显著的分馏 ($\delta^{44/40}\text{Ca} = 1.59\text{‰} \pm 0.12\text{‰}$, 2SD), 表明让 Ce、Eu、Yb 发生丢失的热事件没有达到足够高的温度使 Ca 同位素发生分馏。其他球粒显示平坦的 Group I 稀土配分模式, $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 变化范围是 $0.53\text{‰} \sim 1.29\text{‰}$, 指示这些球粒的形成过程与具有 Group I 稀土配分模式的 CAIs 类似, 也是从气相和超难熔残余物凝聚形成, 其 Ca 同位素波动的原因是气态凝聚相和超难熔残余物具有变化的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$, 它们在凝聚形成球粒的过程中存在轻微的不等比例分配。5 个 AOA 中, 仅有 AOA 1 出现了异常的 Group II 稀土模式和轻 Ca 同位素组成 ($\delta^{44/40}\text{Ca} = -0.95\text{‰} \pm 0.12\text{‰}$, 2SD); 其余 AOA 各自的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值 ($0.37\text{‰} \sim 0.72\text{‰}$) 与 $(\text{Tm}/\text{Er})_{\text{CI}}$ 和 $(\text{Nd}/\text{Er})_{\text{CI}}$ 没有相关性, 暗示 AOA 的稀土化学特征和同位素是相互独立存在的, 也有可能是在星云或者母体变质过程中, 非平衡凝聚导致了一些 AOA 中 REEs 和 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 的解耦。

除了利用 Ca 同位素来研究太阳系早期物质 CAIs 及球粒陨石其他组分 (球粒、AOA 等) 的形成历史外, 这些物质的 Ca 同位素组成还可以为行星形成模型提供重要信息。Johansen 等 (2015) 提出了球粒增生行星动力学模型, 即行星胚胎形成于球粒富集区域, 组建行星的行星胚胎通过球粒的增生作用形成。由于 Ca 同位素在行星增生过程中不发生分馏, 而在球粒、基质和 CAIs 中可能分馏, 因此球粒的 Ca 同位素可以用来检测球粒吸积模型 (Simon and DePaolo, 2010; Amsellem *et al.*, 2017)。Amsellem 等 (2017) 测试了 Allende 陨石中 7 个球粒的 Ca 同位素组成, 结果发现球粒的 Ca 同位素组成 ($\delta^{44/40}\text{Ca} = 1.00\text{‰} \sim 1.21\text{‰}$) 与地球、火星的 Ca 同位素组成相似, 该观测结果支持球粒增生动力学模型 (Johansen *et al.*, 2015; Amsellem *et al.*, 2017)。值得注意的是, Birmingham 等 (2018) 同样测试了

Allende 陨石中 5 个球粒的 Ca 同位素组成, 其 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 分布范围较大, 为 $0.53\text{‰} \sim 1.59\text{‰}$ 。另外, 由于 Amsellem 等 (2017) 只研究了 CV 球粒陨石中的球粒, 对于不同类型球粒陨石中的球粒, 它们的化学成分及同位素组成可能不同, 为了更准确地验证这一模型的适用性, 需对其他不同类型球粒陨石中的不同类型球粒和基质的同位素组成进行研究。

2.2.2 未分异陨石全岩 Ca 同位素质量相关分馏
陨石全岩 Ca 同位素的研究始于 20 世纪六七十年代。早期由于分析测试精度的限制 (误差为 0.5‰), 没有发现月球样品、陨石和地球样品之间 Ca 同位素的差异 (Russell *et al.*, 1978)。随着测试技术的进步 (当前测试精度为 $0.1\text{‰} \sim 0.15\text{‰}$) (Zhu *et al.*, 2016; Feng *et al.*, 2017; He *et al.*, 2017; Simon *et al.*, 2017), 目前已观测出不同类型球粒陨石 Ca 同位素的差异 (图 2)。

