

# 浙江新昌-嵊州新生代玄武岩的 Ca 同位素组成： 对华南新生代玄武岩源区成分的启示

于亚锋<sup>1,2</sup>, 任钟元<sup>1\*</sup>, 吴亚东<sup>1,2</sup>, 梅盛旺<sup>1,2</sup>, 钱生平<sup>1,2</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)

**摘要:** 本次工作首次报道了浙江中带新昌-嵊州新生代玄武岩的 Ca 同位素组成。新昌-嵊州新生代玄武岩具有相对均一的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值( $0.62 \pm 0.07$ )‰~( $0.71 \pm 0.05$ )‰, 平均值为( $0.68 \pm 0.07$ )‰, 这些值远低于硅酸盐地球(BSE)(( $0.94 \pm 0.05$ )‰)、正常型大洋中脊玄武岩(N-MORB)及绝大多数洋岛玄武岩(OIBs)的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值。新昌-嵊州玄武岩 Sr(Nd)同位素和全岩 Ce/Pb、Zr/Hf 与 Ca/Al 比值具有明显的负(正)相关关系, 而与  $\text{Ti}^*$  具有正(负)相关关系。这个现象意味着新昌-嵊州玄武岩起源于不均一的地幔源区, 其成分变化可以通过两个不同的岩浆混合形成。本次工作推测两个源区分别为碳酸盐化岩石圈地幔和类似于海南岛玄武岩地幔源区的地幔集中带(FOZO)组分。新昌-嵊州玄武岩异常低的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值可能继承自两个 Ca 同位素组成相似且具有较低  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值的岩浆。

**关键词:** 新生代玄武岩; Ca 同位素组成; 碳酸盐化岩石圈地幔; 似 FOZO 组分; 岩浆混合; 新昌-嵊州; 浙江省

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2020)05-0465-14

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2020.05.001

## Ca isotope composition of Cenozoic basalts from Xinchang-Shengzhou, Zhejiang Province: Implications for source compositions of the Cenozoic basalts in the South China

YU Ya-feng<sup>1,2</sup>, REN Zhong-yuan<sup>1\*</sup>, WU Ya-dong<sup>1,2</sup>, MEI Sheng-wang<sup>1,2</sup> and QIAN Sheng-ping<sup>1,2</sup>

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

**Abstract:** We report the first estimations of the Ca isotopic compositions of Cenozoic basalts from Xinchang-Shengzhou, Zhejiang Province. The  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  values ( $(0.62 \pm 0.07)$ – $(0.71 \pm 0.05)$ ‰) of these basalts, with averages of  $(0.68 \pm 0.07)$ ‰, are abnormal as they are much lower than those of bulk silicate earth ( $(0.94 \pm 0.05)$ ‰), normal mid-ocean ridge basalts, and ocean island basalts. The Sr (Nd) isotopic compositions of the Xinchang-Shengzhou basalts are negatively (positively) correlated with whole rock Ce/Pb, Zr/Hf, and Ca/Al ratios and are positively (negatively) correlated with  $\text{Ti}^*$  ( $\text{Ti}^* = 2 \times \text{Ti}_N/(\text{Eu}_N + \text{Gd}_N)$ , where N represents the primitive mantle normalized value). This observation suggests that the Xinchang-Shengzhou basalts are derived from heterogeneous mantle sources and that their compositional variations can be explained by the mixing of two types of parental magma with similar or lower  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  values. We infer that the two mantle sources are carbonated lithospheric mantle and focus zone-like mantle components similar to the mantle source of Hainan basalts. The abnormally low  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  values of the Xinchang-Shengzhou basalts may be an inheritance from two types of parental magma with similar and lower  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  values.

**Key words:** Cenozoic basalts; Ca isotopic composition; carbonated lithospheric mantle; focus zone-like component; magmatic mixing; Xinchang-Shengzhou region; Zhejiang Province

收稿日期(Received): 2019-03-11; 改回日期(Revised): 2019-04-03; 接受日期(Accepted): 2019-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(41672057); 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB18000000)

作者简介: 于亚锋(1990–), 男, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: fisher\_yafeng@163.com

\* 通讯作者(Corresponding author): REN Zhong-yuan, E-mail: zyren@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85292969

## 0 引言

Ca是地壳中丰度第五高的元素,其有6个稳定同位素( $^{40}\text{Ca}$ 、 $^{42}\text{Ca}$ 、 $^{43}\text{Ca}$ 、 $^{44}\text{Ca}$ 、 $^{46}\text{Ca}$ 和 $^{48}\text{Ca}$ )。除了H和He之外,Ca具有稳定同位素中最大的相对质量差( $\Delta m/m=20\%$ , $m$ 为质量数)<sup>[1-2]</sup>。岩石样品的Ca同位素的计算见式(1)。

$$\delta^{44/40}\text{Ca} = \left( \frac{(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{样品}}}{(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{NIST-SRM-915a}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

式(1)基于NIST 915a的相对值,组成具有较大的变化(硅酸盐样品的变化小于2‰,碳酸盐的变化小于4‰),使其成为一种有效的地球化学示踪剂,例如,可以利用Ca同位素研究行星、陨石的成因<sup>[3-6]</sup>和地幔Ca同位素的不均一性<sup>[7-10]</sup>。但是在利用玄武岩的Ca同位素示踪地幔源区不均一性时,首先要考虑若干个可能影响Ca同位素分馏的过程。低温蚀变作用(如化学风化)会对火山岩的Ca同位素造成显著分馏<sup>[11-14]</sup>。大陆玄武岩在喷发前要穿过较厚的岩石圈地幔和大陆壳,在此过程中上升的岩浆可能会受到地壳混染作用的影响,这可能导致镁铁质岩浆的Ca同位素发生分馏。前人研究认为,橄榄石和斜方辉石比单斜辉石更富集重Ca同位素,因此具有更高的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值<sup>[7,15]</sup>。但是橄榄石和斜方辉石的分离结晶对高CaO含量玄武岩样品的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值影响很小,这是因为橄榄石和斜方辉石具有较低的CaO含量。例如,Zhu *et al.*<sup>[16]</sup>模拟了橄榄石和斜方辉石分离结晶对正常型大洋中脊玄武岩(N-MORB, normal mid-ocean ridge basalt)中Ca同位素分馏的影响,结果表明,当岩浆经历50%橄榄石分离结晶时,残留岩浆的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值仅降低0.01‰,而岩浆经历50%斜方辉石的分离结晶时,残留岩浆的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值最多降低0.03‰,所以橄榄石和斜方辉石的分离结晶不会造成显著的Ca同位素分馏。玄武岩一般也会经历单斜辉石的分离结晶。Zhang *et al.*<sup>[17]</sup>分别用第一性原理计算和离子模型模拟了矿物-熔体之间的Ca同位素分馏因子,结果表明,在岩浆温度条件下(1200℃),单斜辉石和熔体之间Ca同位素分馏很小( $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{单斜辉石-熔体}}=0.04\pm 0.03$ ),说明单斜辉石的分离结晶对熔体的Ca同位素分馏影响较小。其他人认为,单斜辉石和斜长石的Ca同位素组成与寄主火山岩的Ca同位素组成相似,因此,这些矿物的分离结晶不会造成Ca同位素显著的分馏<sup>[7,18,19]</sup>。Huang *et al.*<sup>[20]</sup>利用

基于密度泛函理论的第一性原理计算提出了含钙矿物的平衡Ca同位素分馏系数,认为单斜辉石和斜长石的分离结晶不会造成明显的Ca同位素分馏。关于部分熔融对Ca同位素分馏的影响目前仍存在争议。由于单斜辉石相对于橄榄石和斜方辉石具有较低的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值<sup>[7,15]</sup>,并且熔融实验表明在部分熔融过程中单斜辉石首先熔融<sup>[21-22]</sup>,所以当地幔部分熔融时,轻Ca同位素倾向于进入熔体中,而重Ca同位素残留在源区中,导致Ca同位素分馏。例如,Kang *et al.*<sup>[8]</sup>发现中等熔融亏损橄榄岩的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值( $(1.07\pm 0.04)\%$ )要稍微高于未熔融亏损和未交代尖晶石和石榴子石橄榄岩的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值( $(0.94\pm 0.05)\%$ ),表明了轻Ca同位素进入了熔体中,而重Ca同位素残留在源区中,同时认为仅仅在较大的部分熔融程度(25%~30%)条件下才可能导致显著的Ca同位素分馏。但是Zhang *et al.*<sup>[17]</sup>利用矿物-熔体同位素分馏系数模拟了不同类型部分熔融过程中Ca同位素分馏效应,认为部分熔融对熔体的Ca同位素组成影响较小,而且熔体的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值不能与地幔的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值(0.94‰)区分开来,而部分熔融会对熔融残留体的Ca同位素组成造成较大的影响,但是不同类型的部分熔融可能造成不同程度的影响。此外,碳酸盐岩的Ca同位素组成范围较大,其Ca同位素组成相对于硅酸盐地球(BSE, bulk silicate earth)的Ca同位素组成有轻有重<sup>[2,23,24]</sup>,因此碳酸盐岩再循环进入地幔中可能会导致地幔源区具有较低的Ca同位素组成,由该源区熔融形成的玄武岩可能会继承该源区较轻的Ca同位素组成<sup>[2,7,8,10,19,25]</sup>。例如,Huang *et al.*<sup>[25]</sup>分析了夏威夷拉斑玄武岩的Ca同位素组成并且发现夏威夷拉斑玄武岩具有较低的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值。他们认为夏威夷拉斑玄武岩较低的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值是由于源区中加入了4%的古老碳酸盐岩造成。Liu *et al.*<sup>[19]</sup>研究了青藏高原东南部腾冲火山岩的Ca和Mg同位素组成并且认为,其地幔源区含有的5%~8%再循环碳酸盐岩是造成腾冲火山岩较低Ca和Mg同位素组成的原因。因此,本次工作在利用Ca同位素解决地质问题时,首先要考虑影响Ca同位素分馏的过程对火山岩Ca同位素组成的影响。