Simon 和 DePaolo (2010) 的研究表明, $\delta^{44/40}\text{Ca}$ (顽火辉石球粒陨石) $> \delta^{44/40}\text{Ca}$ (硅酸盐地球) $> \delta^{44/40}\text{Ca}$ (碳质球粒陨石), 普通球粒陨石的 Ca 同位素组成与地球样品、月球陨石、火星陨石及其他分异陨石的 Ca 同位素组成在误差范围内一致。鉴于此, 认为普通球粒陨石可以代表类地行星初始组建物质, 顽火辉石球粒陨石和碳质球粒陨石不是地球原始组成物质。Valdes 等 (2014) 利用 MC-ICP-MS 测试了一系列的陨石样品, 发现顽火辉石球粒陨石 Ca 同位素与 Simon 和 DePaolo (2010) 的测试结果不同, 其结果显示顽火辉石球粒陨石、普通球粒陨石和 CO 碳质球粒陨石的 Ca 同位素与地球样品、月球陨石、顽火辉石无球粒陨石 Ca 同位素组成一致。他们认为顽火辉石球粒陨石 Ca 同位素与前人测试结果不一致的原因在于顽火辉石球粒陨石中主要含钙矿物 (陨硫钙石) 的不均匀分布, 顽火辉石球粒陨石可以作为地球的初始组建物质。Simon 和 DePaolo (2010) 和 Valdes 等 (2014) 均发现碳质球粒陨石中的 CI、CV、CM 和 CR 化学群 Ca 同位素组成较硅酸盐地球 Ca 同位素组成偏轻, 因此这 4 类陨石不能作为地球的初始组建物质。由于不同化学群的碳质球粒陨石中, 其 CAIs 丰度和 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 没有相关性, 因此 CAIs 不能直接解释不同碳质球粒陨石化学群 Ca 同位素组成的变化。Huang 和 Jacobsen (2017) 在前人的基础上进一步系统研究了碳质球粒陨石、普通球粒陨石和顽火辉石球粒陨石的 Ca 同位素组成, 发现各类球粒陨石的 Ca 同位素特征基本与 Valdes 等 (2014) 一致, 其中 Allende 陨石的



图中陨石 Ca 同位素组成显示的误差线为 2SE,所有数据以 SRM 915a 为标准物质,黑色竖线及五边星状图标代表硅酸盐地球 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 的最新估计值。CV、CO、CI、CR、CM 属于碳质球粒陨石, H、L、LL 属于普通球粒陨石, EH、EL 属于顽火辉石球粒陨石。硅酸盐地球及陨石 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 相关数据来自: Russell 等(1978); Lee 等(1979); Kang 等(2017); Simon 和 DePaolo(2010); Valdes 等(2014); Schiller 等(2015); Amsellem 等(2017); Huang 和 Jacobsen(2017); Simon 等(2017); Bermingham 等(2018)

图2 球粒陨石 Ca 同位素组成

Fig.2 Reported $\delta^{44/40}\text{Ca}$ compositions of chondrites

$\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值为 $0.28\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ (2SE),比 Simon 和 DePaolo(2010) 及 Valdes 等(2014) 测试的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值都低(分别为 $0.54\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$, 2SE; $0.55\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$, 2SE),认为主要是由于 Allende 中 CAIs 不均匀分布造成的。另外, Huang 和 Jacobsen(2017) 还观测到球粒陨石的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 和 Ca/Mg 值具有负相关关系。碳质球粒陨石具有高 Ca/Mg 和低 $\delta^{44/40}\text{Ca}$, 顽火辉石球粒陨石具有低 Ca/Mg 和高 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 。球粒陨石 Ca 同位素组成和化学成分之间的相关性可能反映了不同端元物质同位素贡献的变化。研

究认为所有的 CAIs 尤其是具有 Group II 稀土元素模式的 CAIs 可能是一个高 Ca/Mg、低 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 端元。但值得注意的是,除了 CAIs,不同球粒陨石 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 的变化还需要有其他的成因解释。