本次工作对浙江新昌-嵊州新生代玄武岩的Ca同位素研究发现,他们具有远低于BSE<sup>[8]</sup>( $(0.94\pm 0.05)\%$ )、N-MORB<sup>[16]</sup>和绝大多数洋岛玄武岩(OIBs, ocean island basalts)<sup>[6,12,18,21,26,27]</sup>的Ca同位素组成( $\delta^{44/40}\text{Ca}=0.62\%$ ~ $0.71\%$ ,平均值0.68%;图1)。那么

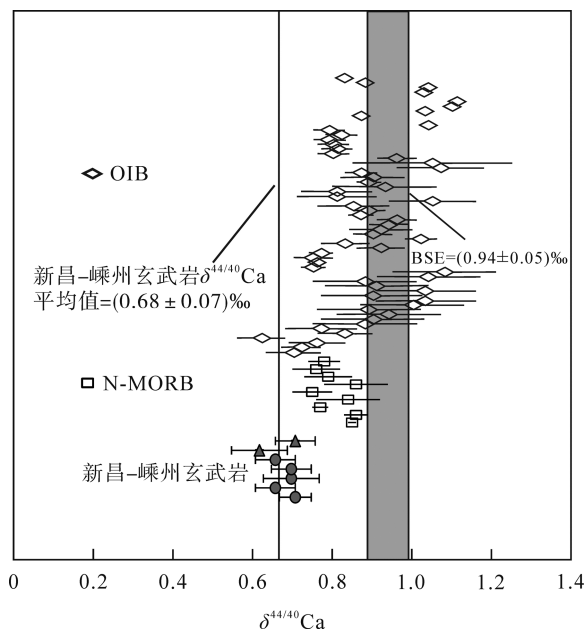


图 1 新昌-嵊州玄武岩的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值与 BSE、N-MORB 和 OIBs 的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值对比图, 数据分别引自文献 [8,6,12,16,18,21,26,27]

Fig.1 Comparison of  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  values of Xinchang-Shengzhou basalts with BSE, N-MORB, and OIBs, with data from references [8, 6, 12, 16, 18, 21, 26, 27]

是什么原因造成新昌-嵊州玄武岩异常低的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值呢? 本次工作拟利用新昌-嵊州的 Ca 同位素组成并结合全岩地球化学数据探讨导致新昌-嵊州玄武岩异常低  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值的过程。

## 1 地质背景及样品特征

从东北的黑龙江省到南部的海南岛和南中国海, 新生代玄武岩在中国东部广泛分布。这些玄武岩构成了中国东部的火山岩带。在华南地区, 新生代玄武岩受到了一系列 NE-SW 走向的断裂带控制, 玄武岩沿着断裂带零星分布, 根据地表火山岩地表露头 and 深断裂分布之间的关系<sup>1)</sup>, 从西到东可划分出 3 条 NE 向的火山带。浙江省新生代火山作用主要发生在 26.4~15.6 Ma (内带)和 10.5~2.5 Ma (中带)<sup>[28]</sup>, 本次研究区位于浙江省中带的的新昌和嵊州(图 2)。前人通过对浙闽地区 Sr-Nd-Pb 同位素的研究认为, 浙闽地区新生代玄武岩由亏损地幔(DMM)和富集地幔 II (EM II) 端元混合而成<sup>[28-31]</sup>。但是有关富集组分的来源存在争议。Zou *et al.*<sup>[30]</sup>根据 Sr-Nd-Pb 同位素特征, 认为中国东南新生代玄武岩来源于中度亏损软流圈地幔和 EM II 组分的混合, 并认为 EM II 组分与

1) 浙江省地质矿产局, 1989

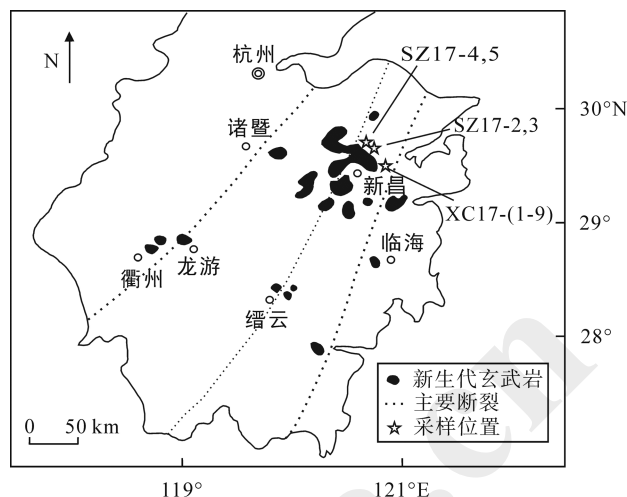


图 2 新昌-嵊州新生代玄武岩的分布及采样位置图 (底图引自文献[28])

Fig.2 Distribution of the Cenozoic basalts from the Xinchang-Shengzhou region (after reference [28]) and locations from where they were sampled

地壳拆离有关; Ho *et al.*<sup>[28]</sup>认为中国东南新生代玄武岩来源于含有剥离的次大陆岩石圈地幔的软流圈地幔, 软流圈提供了 DMM 组分, 而剥离的次大陆岩石圈地幔代表了 EM 组分; Li *et al.*<sup>[29]</sup>认为 EM II 特征与太平洋板块的消减作用有关, 在过渡带的滞留太平洋板块具有 EM 特征, 而亏损的软流圈具有 DMM 特征。新昌-嵊州玄武岩为灰黑色, 斑状结构, 致密块状构造, 在一些地区可以见到柱状节理。新昌-嵊州玄武岩的斑晶主要为橄榄石和单斜辉石, 未见斜长石斑晶, 基质主要由单斜辉石、斜长石、橄榄石和不透明矿物组成。

## 2 分析方法

### 2.1 全岩主元素、微量元素

先用切样机把新昌-嵊州玄武岩样品切成厚约 1 cm 的薄片, 然后用碎样机碎成几毫米的碎块, 在双目显微镜下挑选出新鲜的岩石碎块。再用盛有 Milli-Q 水的烧杯在超声波清洗槽中清洗 3 遍, 每次清洗 20 min。随后把清洗好的岩石碎块烘干后用玛瑙研钵磨成约 200 目(0.0750 mm)大小的粉末。全岩主元素分析在中山大学地球科学与工程学院广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室的高分辨率 X 荧光光谱分析仪(XRF)上进行, 所有主元素精度优于 5%。全岩微量元素分析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, 分析仪器为 PE Elan 600 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS), 绝大

多数微量元素的分析精度优于5%<sup>[32]</sup>。

## 2.2 Ca 同位素

挑选出来的新鲜玄武岩碎块先用 1 mol/L HCl 超声清洗, 然后用 Milli-Q 水超声清洗 30 min。用玛瑙研钵把清洗过的样品碎块研磨成约 200 目粉末 (0.0750 mm), 称取约 50 mg 样品粉末加入 7 mL 聚四氟乙烯材质的溶样杯中, 然后往溶样杯中加入体积比为 1:3 的浓 HNO<sub>3</sub> 和 HF, 最后把溶样杯置于温度为 120 °C 的加热盘上保温至少 5 d。把保温后的溶样杯置于温度为 100 °C 的加热板上蒸干, 然后反复往样品中加入 6 mol/L HCl 确保样品完全消解。取出含有 Ca (50 μg) 的样品溶液与一定数量的 <sup>42</sup>Ca-<sup>43</sup>Ca 双稀释剂混合, 用加热板蒸干上述加入双稀释剂的溶液, 再用 50 μL 1.6 mol/L HCl 溶解, 为 Ca 同位素的柱化学分离做准备, Ca 同位素的分离柱为装有 1 mL Bio-Rad AG MP-50 树脂的 Savillex 微柱。利用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)检测样品的回收率, 结果显示, 所有样品的回收率高于 99%。在化学分离的过程中, 为了保证数据的可靠性, 每一批样品都至少有 1 个空白样和标样, 详细的实验流程见文献[33-34]。样品 Ca 同位素组成的测定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 Triton 热电离质谱(TIMS)上进行, 每个样品至少测 3 次。测定了 1 个重复样 XC17-3, 两次测定值分别为(0.62±0.07)%和(0.64±0.01)%。在误差范围内保持一致。在分析过程中, 也分析了 NIST-SRM-915a、IAPSO seawater、BHVO-2 和 BCR-2 的 Ca 同位素组成。NIST-SRM-915a

的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  为(-0.02±0.02)% (2SE, n=42), IAPSO seawater 的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值为(1.78±0.02)% (2SE, n=46), BHVO-2 的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值为 0.83%, BCR-2 的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值为 0.73%, 所有这些数据与前人的研究一致<sup>[6,15,16,19,26,35]</sup>。

## 2.3 Sr 和 Nd 同位素

全岩的 Sr-Nd 同位素组成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多接收等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)实验室完成。Sr 同位素分析用国际标样 NBS987 进行监控, 测得 NBS987 的 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值为(0.710240±0.000011) (SE, n=8), Nd 同位素分析用国际标样 JNDi-1 进行监控, 测得 JNDi-1 的 <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 比值为(0.512113±0.000005) (SE, n=8), 这些数据与前人的研究一致<sup>[36-37]</sup>。