2.2.3 分异陨石 Ca 同位素质量相关分馏 由于 Ca 元素在岩石质行星中是主量元素,且其同位素在高温岩浆过程中会发生分馏(分馏尺度 $> 1\text{‰}$) (Huang *et al.*, 2011; Kang *et al.*, 2016, 2017; Zhao *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2018) 因此,分异陨石的 Ca 同位素研究对于破译星体早期岩浆演化历史等科学问题可能发挥重要作用。到目前为止,前人仅对火星陨石的 Ca 同位素开展过系统的研究(Magna *et al.*, 2015) 其他分异陨石的 Ca 同位素研究非常有限。

Magna 等(2015) 通过研究一系列火星陨石的 Ca 同位素组成来限定硅酸盐火星(BSM: Bulk Silicate Mars) 的 Ca 同位素组成,结果为 $1.04\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$ (2SD),与当时估计的全硅酸盐地球 Ca 同位素($1.05\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$, 2SE) 一致(Huang *et al.*, 2010), 这表明内太阳系不同行星体的 Ca 同位素组成可能是均一的。其中 2 块纯橄榄岩质的火星陨石尽管在化学和矿物组成上具有显著的相似性,但它们的 Ca 同位素组成却存在 0.3‰ 的差异。通过对这 2 块陨石的岩相学研究, Magna 等(2015) 认为其 Ca 同位素组成的差异是由原生成因的碳酸盐引起的,这暗示火星表面有充足的 CO_2 以及持久的富 CaCO_3 流体的存在。辉玻无球粒陨石(Shergottites) 和辉橄无球粒陨石(Nakhlites) $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 的变化与 Sr/Nb 值不存在系统的变化,由于火星上不存在大范围的壳幔再循环及板块运动,因此 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值的变化不能用同位素偏轻的火星地表物质加入火星幔中解释。另外,不同类型火星陨石的 Ca 同位素组成也不能通过简单的部分熔融、分离结晶等模式来解释(样品 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与 La/Sm、Zr/Hf 无相关性),对火星陨石 Ca 同位素数据的认识依赖于未来岩浆过程中分馏机理研究工作的进展。

前人也开展了月球陨石和灶神星陨石 Ca 同位素研究工作,目前有限的的数据表明,它们的 Ca 同位素组成类似于地球和火星,指示行星尺度上 Ca 同位素组成的均一(Simon and Depaolo, 2010; Valdes *et al.*, 2014)。值得注意的是,分异陨石的母体经历了熔融分异过程,局部的样品可能不足以代表母体整体特征。就月球而言,月球岩浆洋通过结晶分异形成了月幔、KREEP 岩(富钾、稀土元素、磷的岩石) 以及斜长岩月壳,三者之间物质成分存在差异,

表明它们之间可能存在 Ca 同位素组成的差别,这已经在前人的研究中得到证实(Valdes *et al.*, 2014)。因而构建月球整体 Ca 同位素组成,需要明确月幔、月球斜长岩、KREEP 岩的 Ca 同位素组成,也需要理解月球岩浆洋结晶过程中月幔、月球斜长岩、KREEP 岩之间的 Ca 同位素分馏机制。用月球玄武岩的平均 Ca 同位素组成代表月幔,继而代表月球整体 Ca 同位素组成,是存在巧合的可能,但整体上是非常值得推敲的。因此月球整体及灶神星陨石 Ca 同位素组成还需要进行详细深入的研究。

3 结语与展望

目前陨石 Ca 同位素研究已成为探索早期太阳星云演化、地月系统形成、探讨地球初始组建物质等问题的强有力的工具。虽然前人已取得了丰硕的研究成果,但仍有很多重要的问题需要解决:

(1) 在高温地质过程中,由于同位素分馏的尺度非常小,有必要进行更高精度 Ca 同位素分析技术的研发及理论探索,以期可以检测出更细微程度的同位素分馏。此外,由于地外样品非常珍贵,有必要设计专门针对地外样品的化学流程,比如建立一次同时分离多个同位素体系的化学方法。与此同时,进行微区原位 Ca 同位素分析技术的开发也很有必要。

(2) 从图 2 可以看出,不同类型球粒陨石 Ca 同位素组成存在一定的差异,但目前各类陨石 Ca 同位素组成差异的原因还没有完全确定。除了不同类型陨石本身携带的原始同位素信息存在差异外,陨石受到的后期过程(比如碳质球粒陨石在母体遭受的含水蚀变作用、陨石降落到地球遭受的风化作用)以及陨石样品自身可能存在不均一等因素均可导致同位素测试结果偏离陨石真实的同位素特征。下一步工作需要进一步确定影响陨石 Ca 同位素的各种因素,进而找到球粒陨石 Ca 同位素组成差异的原因。

(3) 确定陨石样品 Ca 同位素的质量相关分馏遵循何种分馏定律(指数分馏定律还是瑞利分馏定律)非常重要,它直接涉及到对 Ca 同位素核合成异常相关分馏校正。由于目前对于需要采用哪种分馏定律尚存在争议,因此需要更多的样品观测和理论工作进行证明。

(4) 需要对陨石 Ca 同位素核合成异常载体进行更多地鉴别及分离,来了解它们的形成机制;同时,将分异陨石 Ca 同位素应用到行星科学中,仍需

要对 Ca 同位素在岩浆过程中的分馏机制和分馏尺度方面进一步深入研究。

致谢: 感谢何永胜研究员、李金祥副研究员提出宝贵的意见;刘佳、康晋霆、赵书高对论文提出了修改意见,在此一并致谢!

参考文献 (References):

- Aléon J, Krot A N, McKeegan K D. 2002. Calcium-aluminum-rich inclusions and amoeboid olivine aggregates from the CR carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 37(12): 1729-1755
- Amelin Y, Krot A N, Hutcheon I D, Ulyanov A A. 2002. Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminum-rich inclusions. *Science*, 297(5587): 1678-1683
- Amelin Y, Ireland T R. 2013. Dating the oldest rocks and minerals in the solar system. *Elements*, 9(1): 39-44
- Amsellem E, Moynier F, Pringle E A, Bouvier A, Chen H, 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
- Anders E, Grevesse N. 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1): 197-214
- Armytage R M G, Georg R B, Savage P S, Williams H M, Halliday A N. 2011. Silicon isotopes in meteorites and planetary core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(13): 3662-3676
- Beckett J R, Connolly H C, Ebel D S. 2006. Chemical processes in igneous calcium-aluminum-rich inclusions: A mostly CMAS view of melting and crystallization. In: Lauretta D S, McSween H Y Jr, eds. *Meteorites and the Early Solar System II*. Tucson: The University of Arizona Press
- Birmingham K R, Gussone N, Mezger K, Krause J. 2018. Origins of mass-dependent and mass-independent Ca isotope variations in meteoritic components and meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 226: 206-223
- Birk J L. 2004. An overview of isotopic anomalies in extraterrestrial materials and their nucleosynthetic heritage. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 25-64
- Boynton W V. 1975. Fractionation in the solar nebula: Condensation of yttrium and the rare earth elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(5): 569-584
- Burbidge E M, Burbidge G R, Fowler W A, Hoyle F. 1957. Synthesis of the elements in stars. *Review of Modern Physics*, 29(4): 547-650
- Burkhardt C, Kleine T, Oberli F, Pack A, Bourdon B, Wieler R. 2011. Molybdenum isotope anomalies in meteorites: Constraints on solar nebula evolution and origin of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 312(3-4): 390-400
- Busso M, Gallino R, Wasserburg G J. 2003. Short-lived nuclei in the early solar system: A low mass stellar source? *Publications of the Astronomical Society of Australia*, 20(4): 356-370
- Chen H W, Lee T, Lee D C, Shen J J S, Chen J C. 2011. ⁴⁸Ca heterogeneity in differentiated meteorites. *The Astrophysical Journal Letters*, 743(1): L23