# 3 实验结果

## 3.1 主元素

新昌-嵊州新生代玄武岩的主元素分析结果见表 1。玄武岩 SiO<sub>2</sub> 和全碱(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)含量分别为 42.39%~51.15%和 4.02%~5.21%(表 1, 图 3)。根据 Le Bas *et al.*<sup>[38]</sup>的 TAS 投图结果, 本次研究中有 10 个样品位于碱性玄武岩区域, 3 个样品位于亚碱性玄武岩区域(图 3)。碱性玄武岩主要为玄武岩、粗面玄武岩和碧玄岩。新昌-嵊州玄武岩的 MgO 含量介于 6.65%~11.16%之间(表 1)。在 MgO 含量、其他主元素及微量元素相关图中, 可以看到, 随着 MgO 含量的降低, SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量及 Ti\* 值上升, 而 CaO 含量和 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La/Yb 的比值下降(图 4)。

表 1 新昌-嵊州新生代玄武岩主元素(%)分析结果

Table 1 Major element compositions(%) of Cenozoic basalts from the Xinchang-Shengzhou region

样号	XC17-1	XC17-2	XC17-6	XC17-7	XC17-8	XC17-9	SZ17-2	SZ17-3	SZ17-4	SZ17-5	XC17-3	XC17-4	XC17-5
SiO <sub>2</sub>	47.53	46.63	47.81	47.75	46.6	47.91	42.67	42.39	49.57	49.79	49.48	50.90	51.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.23	12.08	12.36	12.48	12.06	12.46	11.12	10.92	12.80	12.84	13.22	13.40	13.38
Na <sub>2</sub> O	2.94	3.02	3.07	2.90	3.40	2.90	3.09	2.78	3.40	3.47	2.99	2.92	2.90
MgO	8.53	8.45	8.37	8.39	8.62	8.39	10.78	11.16	7.53	7.58	7.17	6.77	6.65
K <sub>2</sub> O	1.75	2.09	1.61	1.62	1.10	1.69	1.60	1.35	1.71	1.74	1.30	1.14	1.12
CaO	9.46	9.20	9.29	9.04	8.77	9.19	9.87	10.15	8.16	7.93	8.27	9.06	8.94
MnO	0.19	0.22	0.19	0.18	0.21	0.20	0.22	0.19	0.16	0.19	0.17	0.20	0.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.63	13.89	13.01	13.07	13.06	12.89	14.30	14.12	12.00	12.45	12.8	12.88	13.07
TiO <sub>2</sub>	2.55	2.56	2.53	2.57	2.50	2.56	2.56	2.65	2.46	2.45	2.37	2.14	2.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.60	0.62	0.62	0.64	0.62	0.64	0.77	0.82	0.54	0.55	0.56	0.33	0.34
LOI	0.59	1.23	1.12	1.33	3.04	1.16	2.97	3.43	1.62	1.01	1.72	0.27	0.11
Ca/Al	1.04	1.03	1.01	0.98	0.98	1.00	1.20	1.25	0.86	0.83	0.84	0.91	0.90

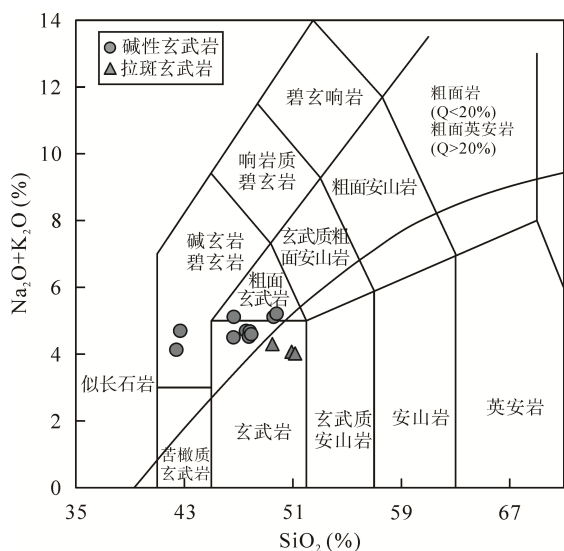


图 3 新昌-嵊州玄武岩全岩 TAS 图(底图引自文献[38])

Fig.3 TAS diagram for the bulk rock of the Xinchang-Shengzhou basalts (after reference [38])

Q 为标准矿物石英

Q refers to standard mineral quartz

### 3.2 微量元素

新昌-嵊州玄武岩微量元素数据见表 2。在球粒陨石标准化稀土元素分布模式图中(图 5a, 图 5b), 新昌-嵊州拉斑玄武岩和碱性玄武岩的稀土分布模式类似于 OIB, 都具有轻稀土元素相对重稀土元素富集的特征, 并且不具有明显的 Ce 和 Eu 异常。在原始地幔标准化微量元素蛛网图中(图 5c, 图 5d), 新昌-嵊州碱性玄武岩除了具有 Ba、Nb 和 Ta 正异常, 还具有明显的 K、Pb、Zr、Hf 和 Ti 负异常, 这种特征与碳酸岩负 K、Zr、Hf、Pb 和 Ti 异常很相似。相比之下, 拉斑玄武岩具有弱 Ba、Nb 和 Ta 正异常和 Pb 负异常, 而不具有 K、Zr、Hf 和 Ti 负异常。

### 3.3 Sr-Nd-Ca 同位素

新昌-嵊州玄武岩的 Sr-Nd-Ca 同位素分析结果见表 3。新昌-嵊州玄武岩具有中等亏损的 Sr-Nd 同位素特征, 其中  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值介于 0.703238~0.704049 之间, 平均值为 0.703554;  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  比值介于 0.512847~0.513001 之间, 平均值为 0.512939;  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  的变化范围为 4.1~7.1, 平均值为 5.9。在  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  关系图中(图 6), 新昌-嵊州玄武岩落在了岩石圈地幔和海南岛玄武岩重合区域, 并且位于地幔集中带(FOZO, focus zone)区域附近<sup>[43]</sup>。 $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值相对均一, 从  $(0.62 \pm 0.07)\text{‰}$  (2SE,  $n=4$ ) 变化至  $(0.71 \pm 0.05)\text{‰}$  (2SE,  $n=3$ ), 平均值为  $(0.68 \pm 0.07)\text{‰}$ ,  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值远低于 BSE ( $0.94 \pm 0.05\text{‰}$ )、N-MORB 和绝大多数 OIBs

的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值(图 1, 表 3)。

## 4 讨论

正如上文所述, 新昌-嵊州玄武岩具有异常低的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值, 这个异常低的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值可能归因于若干个过程, 例如源区不均一性、分离结晶、地壳混染和低温蚀变等。下面首先讨论造成新昌-嵊州玄武岩全岩成分变化的主要因素, 并据此探讨是哪些过程造成新昌-嵊州玄武岩异常低的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值。

### 4.1 岩浆期后蚀变作用和地壳混染

低温蚀变作用(如化学风化)会对火山岩的 Ca 同位素造成显著分馏<sup>[11-14]</sup>。新昌-嵊州玄武岩未受到低温蚀变作用的显著影响可以由下述的若干证据证实。首先, 野外及岩相学观察表明, 新昌-嵊州新生代玄武岩很新鲜, 仅能看到较少的蚀变矿物出现。这也通常表现在这些玄武岩低的烧失量(LOI<3.5%)上。其次, Sr 和 Nd 同位素比值与主、微量元素含量呈现出良好的相关关系(图 7, 图 8); 最后, 新昌-嵊州玄武岩具有相对均一的 Ca 同位素组成, 见 LOI 和  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值关系图(图 9), 可以观察到, 在误差范围内(2SE, 表 3), 随着 LOI 的变化,  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值保持恒定。因此, 蚀变作用对新昌-嵊州玄武岩化学成分造成的影响非常有限。

大陆玄武岩由穿过较厚的岩石圈地幔和大陆壳形成, 因此需要考虑地壳混染作用对新昌-嵊州玄武岩可能造成的影响。在微量元素蛛网图上(图 5c, 图 5d), 新昌-嵊州玄武岩具有 Nb 和 Ta 正异常及 Pb 负异常, 这与大陆壳 Nb 和 Ta 负异常及 Pb 正异常完全不同。在具体的微量元素比值上, 新昌-嵊州玄武岩具有高的 Nb/U(41.04~58.68, 平均值为 49.35)和 Ce/Pb(14.75~36.18, 平均值为 23.50)比值, 这些比值均明显高于大陆壳的值(Nb/U=6.15, Ce/Pb=3.91)<sup>[42,46]</sup>。在图 4e 中, MgO 含量和  $\text{Ti}^*$  具有负相关关系, 而且  $\text{Ti}^*$  由小于 1 变化至接近于 1, 这种趋势与地壳混染趋势相反。此外, 由于大陆壳较玄武岩通常具有较低的 Sm/Nd 比值与  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  值, 所以如果新昌-嵊州玄武岩受到地壳混染作用, 那么 Sm/Nd 和  $\epsilon_{\text{Nd}}$  之间具有正相关关系, 但是新昌-嵊州玄武岩的 Sm/Nd 比值和  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  值之间展现了负相关关系(图 7)。最后, 在新昌-嵊州玄武岩中可以发现较多的橄榄岩捕虏体, 说明岩浆在上升过程速度较快, 来不及与陆壳充分反应。这些都说明了地壳混染不会对新昌-嵊州新生代玄武岩的 Ca 同位素组成造成影响。