- Chen H W, Lee T, Lee D C, Chen J C. 2015. Correlation of ^{48}Ca , ^{50}Ti , and ^{138}La heterogeneity in the allende refractory inclusions. *The Astrophysical Journal Letters*, 806(1): L21
- Dauphas N, Marty B, Reisberg L. 2002. Molybdenum nucleosynthetic dichotomy revealed in primitive meteorites. *The Astrophysical Journal Letters*, 569(2): L139-L142
- Dauphas N, Remusat L, Chen J H, Roskosz M, Papanastassiou D A, Stodolna J, Guan Y, Ma C, Eiler J M. 2010. Neutron-rich chromium isotope anomalies in supernova nanoparticles. *The Astrophysical Journal*, 720(2): 1577-1591
- Dauphas N, Chaussidon M. 2011. A perspective from extinct radionuclides on a young stellar object: The sun and its accretion disk. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39: 351-386
- Dauphas N, Chen J H, Zhang J J, Papanastassiou D A, Davis A M, Travaglio C. 2014. Calcium-48 isotopic anomalies in bulk chondrites and achondrites: Evidence for a uniform isotopic reservoir in the inner protoplanetary disk. *Earth and Planetary Science Letters*, 407: 96-108
- Dauphas N. 2017. The isotopic nature of the Earth's accreting material through time. *Nature*, 541(7638): 521-524
- Davis A M, Grossman L. 1979. Condensation and fractionation of rare earths in the solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(10): 1611-1632
- Davis A M, Richter F M. 2014. Condensation and evaporation of solar system materials. In: Holland H D, Turekian K K (eds.) *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier: Oxford
- Davis A M, McKeegan K D. 2014. Short-lived radionuclides and early solar system chronology. In: Holland H D, Turekian K K (eds.) *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier: Oxford
- DePaolo D J. 2004. Calcium isotopic variations produced by biological, kinetic, radiogenic and nucleosynthetic processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1): 255-288
- Eisenhauer A, Nägler T F, Stille P, Kramers J, Gussone N, Bock B, Fietzke J, Hippler 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
- Farkaš J, Déjeant A, Novák M, Jacobsen S B. 2011. Calcium isotope constraints on the uptake and sources of Ca^{2+} in a base-poor forest: A new concept of combining stable ($\delta^{44/42}\text{Ca}$) and radiogenic (ε_{Ca}) signals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22): 7031-7046
- Feng C Q, Qin T, Huang S C, Wu Z Q, Huang F. 2014. First-principles investigations of equilibrium calcium isotope fractionation between clinopyroxene and Ca-doped orthopyroxene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 143: 132-142
- Feng L P, Zhou L, Yang L, DePaolo D J, Tong S Y, Liu Y S, Owens T L, Gao S. 2017. Calcium isotopic compositions of sixteen USGS reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(1): 93-106
- Grossman L. 1972. Condensation in the primitive solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(5): 597-619
- He Y S, Wang Y, Zhu C W, Huang S C, Li S G. 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. 2008. The calcium isotope composition ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) of NIST SRM 915b and NIST SRM 1486. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32(3): 311-315
- Hidaka H, Ohta Y, Yoneda S. 2003. Nucleosynthetic components of the early solar system inferred from Ba isotopic compositions in carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 214(3-4): 455-466
- Hidaka H, Yoneda S. 2011. Diverse nucleosynthetic components in barium isotopes of carbonaceous chondrites: Incomplete mixing of s- and r-process isotopes and extinct ^{135}Cs in the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(13): 3687-3697
- Huang S C, Farkaš J, Jacobsen S B. 2010. Calcium isotopic fractionation between clinopyroxene and orthopyroxene from mantle peridotites. *Earth and Planetary Science Letters*, 292(3-4): 337-344
- Huang S C, 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(17): 4987-4997
- Huang S C, Farkaš J, Yu G, Petaev M I, Jacobsen S B. 2012. Calcium isotopic ratios and rare earth element abundances in refractory inclusions from the Allende CV3 chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 252-265
- Huang S C, Jacobsen S B. 2017. Calcium isotopic compositions of chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 201: 364-376
- Ireland T R, Zinner E K, Fahey A J, Esat T M. 1992. Evidence for distillation in the formation of HAL and related hibonite inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(6): 2503-2520
- Jadhav M, Pignatari M, Herwig F, Zinner E, Gallino R, Huss G R. 2013. Relics of ancient post-AGB stars in a primitive meteorite. *The Astrophysical Journal Letters*, 777(2): L27
- Jarosewich E. 1990. Chemical analyses of meteorites: A compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics*, 25(4): 323-337
- Javoy M, Kaminski E, Guyot F, Andrault D, Sanloup C, Moreira M, Labrosse S, Jambon A, Agrinier P, Davaille A, Jaupart C. 2010. The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters*, 293(3-4): 259-268
- Johansen A, Low M M M, Lacerda P, Bizzarro M. 2015. Growth of asteroids, planetary embryos, and Kuiper belt objects by chondrule accretion. *Science Advances*, 1(3): e1500109
- Jungek M H A, Shimamura T, Lugmair G W. 1984. Ca isotope variations in Allende. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12): 2651-2658
- Kang J T, Zhu H L, Liu Y F, Liu F, Wu F, Hao Y T, Zhi X C, Zhang Z F, Huang F. 2016. Calcium isotopic composition of mantle xenoliths and minerals from Eastern China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 174: 335-344
- Kang J T, Ionov D A, Liu F, Zhang C L, Golovin A V, Qin L P, Zhang Z F, Huang F. 2017. Calcium isotopic fractionation in mantle peri-

- dotites by melting and metasomatism and Ca isotope composition of the Bulk Silicate Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 474: 128–137
- Kööp L, Nakashima D, Heck P R, Kita N T, Tenner T J, Krot A N, Nagashima K, Park C, Davis A M. 2017. A multielement isotopic study of refractory FUN and F CAIs: Mass-dependent and mass-independent isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 221: 296–317
- Krot A N, Petaev M I, Meibom A, Keil K. 2000. In situ growth of Ca-rich rims around Allende dark inclusions. *Geochemistry International*, 38(S3): 351–368
- Krot A N, Keil K, Scott E R D, Goodrich C A, Weisberg M K. 2014. Classification of meteorites and their genetic relationships. In: Holland H D, Turekian K K (eds.) *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier: Oxford
- Lee T, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. 1978. Calcium isotopic anomalies in the Allende meteorite. *The Astrophysical Journal*, 220: L21–L25
- Lee T, Russell W A, Wasserburg G J. 1979. Calcium isotopic anomalies and the lack of aluminum-26 in an unusual Allende inclusion. *Astrophysical Journal*, 228: 93–98
- 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. 2017. Marine carbonate component in the mantle beneath the southeastern Tibetan Plateau: Evidence from magnesium and calcium isotopes. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(12): 9729–9744
- Lodders K. 2003. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal*, 591(2): 1220–1247
- MacPherson G J, Davis A M. 1994. Refractory inclusions in the prototypical CM chondrite, Mighei. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(24): 5599–5625
- Magna T, Gussone N, Mezger K. 2015. The calcium isotope systematics of Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 430: 86–94
- Marshall B D, DePaolo D J. 1982. Precise age determinations and petrogenetic studies using the K – Ca method. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(12): 2537–2545
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253
- Meyer B S, Krishnan T D, Clayton D D. 1996. ^{48}Ca production in matter expanding from high temperature and density. *The Astrophysical Journal*, 462(2): 825–838
- Moynier F, Simon J I, Podosek F A, Meyer B S, Brannon J, DePaolo D J. 2010. Ca Isotope Effects in Orgueil Leachates and the Implications for the Carrier Phases of ^{54}Cr Anomalies. *The Astrophysical Journal Letters*, 718(1): L7–L13
- Naumenko-Dèzes M O, Bouman C, Nägler T F, Mezger K, Villa I M. 2015. TIMS measurements of full range of natural Ca isotopes with internally consistent fractionation correction. *International Journal of Mass Spectrometry*, 387: 60–68
- Niederer F R, Papanastassiou D A. 1984. Ca isotopes in refractory inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(6): 1279–1293
- Nittler L R, Amari S, Zinner E, Woosley S E, Lewis R S. 1996. Extinct ^{44}Ti in presolar graphite and SiC: Proof of a supernova origin. *The Astrophysical Journal*, 462(1): L31–L34
- Palme H, O'Neill H S C. 2014. Cosmochemical estimates of mantle composition. In: Holland H D, Turekian K K (eds.) *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier: Oxford
- Palme H, O'Neill H S C. 2014. Cosmochemical estimates of mantle composition. *Treatise on Geochemistry*, 3: 1–39.
- Qin L P, Nittler L R, Alexander C M O D, Wang J, Stadermann F J, Carlson R W. 2011. Extreme ^{54}Cr -rich Nano-oxides in the CI chondrite Orgueil—Implication for a late supernova injection into the solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2): 629–644
- Qin L P, Dauphas N, Horan M F, Leya I, Carlson R W. 2015. Correlated cosmogenic W and Os isotopic variations in Carbo and implications for Hf – W chronology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 153: 91–104
- Qin L P, Carlson R W. 2016. Nucleosynthetic isotope anomalies and their cosmochemical significance. *Geochemical Journal*, 50(1): 43–65
- Rauscher T, Heger A, Hoffman R D, Woosley S E. 2002. Nucleosynthesis in massive stars with improved nuclear and stellar physics. *The Astrophysical Journal*, 576(1): 323–348
- Russell W A, Papanastassiou D A, Tombrello T A. 1978. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(8): 1075–1090
- Ruzicka A, Floss C, Hutson M. 2012. Amoeboid olivine aggregates (AOAs) in the Efremovka, Leoville and Vigarano (CV3) chondrites: A record of condensate evolution in the solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 79: 79–105
- Schiller M, Paton C, Bizzarro M. 2015. Evidence for nucleosynthetic enrichment of the protosolar molecular cloud core by multiple supernova events. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 149: 88–102
- 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(7697): 507–510
- Schmitt A D, Bracke G, Stille P, Kiefel B. 2001. The calcium isotope composition of modern seawater determined by thermal ionisation mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 25(2–3): 267–275
- Simon J I, DePaolo D J, Moynier F. 2009. Calcium isotope composition of meteorites, Earth, and Mars. *The Astrophysical Journal*, 702(1): 707–715
- Simon J I, DePaolo D J. 2010. Stable calcium isotopic composition of meteorites and rocky planets. *Earth and Planetary Science Letters*, 289(3–4): 457–466
- Simon J I, Jordan M K, Tappa M J, Schauble E A, Kohl I E, Young E D. 2017. Calcium and titanium isotope fractionation in refractory inclusions: Tracers of condensation and inheritance in the early solar protoplanetary disk. *Earth and Planetary Science Letters*, 472: 277–288
- Sossi P A, Moynier F, Chaussidon M, Villeneuve J, Kato C, Gounelle M. 2017. Early Solar System irradiation quantified by linked vanadium and beryllium isotope variations in meteorites. *Nature Astronomy*, 1(4): 0055
- Teng F Z, Li W Y, Ke S, Marty B, Dauphas N, Huang S C, Wu F Y, Pourmand A. 2010. Magnesium isotopic composition of the Earth and

- chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (14): 4150-4166
- Travaglio C, Gallino R, Amari S, Zinner E, Woosley S, Lewis R S. 1999. Low-density graphite grains and mixing in type II supernovae. *The Astrophysical Journal*, 510(1): 325-354
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, 562-581
- 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
- Wallerstein G, Iben I Jr, Parker P, Boesgaard A M, Hale G M, Champagne A E, Barnes C A, Käppeler F, Smith V V, Hoffman R D, Timmes F X, Sneden C, Boyd R N, Meyer B S, Lambert D L. 1997. Synthesis of the elements in stars: Forty years of progress. *Reviews of Modern Physics*, 69(4): 995-1084
- Wanajo S, Janka H T, Müller B. 2013. Electron-capture supernovae as origin of ^{48}Ca . *The Astrophysical Journal Letters*, 767(2): L26
- Wang K, Moynier F, Dauphas N, Barrat J A, Craddock P, Sio C K. 2012. Iron isotope fractionation in planetary crusts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 89: 31-45
- Wasserburg G J, Trippella O, Busso M. 2015. Isotope anomalies in the Fe-group elements in meteorites and connections to nucleosynthesis in AGB stars. *The Astrophysical Journal*, 805(1): 7
- Weaver T A, Woosley S E. 1993. Nucleosynthesis in massive stars and the $^{12}\text{C}(\alpha, \gamma)^{16}\text{O}$ reaction rate. *Physics Reports*, 227(1-5): 65-96
- Yoneda S, Grossman L. 1995. Condensation of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ liquids from cosmic gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (16): 3413-3444
- Zhang J J, Dauphas N, Davis A M, Leya I, Fedkin A. 2012. The proto-Earth as a significant source of lunar material. *Nature Geoscience*, 5 (4): 251-255
- Zhang J J, Huang S C, Davis A M, Dauphas N, Hashimoto A, Jacobsen S B. 2014. Calcium and titanium isotopic fractionations during evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 365-380
- Zhao X M, Zhang Z F, Huang S C, Liu Y F, Li X, Zhang H F. 2017. Coupled extremely light Ca and Fe isotopes in peridotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 208: 368-380
- Zhu H L, Zhang Z F, Wang G Q, Liu Y F, Liu F, Li X, Sun W D. 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 H L, Liu F, Li X, Wang G Q, Zhang Z F, Sun W D. 2018. Calcium isotopic compositions of normal mid-ocean ridge basalts from the southern Juan de Fuca ridge. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123(2): 1303-1313
- Zhu X K, Guo Y, O'Nions R K, Young E D, Ash R D. 2001. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula. *Nature*, 412(6844): 311-313