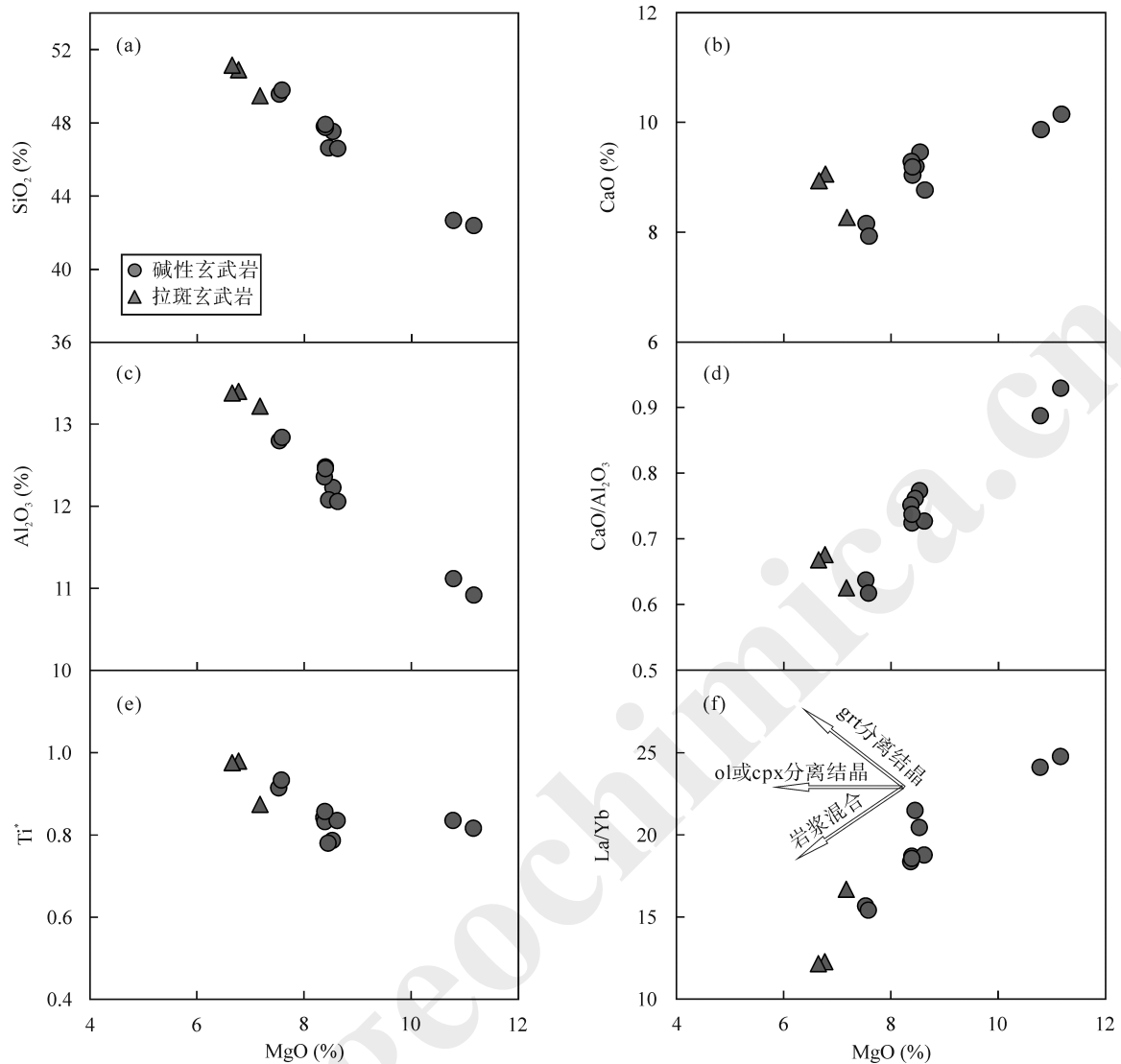


图4 新昌-嵊州玄武岩 MgO 含量与其他主元素和微量元素相关图

Fig.4 Major element and trace element vs. MgO variation diagrams for the Xinchang-Shengzhou basalts  
 ol-橄榄石; cpx-单斜辉石; grt-石榴子石  
 ol refers to olivine; cpx refers to clinopyroxene; grt refers to garnet

表2 新昌-嵊州地区新生代玄武岩微量元素( $\mu\text{g/g}$ )分析结果Table 2 Trace element compositions ( $\mu\text{g/g}$ ) of Cenozoic basalts from the Xinchang-Shengzhou region

样号	XC17-1	XC17-2	XC17-6	XC17-7	XC17-8	XC17-9	SZ17-2	SZ17-3	SZ17-4	SZ17-5	XC17-3	XC17-4	XC17-5
Sc	19.7	19.1	19.0	18.8	19.4	19.3	19.6	22.6	17.2	16.9	19.3	20.6	20.4
Ti	15187	14979	14755	15067	14832	15262	15162	15785	13842	14420	14296	12292	12139
V	182	171	184	186	182	186	208	207	159	164	176	170	169
Cr	267	254	211	213	229	207	345	319	182	190	142	203	204
Mn	1489	1747	1535	1458	1652	1567	1788	1578	1215	1509	1452	1501	1785
Co	52.9	50.6	48.1	48.6	47.8	47.3	557.0	58.9	42.4	45.0	46.5	44.9	44.9
Ni	259	236	157	157	156	150	273	283	150	161	120	109	111
Cu	99.0	97.2	55.2	62.5	61.7	62.8	83.4	86.8	70.1	76.0	68.3	76.0	76.0
Zn	136	133	122	126	121	128	123	127	114	117	126	116	113
Ga	22.0	20.6	20.8	21.3	20.6	21.0	19.9	19.8	20.3	21.5	21.1	20.2	20.2
Ge	3.48	3.36	3.25	3.23	3.23	3.26	3.45	3.51	2.76	3.02	3.22	3.00	3.04
Rb	43.1	69.8	41.7	41.6	25.7	41.5	47.8	38.0	39.9	42.5	33.3	25.8	27.0

(续表 2)

样号	XC17-1	XC17-2	XC17-6	XC17-7	XC17-8	XC17-9	SZ17-2	SZ17-3	SZ17-4	SZ17-5	XC17-3	XC17-4	XC17-5
Sr	725	710	685	672	596	744	730	833	492	511	597	405	404
Y	25.5	25.0	24.3	25.7	25.1	25.7	25.0	25.5	22.3	23.6	24.7	21.3	21.2
Zr	225	222	193	199	192	199	181	191	160	170	178	131	131
Nb	59.27	58.27	52.52	54.54	52.73	54.6	69.62	74.77	39.96	41.75	48.03	24.95	25.07
Cs	0.53	0.55	0.45	0.43	0.81	0.31	0.67	0.78	0.23	0.30	0.20	0.31	0.33
Ba	550	542	473	492	483	499	660	704	440	443	438	281	281
La	32.3	32.2	30.3	32.0	30.8	31.2	38.1	40.1	24.0	24.4	27.2	18.7	19.0
Ce	67.0	66.9	62.3	65.3	62.9	63.5	73.1	78.6	48.8	50.0	55.7	37.8	38.4
Pr	8.12	8.13	7.50	7.89	7.53	7.70	8.60	8.96	5.90	6.03	6.70	4.64	4.70
Nd	36.0	36.1	32.6	34.1	33.0	33.4	35.8	38.0	25.9	26.4	29.3	20.8	21.2
Sm	8.25	8.21	7.51	7.84	7.56	7.58	7.80	8.30	6.40	6.61	6.94	5.26	5.27
Eu	2.73	2.74	2.48	2.56	2.51	2.53	2.59	2.74	2.13	2.15	2.35	1.76	1.75
Gd	7.79	7.66	7.05	7.30	7.17	7.14	7.24	7.78	6.14	6.35	6.60	5.23	5.32
Tb	1.11	1.12	1.05	1.09	1.06	1.05	1.08	1.13	0.94	0.96	1.00	0.84	0.83
Dy	5.84	5.74	5.43	5.63	5.37	5.54	5.54	5.75	4.88	4.97	5.22	4.52	4.51
Ho	1.00	0.99	0.94	1.00	0.97	0.98	0.97	1.01	0.88	0.89	0.95	0.83	0.83
Er	2.25	2.21	2.25	2.34	2.23	2.27	2.24	2.25	2.03	2.08	2.21	2.00	1.97
Tm	0.29	0.28	0.29	0.30	0.30	0.30	0.29	0.30	0.27	0.27	0.29	0.27	0.27
Yb	1.58	1.50	1.65	1.71	1.64	1.68	1.58	1.62	1.53	1.58	1.63	1.52	1.56
Lu	0.21	0.21	0.23	0.24	0.23	0.23	0.22	0.22	0.22	0.22	0.23	0.22	0.22
Hf	5.50	5.42	4.71	4.92	4.70	4.74	4.34	4.52	4.26	4.28	4.38	3.54	3.55
Ta	3.34	3.28	2.86	2.93	2.82	2.92	3.54	3.84	2.15	2.19	2.53	1.34	1.34
Pb	2.28	2.37	2.64	2.85	2.55	2.74	2.30	2.17	3.21	3.30	2.20	2.52	2.60
Th	4.56	4.46	4.73	5.01	4.71	4.89	5.62	6.01	4.24	4.32	4.10	2.77	2.82
U	1.01	1.09	1.12	1.17	1.12	1.16	1.31	1.39	0.93	0.73	0.93	0.61	0.61
Nb/U	58.7	53.7	47.1	46.7	47.3	47.0	53.1	53.9	43.1	57.0	51.8	41.0	41.4
Ce/Pb	29.4	28.3	23.6	22.9	24.7	23.2	31.8	36.2	15.2	15.2	25.4	15.0	14.8
Zr/Hf	40.9	40.9	41.0	40.5	40.9	42.0	41.7	42.3	37.6	39.6	40.6	37.1	36.8
Ti*	0.79	0.78	0.84	0.83	0.84	0.86	0.84	0.82	0.91	0.93	0.87	0.97	0.95

注:  $Ti^* = 2 \times Ti_N / (Eu_N + Gd_N)$ , 其中 N 代表原始地幔标准化值

#### 4.2 分离结晶、部分熔融和岩浆混合作用对全岩成分变化的影响

新昌-嵊州玄武岩呈现出较大的主元素、微量元素和同位素变化范围, 并且元素含量与比值之间, 或者元素与同位素之间呈现出良好的相关关系(图 4, 图 8)。在 MgO 含量和主元素图中(图 4), 可以观察到随着 MgO 含量的降低, SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量上升, 而 CaO 含量和 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比值降低。前人认为这种相关关系可能由橄榄石和单斜辉石的分离结晶引起<sup>[28-29]</sup>, 橄榄石分离结晶会导致 Ni 含量降低, 而单斜辉石的分离结晶会使 CaO 含量和 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比值降低。由于 La 和 Yb 在橄榄石和单斜辉石与熔体之间的分配系数相似, 因此橄榄石和单斜辉石的分离结晶不会使 La 和 Yb 发生分馏, 而嵊州-新昌玄武岩