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 张兴春)

• 亮点速读 •

哥伦比亚河玄武岩的快速喷发造成了中新世的适宜气候

作为地球历史上最大的火山事件,大陆溢流玄武岩的喷发能在短时间内释放大量的 CO_2 和 SO_2 , 因此被普遍认为可以引起全球气候变化。在中中新世气候适宜期,哥伦比亚河溢流玄武岩(CRBG)的喷发被认为与大气中 CO_2 的升高及全球变暖有着直接的联系。然而,由于CRBG的时空分布不是很明确,关于火山作用与气候变暖的关系仍是推测。

近来普林斯顿大学的学者使用 ID-TIMS 方法对火山灰岩层中的锆石进行了精确的 U-Pb 定年,结果发现,95%的

CRBG 都集中在 16.7~15.9 Ma 喷发,比之前估计的喷发速率要快两倍,这暗示在很短的时间内有更多的 CO_2 喷发到大气中。与此同时,海洋钻孔样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 的升高和 $\delta^{18}\text{O}$ 的降低也指示可能与 CRBG 的喷发有关。该工作最大的亮点在于通过高精度的定年手段,更好地限定了 CRBG 喷发的年龄,有助于我们理解为什么有些溢流玄武岩可以导致生物大灭绝,而为什么有些溢流玄武岩则不会,相反还有助于形成更加适宜的气候。

[这一成果发表在国际著名地学期刊《Science Advances》上: Jennifer Kasbohn & Blair Schoene. Rapid eruption of the Columbia River flood basalt and correlation with the mid-Miocene climate optimum. *Science Advances*, 2018, 4: eaat8223.]

(夏群科 编译)