的 La/Yb 比值与 MgO 含量呈现正相关关系, 说明上述相关性不是由橄榄石和单斜辉石的分离结晶造成。石榴子石是使轻、重稀土之间发生分馏最有效的硅酸盐矿物<sup>[47-48]</sup>, 但是如果石榴子石发生分离结晶会使岩浆的 La/Yb 比值升高, 这与新昌-嵊州玄武岩 La/Yb 比值和 MgO 含量的正相关关系相反, 所以石榴子石的分离结晶也不是造成上述相关性的原因。

是否单一源区的部分熔融是形成新昌-嵊州玄武岩的原因呢? 新昌-嵊州玄武岩具有轻稀土相对于重稀土富集的稀土模式, 可能表明了石榴子石作为残留矿物保留在源区中, 而随着这种源区部分熔融程度的增加, La/Yb 比值降低, MgO 含量也会降低, 与新昌-嵊州玄武岩所展现的 MgO 含量和 La/Yb 比值正相关一致。但是新昌-嵊州玄武岩的 Ba/Th 与 La/Yb 比值之间的正相关关系与含石榴子石源区的

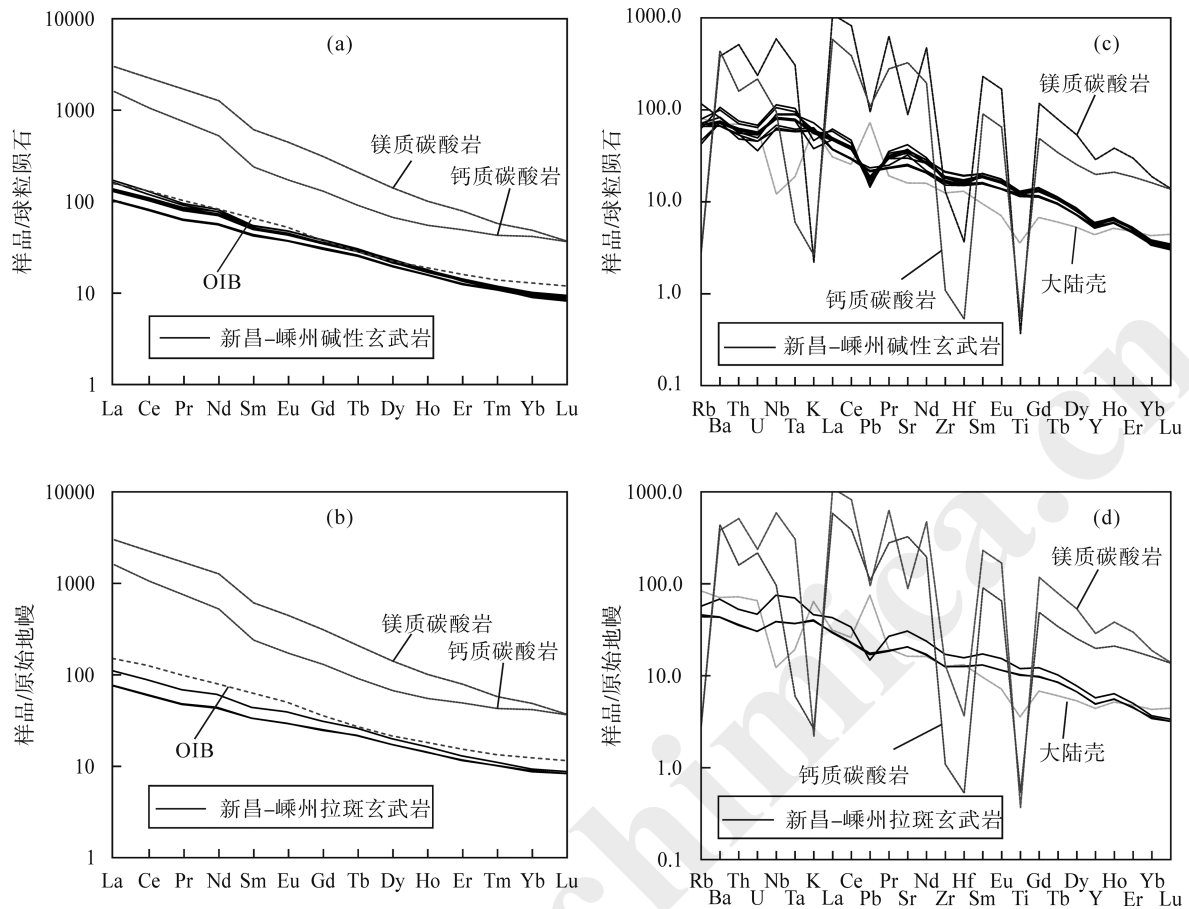


图5 新昌-嵊州玄武岩稀土元素分布模式图(a、b)和微量元素蛛网图(c、d)

Fig.5 Rare earth element (REE) patterns (a, b) and trace element spider diagrams (c, d) for the Xinchang-Shengzhou basalts. 镁质碳酸岩和钙质碳酸岩数据引自文献[39]; OIB和球粒陨石数据引自文献[40]; 原始地幔数据引自文献[41]; 大陆壳数据引自文献[42]. The data for magnesio-carbonatites and calico-carbonatites is from reference [39]; data sources of OIB and chondrite is from reference [40]; primitive mantle is from reference [41]; continental crust is from reference [42]

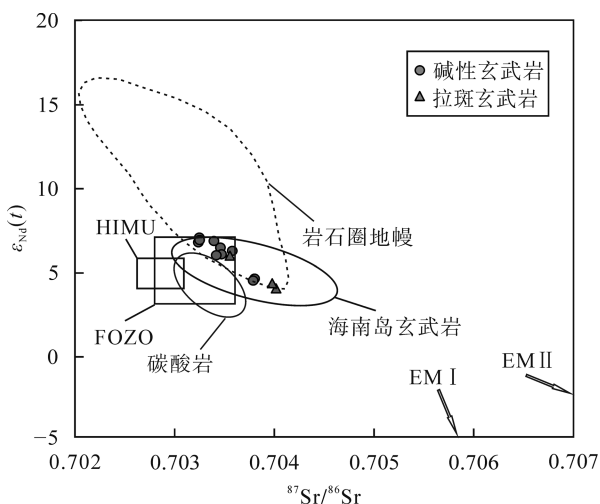
表3 新昌-嵊州新生代玄武岩 Sr-Nd-Ca 同位素组成

Table 3 Sr-Nd-Ca isotopic compositions of Cenozoic basalts from the Xinchang-Shengzhou areas

样号	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\epsilon_{\text{Nd}}$	$\delta^{44/40}\text{Ca}$	2SE#	测量次数
XC17-1	0.703248	0.513001	7.09	0.71	0.04	3
XC17-2	0.703394	0.512991	6.89	/	/	/
XC17-6	0.703578	0.512961	6.30	/	/	/
XC17-7	0.703459	0.512971	6.50	0.66	0.05	4
XC17-8	0.703471	0.512951	6.10	/	/	/
XC17-9	0.703418	0.512948	6.04	/	/	/
SZ17-2	0.703238	0.512987	6.81	0.70	0.07	3
SZ17-3	0.70325	0.512994	6.95	0.70	0.05	4
SZ17-4	0.703802	0.512877	4.66	0.66	0.05	3
SZ17-5	0.703788	0.512871	4.54	/	/	/
XC17-3	0.703555	0.512947	6.02	0.62	0.07	4
XC17-4	0.704019	0.512847	4.08	/	/	/
XC17-5	0.703979	0.512863	4.38	0.71	0.05	3
NIST-SRM-915a	/	/	/	-0.02	0.02	42
IAPSO seawater	/	/	/	1.78	0.02	46
BCR-2	/	/	/	0.73	/	1
BHVO-2	/	/	/	0.83	/	2

注: #表示外精度, “/”代表无测定数据

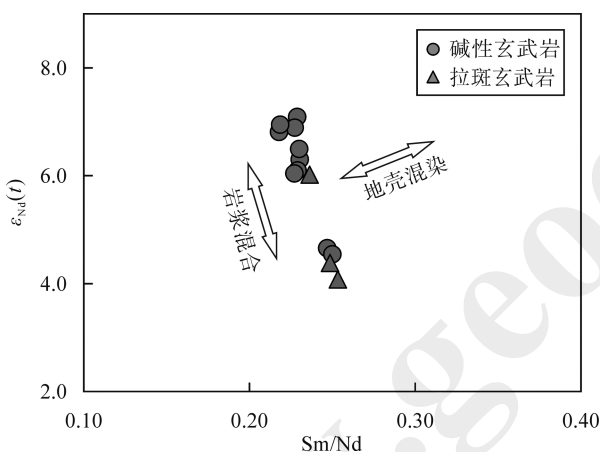


图 6 新昌-嵊州玄武岩的  $\epsilon_{Nd}(t)$ - $^{87}Sr/^{86}Sr$  关系图Fig. 6 Covariation diagram of  $\epsilon_{Nd}(t)$  vs.  $^{87}Sr/^{86}Sr$  for the Xinchang-Shengzhou basalts

碳酸岩区域引自文献[39]; 海南岛玄武岩和 FOZO 区域引自

文献[43]; 岩石圈地幔区域引自文献[44-45]

The data for carbonatite is from reference [39]; data sources of basalts from Hainan Island and FOZO are from [43]; lithospheric mantle is from [44-45]

图 7 新昌-嵊州玄武岩的  $\epsilon_{Nd}(t)$ -Sm/Nd 关系图Fig. 7 Diagram of  $\epsilon_{Nd}(t)$  vs. Sm/Nd for the Xinchang-Shengzhou basalts

部分熔融不吻合(图 10a), 因为 Ba 和 Th 在石榴子石与玄武质的熔体之间分配系数类似, 残留的石榴子石很难使 Ba、Th 发生分馏。考虑到金云母相对富集 Ba, 而 Th 不相容, 如果源区存在金云母的残留, 那么将会使 Ba 和 Th 发生分馏<sup>[49-50]</sup>, 但是随着部分熔融程度的增加, Ba/Th 比值将会升高, 而嵊州-新昌玄武岩的 Ba/Th 比值降低(图 10b)。此外分离结晶和部分熔融不会影响同位素组成, 因此来源于单一源区的岩浆, 其同位素组成应该比较均一, 而新昌-嵊州玄武岩的  $^{87}Sr/^{86}Sr$  比值和  $\epsilon_{Nd}(t)$  值展现了一定的变化范围, 并且与微量元素比值(Ce/Pb、Zr/Hf)具有明显的相关关系(图 8), 这也说明了新昌-嵊州玄武岩

并不是由单一源区经分离结晶或者部分熔融形成。

下边讨论两个成分不同岩浆之间的混合是否可以解释上述新昌-嵊州玄武岩的成分变化。在  $^{87}Sr/^{86}Sr$  比值与  $\epsilon_{Nd}(t)$  值和主元素、微量元素相关关系图中(图 8), 可以观察到很好的线性相关关系, 可能指示了岩浆混合趋势, 并且在混合趋势线上, 可以发现拉斑玄武岩和碱性玄武岩分别位于混合趋势的两端, 并沿着混合趋势线交汇。这种现象与全岩主元素、微量元素也可以通过混合趋势解释相一致(图 4)。因此, 本次工作认为新昌-嵊州玄武岩成分变化的主要原因是起源于不同地幔源区的两种岩浆发生不同程度的混合。因此, 在下面讨论中, 主要讨论两个岩浆端元特征及它们各自的源区性质。

### 4.3 岩浆源区特征

在碱性玄武岩这一端, 可以观察到它们整体上具有较高的 Ce/Pb、Zr/Hf 和 Ca/Al 比值及 Ti 的负异常( $Ti^* < 1$ )(图 8), 而且在原始地幔标准化不相容微量元素蛛网图中(图 5c), 碱性玄武岩具有 Pb、Zr、Hf 和 Ti 的负异常。碳酸岩富集不相容元素, 但是强烈亏损 Pb、Ti、Zr 和 Hf(图 5c), 其还具有较高的 Ce/Pb、Zr/Hf 和 Ca/Al 的比值<sup>[39,51]</sup>。含碳酸盐成分的加入会使源区富集不相容元素(Zr、Hf、Ti 和 Pb 除外), 而这种碳酸盐化地幔的熔融也会产生富集不相容元素(具 Zr、Hf、Ti 和 Pb 负异常)和高 Ce/Pb、Zr/Hf 和 Ca/Al 比值的熔体<sup>[52-53]</sup>。碳酸盐化地幔熔融所形成的熔体通常也具有高的 CaO 含量和低的  $SiO_2$  含量<sup>[53]</sup>, 这个特征也与碱性玄武岩端元相一致(图 4a, 图 4b)。并且在  $\epsilon_{Nd}(t)$ - $^{87}Sr/^{86}Sr$  图中, 碱性玄武岩全部落在了岩石圈地幔和碳酸盐岩混合区域范围内, 因此在碱性玄武岩端元的岩浆可能代表了来自于碳酸盐化的岩石圈地幔。

在拉斑玄武岩一端, 可以观察到低的 Ce/Pb 和 Ca/Al 比值, 以及接近原始地幔的 Zr/Hf 比值(约 36)(图 8)。而且在原始地幔标准化不相容微量元素蛛网图中(图 5d), 拉斑玄武岩不具有明显的 Zr、Hf 和 Ti 负异常。在  $\epsilon_{Nd}(t)$ - $^{87}Sr/^{86}Sr$  图中, 拉斑玄武岩落在了海南岛玄武岩区域内, 可能指示了在拉斑玄武岩一端的岩浆代表了来自类似于海南岛的地幔源区(似 FOZO 组分)。综上所述, 本次工作认为新昌-嵊州玄武岩由来自于碳酸盐化岩石圈地幔和类似于海南岛地幔源区(似 FOZO 组分)的岩浆混合形成。

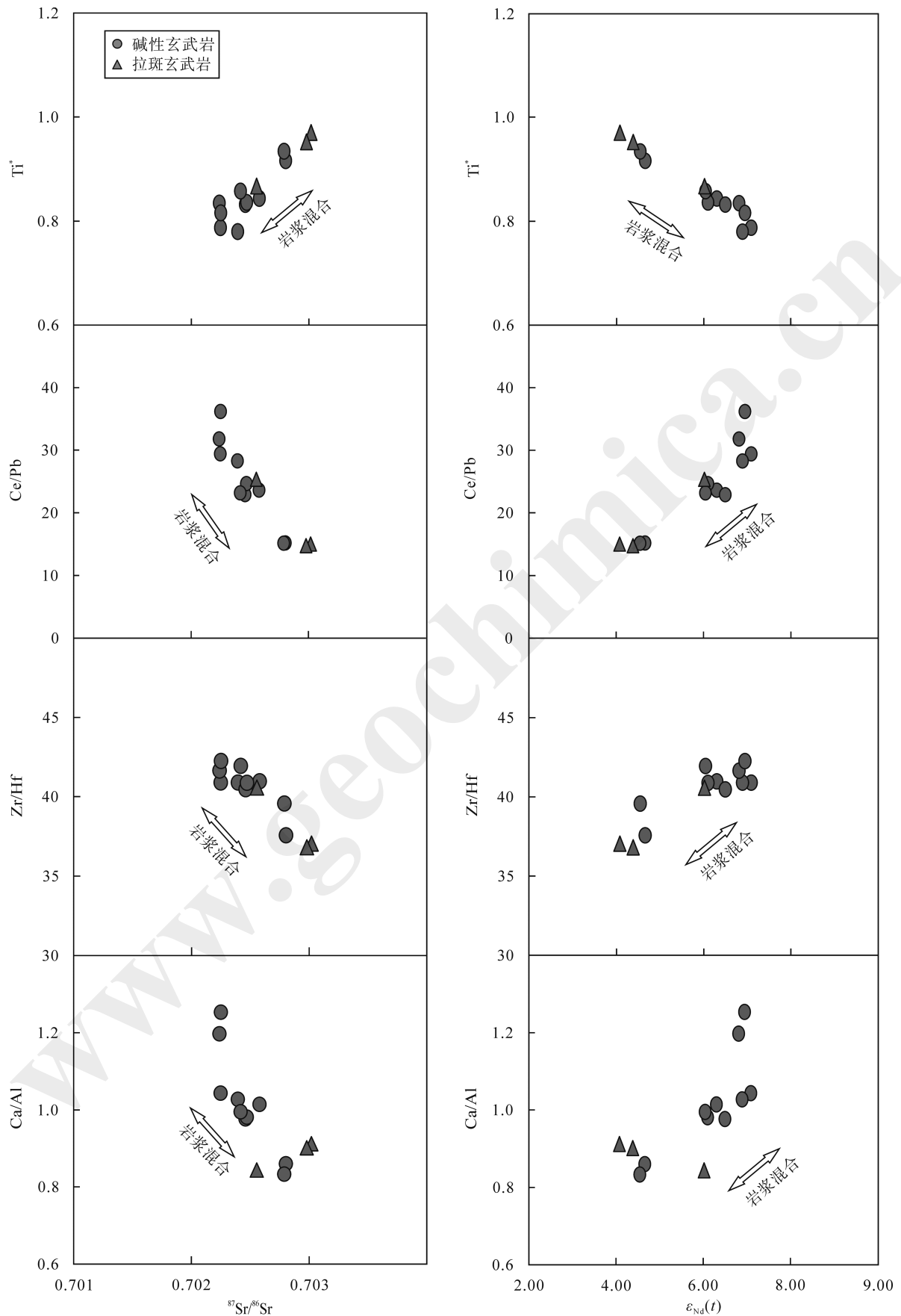


图 8 新昌-嵊州玄武岩  $\text{Ti}^*$ 、 $\text{Ce}/\text{Pb}$ 、 $\text{Zr}/\text{Hf}$ 、 $\text{Ca}/\text{Al}$  与  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  的关系图  
 Fig.8 Diagrams of  $\text{Ti}^*$ 、 $\text{Ce}/\text{Pb}$ 、 $\text{Zr}/\text{Hf}$  and  $\text{Ca}/\text{Al}$  vs.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  for the Xinchang-Shengzhou basalts

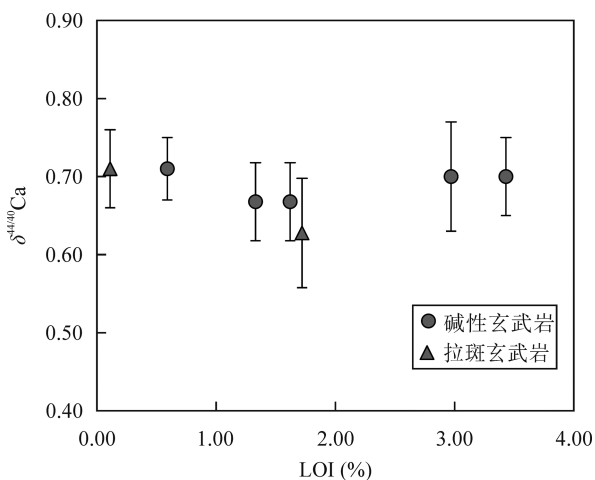


图 9 新昌-嵊州玄武岩烧失量(LOI)与  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值关系图  
Fig.9 Diagram of LOI and  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  for the xinchang-shengzhou basalts

#### 4.4 新昌-嵊州玄武岩异常低 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值的原因

在前面的讨论中得出了新昌-嵊州玄武岩的岩浆混合成因, 一个端元岩浆分别来自于碳酸盐化岩石圈地幔, 另一个来自于类似于海南岛玄武岩的地幔源区(似 FOZO 组分)。在  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  和  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ - $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  图中, 在误差范围内(2SE, 表 3),  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值不随  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值和  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  值的变化而变化(图 11)。因此, 可以得知由上述两个源区所形成的岩浆具有相似的 Ca 同位素组成, 而且两者的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值都远低于 BSE 的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值。在上文讨论中排除了岩浆期后蚀变作用、地壳混染、分离结晶作用及单一源区部分熔融对新昌-嵊州玄武岩的影响, 因此新昌-嵊州玄武岩异常低的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值可能继承自未混合之前的岩浆。根据 Huang *et al.*<sup>[15]</sup> 和 Kang *et al.*<sup>[8]</sup> 的研究, 岩石圈地幔的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值应该稍高于

BSE, 而 FOZO 的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值应该接近于 BSE 的值, 这与新昌-嵊州玄武岩较低的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值相矛盾。前人的研究表明, 橄榄石、辉石和斜长石等矿物的分离结晶不会引起 Ca 同位素明显的分馏<sup>[7,16,17-20]</sup>, 因此分离结晶作用不会导致两个端元岩浆具有异常低的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值。碳酸盐岩可能具有较轻的 Ca 同位素组成<sup>[35,54-56]</sup>, 其所形成的熔体对地幔的交代作用可能会降低地幔源区的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值<sup>[7,8,10,19]</sup>, 这种源区部分熔融所形成的熔体也会具有较低的 Ca 同位素组成<sup>[19,25]</sup>。因此经受碳酸岩熔体交代作用的岩石圈地幔可能具有较低的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值, 由碳酸盐化岩石圈地幔熔融形成的熔体也具有较低的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值。通过以上分析, 嵊州-新昌玄武岩另一个源区(类似于 FOZO)未受到碳酸岩交代作用, 因此该源区具有低  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值的岩浆可能由部分熔融引起。在部分熔融过程中, 轻 Ca 同位素倾向于进入熔体中, 而重 Ca 同位素倾向于残留在源区中<sup>[8,16,26]</sup>。例如, Kang *et al.*<sup>[8]</sup> 研究西伯利亚和蒙古国地幔橄榄岩的 Ca 同位素组成, 发现中等熔融亏损的橄榄岩的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值( $1.07 \pm 0.04$ )‰ 要稍微高于未熔融亏损和未交代的橄榄岩的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值( $0.94 \pm 0.05$ )‰, 表明轻 Ca 同位素进入了熔体中, 而重 Ca 同位素残留在源区中, 说明了在部分熔融过程中可能存在 Ca 同位素分馏。而且, Kang *et al.*<sup>[8]</sup> 估计只有当部分熔融程度较大时才会导致显著的 Ca 同位素分馏。新昌-嵊州未受碳酸岩交代的玄武岩主要是拉斑玄武岩, 其可能具有较大的部分熔融程度, 因此可能导致了较显著的 Ca 同位素分馏。综上所述, 新昌-嵊州玄武岩较均一且较低的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值是由两个 Ca 同位素组成相似且  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值较低的岩浆混合造成, 两个混合

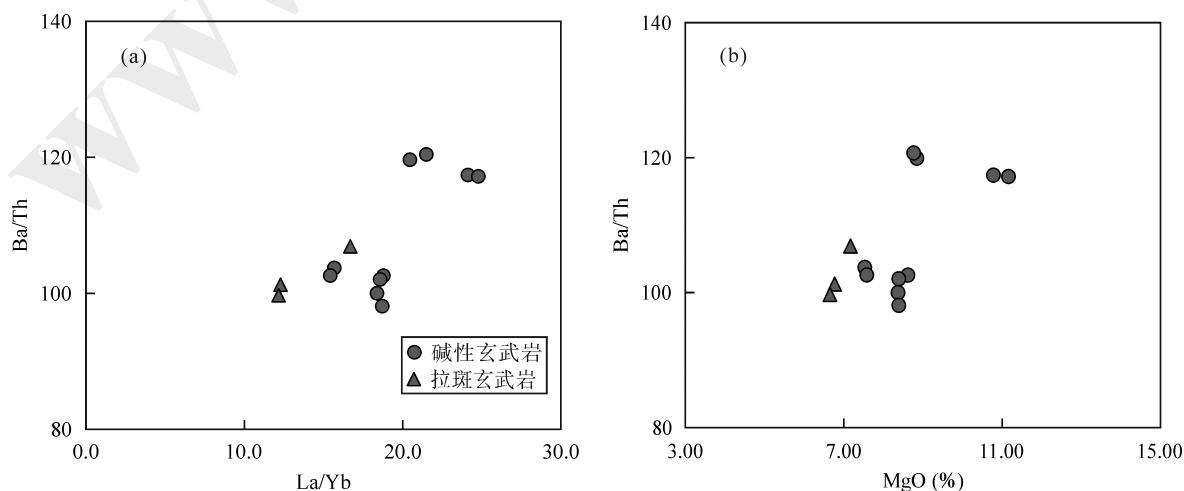


图 10 新昌-嵊州玄武岩的 Ba/Th 比值与 La/Yb 比值、MgO 含量关系图

Fig.10 Diagrams of Ba/Th vs. La/Yb and MgO for the Xinchang-Shengzhou basalts

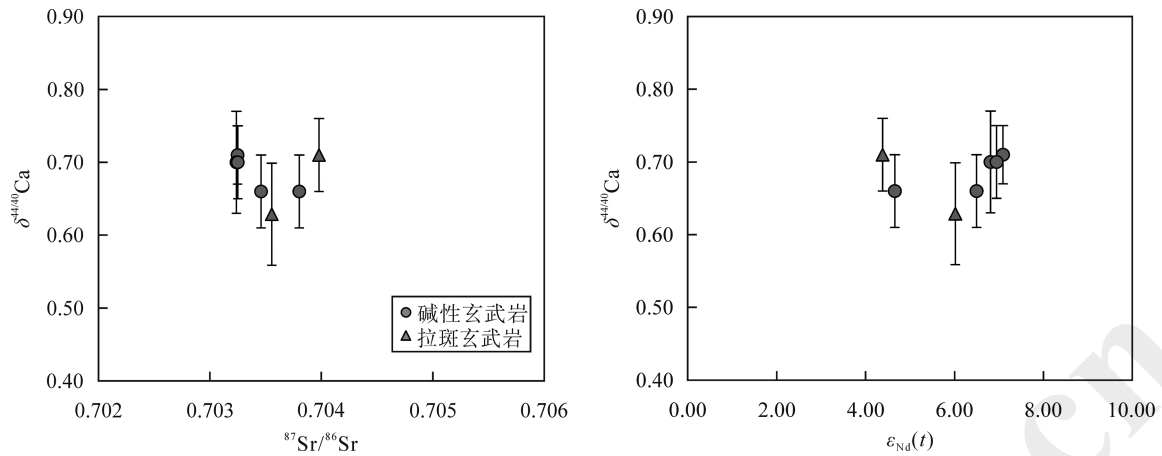


图 11 新昌-嵊州玄武岩的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  与  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  的关系图

Fig.11 Diagrams of  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  vs.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$  for the Xinchang-Shengzhou basalts

岩浆较低的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值分别由碳酸盐交代和部分熔融造成。

## 5 结论

(1) 新昌-嵊州玄武岩由来源于不同源区两个成分不同的岩浆混合形成, 一个源区可能是碳酸化岩石圈地幔, 另一个源区可能是类似于海南岛玄武岩地幔源区的似 FOZO 组分。

(2) 新昌-嵊州玄武岩异常低的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值可能是两个具有相似且较低 Ca 同位素组成的岩浆混合而成。而且这两个岩浆较低的  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  值分别由含碳酸盐物质的交代和部分熔融造成。

衷心感谢中国科学院广州地球化学研究所郭锋研究员和张兆峰研究员两位审稿专家对本文提出的建设性意见和建议。感谢中国科学技术大学康晋霆博士对本文提出的宝贵建议和意见。感谢中国科学院广州地球化学研究所涂湘林工程师、曾文工程师、张乐工程师、王鑫玉工程师、徐晓波、梅盛旺、罗清晨、张庆霖、刘芳、罗泽彬、熊明福和薛永丽, 以及中山大学王若嘉等在全岩主元素、微量元素和 Sr-Nd-Ca 同位素分析测试过程中的帮助。

### 参考文献(References):

- [1] Depaolo D J. Calcium isotopic variations produced by biological, kinetic, radiogenic and nucleosynthetic processes[J]. *Rev Mineral Geochem*, 2004, 55(1): 255–288.
- [2] Fantle M S, Tipper E T. Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: Implications for development of a Ca isotope Proxy[J]. *Earth Sci Rev*, 2014, 129: 148–177.
- [3] Huang S C, Jacobsen S B. Calcium isotopic compositions of chondrites[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2017, 201: 364–376.
- [4] Simon J I, DePaolo D J. Stable calcium isotopic composition of meteorites and rocky planets[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2010, 289(3): 457–466.
- [5] Simon J I, DePaolo D J, Moynier F. Calcium isotope composition of meteorites, Earth, and Mars[J]. *Astrophys J*, 2009, 702(1): 707–715.
- [6] Valdes M C, Moreira M, Foriel J, Moynier F. The nature of Earth's building blocks as revealed by calcium isotopes[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2014, 394: 135–145.
- [7] 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*, 2016, 174: 335–344.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Chen C F, Liu Y S, Feng L P, Foley S F, Zhou L, Ducea M N, Hu Z C. Calcium isotope evidence for subduction-enriched lithospheric mantle under the northern North China Craton[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2018, 238: 55–67.
- [11] Ewing S A, Yang W B, DePaolo D J, Michalski G, Kendall C, Stewart B W, Thiemens M, Amundson R. Non-biological fractionation of stable Ca isotopes in soils of the Atacama Desert, Chile[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72(4): 1096–1110.
- [12] Jacobson A D, Andrews M G, Lehn G O, Holmden C. Silicate versus carbonate weathering in Iceland: New insights from Ca isotopes[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2015, 416: 132–142.
- [13] Tipper E T, Galy A, Bickle M J. Calcium and magnesium isotope systematics in rivers draining the Himalaya-Tibetan-Plateau region: Lithological or fractionation control?[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72(4): 1057–1075.

- [14] John T, Gussone N, Podladchikov Y Y, Bebout G E, Dohmen R, Halama R, Klemd R, Magna T, Seitz H-M. Volcanic arcs fed by rapid pulsed fluid flow through subducting slabs[J]. *Nature Geosci*, 2012, 5(7): 489–492
- [15] Huang S C, Farkaš J, Jacobsen S B. Calcium isotopic fractionation between clinopyroxene and orthopyroxene from mantle peridotites[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2010, 292(3): 337–344.
- [16] Zhu H L, Liu F, Li X, Wang G Q, Zhang Z F, Sun W D. Calcium isotopic compositions of normal mid-ocean ridge basalts from the southern Juan de Fuca Ridge[J]. *J Geophys Res Solid Earth*, 2018, 123(2): 1303–1313.
- [17] Zhang H M, Wang Y, He Y S, Teng F Z, Jacobsen S B, Helz R T, Marsh B D, Huang S C. No measurable calcium isotopic fractionation during crystallization of Kilauea Iki lava lake[J]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2018, 19(9): 3128–3139.
- [18] Skulan J, DePaolo D J, Owens T L. Biological control of calcium iso-topic abundances in the global calcium cycle[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(12): 2505–2510.
- [19] 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 isotope[J]. *J Geophys Res Solid Earth*, 2017, 122(12): 9729–9744.
- [20] Huang F, Zhou C, Wang W Z, Kang J T, Wu Z Q. First-principles calculations of equilibrium Ca isotope fractionation: Implications for oldhamite formation and evolution of lunar magma ocean[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2019, 510: 153–160.
- [21] Green D H. Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1973, 19(1): 37–53.
- [22] 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.
- [23] Ionov D A, Qi Y H, Kang J T, Golovin A V, Oleinikov O B, Zheng W, Anbar A D, Zhang Z F, Huang F. Calcium isotopic signatures of carbonatite and silicate metasomatism, melt percolation and crustal recycling in the lithospheric mantle[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2019, 248: 1–13
- [24] Blättler C L, Higgins J A. Testing Urey's carbonate-silicate cycle using the calcium isotopic composition of sedimentary carbonates[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2017, 479: 241–251.
- [25] 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.
- [26] Amini M, Eisenhauer A, Böhm F, Holmden C, Kreissig K, Hauff F, Jochum K P. Calcium isotopes ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ) in MPI-DING reference glasses, USGS rock powders and various rocks: Evidence for Ca isotope fractionation in terrestrial silicates[J]. *Geostand Geoanalyst Res*, 2009, 33(2): 231–247.
- [27] Hindshaw R S, Bourdon B, Pogge von Strandmann P A, Vigier N, Burton K W. The stable calcium isotopic composition of rivers draining basaltic catchments in Iceland[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2013, 374: 173–184.
- [28] Ho K S, Chen J C, Lo C H, Zhao H L.  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  dating and geochemical characteristics of late Cenozoic basaltic rocks from the Zhejiang-Fujian region, SE China: Eruption ages, magma evolution and petrogenesis[J]. *Chem Geol*, 2003, 197(1): 287–318.
- [29] Li Y Q, Ma C Q, Robinson P T, Zhou Q, Liu M L. Recycling of oceanic crust from a stagnant slab in the mantle transition zone: Evidence from Cenozoic continental basalts in Zhejiang Province, SE China[J]. *Lithos*, 2015, 230: 146–165.
- [30] Zou H B, Zindler A, Xu X S, Qi Q. Major, trace element, and Nd, Sr and Pb isotope studies of Cenozoic basalts in SE China: Mantle sources, regional variations, and tectonic significance[J]. *Chem Geol*, 2000, 171(1): 33–47.
- [31] Choi S H, Mukasa S B, Kwon S T, Andronikov A V. Sr, Nd, Pb and Hf isotopic compositions of late Cenozoic alkali basalts in South Korea: Evidence for mixing between the two dominant asthenospheric mantle domains beneath East Asia[J]. *Chem Geol*, 2006, 232(3): 134–151.
- [32] 刘颖, 刘海臣, 李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素[J]. *地球化学*, 1996, 25(6): 552–558. Liu Ying, Liu Hai-chen, Li Xian-hua. Simultaneous and precise determination of 40 trace elements in rock samples using ICP-MS[J]. *Geochimica*, 1996, 25(6): 552–558 (in Chinese with English abstract).
- [33] Liu F, Zhu H L, Li X, Wang G Q, Zhang Z F. Calcium isotopic fractionation and compositions of geochemical reference materials[J]. *Geostand Geoanalyst Res*, 2017, 41(4): 675–688.
- [34] 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 Geoanalyst Res*, 2015, 40(2): 185–194.
- [35] Farkaš 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(1/2): 96–111.
- [36] Chu Z Y, Chen F K, Yang Y H, Guo J H. Precise determination of Sm, Nd concentrations and Nd isotopic compositions at the nanogram level in geological samples by thermal ionization mass spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 2009, 24(11): 1534–1544.
- [37] Elburg M, Vroon P, Wagt B D, Tchalikian A. Sr and Pb isotopic composition of five USGS glasses (BHVO-2G, BIR-1G, BCR-2G, TB-1G, NKT-1G)[J]. *Chem Geol*, 2005, 223(4): 196–207.
- [38] Le Bas M J, Le Maitre R W, Strekeisen A L, Zanettin B A. A chemical classification of volcanic rocks based on the totalalkali-silica diagram[J]. *J Petrol*, 1986, 27(3): 745–750.
- [39] Hoernle K, Tilton G, Le Bas M J, Duggen S, Garbe-Schonberg D. Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites: Mantle recycling of oceanic crustal carbonate[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2002,

- 142(5): 520–542.
- [40] Sun S-s, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. *Geol Soc Lond Spec Publ*, 1989, 42(1): 313–345.
- [41] McDonough W F, Sun S S. The composition of the Earth[J]. *Chem Geol*, 1995, 120(3/4): 223–253.
- [42] Rudnick R L, Gao S. The composition of the continental crust[M]//Holland H D, Turekian K K. *Treatise on Geochemistry*. Oxford: Elsevier Pergamon, 2003, 3: 1–64.
- [43] Wang X C, Li Z X, Li X H, Li J, Xu Y G, Li X H. Identification of an ancient mantle reservoir and young recycled material the source region of a young mantle plume: Implications for potential linkages between plume and plate tectonics[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2013, 377/378: 248–259.
- [44] Tatsumoto M, Basu A R, Huang W K, Wang J W, Xie G H. Sr, Nd, and Pb isotopes of ultramafic xenoliths in volcanic rocks of Eastern China: Enriched components EMI and EMII in subcontinental lithosphere[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1992, 113: 107–128.
- [45] Qi Q, Taylor L A, Zhou X M. Petrology and geochemistry of mantle peridotite xenoliths from SE China[J]. *J Petrol*, 1995, 36(1): 55–79.
- [46] 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.
- [47] Kamenetsky V S, Kamenetsky M B, Weiss Y, Navon O, Nielsen T F D, Mernagh T P. How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland[J]. *Lithos*, 2009, 112: 334–346.
- [48] Kamenetsky V S, Chung S L, Kamenetsky M B, Kuzmin D V. Picrites from the Emeishan Large Igneous Province, SW China: A compositional continuum in primitive magmas and their respective mantle sources[J]. *J Petrol*, 2012, 53(10): 2095–2113.
- [49] LaTourrette T, Hervig R L, Holloway J R. Trace element partitioning between amphibole, phlogopite, and basanite melt[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1995, 135(1–4): 13–30.
- [50] Foley S F, Jackson S E, Fryer B J, Greenough J D, Jenner G A. Trace element partition coefficients for clinopyroxene and phlogopite in an alkaline lamprophyre from Newfoundland by LAM-ICP-MS[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(4): 629–638.
- [51] Bizimis M, Salters V J M, Dawson J B. The brevity of carbonatite sources in the mantle: Evidence from Hf isotopes[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2003, 145(3): 281–300.
- [52] Hirose K. Partial melt compositions of carbonated peridotite at 3 GPa and role of CO<sub>2</sub> in alkali-basalt magma generation[J]. *Geophys Res Lett*, 1997, 24(22): 2837–2840.
- [53] Dasgupta R, Hirschmann M M, Smith N D. Partial melting experiments of peridotite+CO<sub>2</sub> at 3 GPa and genesis of alkalic ocean island basalts[J]. *J Petrol*, 2007, 48(11): 2093–2124.
- [54] 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.
- [55] Farkaš J, Böhm F, Wallmann K, Blenkinsop J, Eisenhauer A, Van Geldern R, Munnecke A, Voigt S, Veizer J. Calcium isotope record of Phanerozoic oceans: Implications for chemical evolution of seawater and its causative mechanisms[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71(21): 5117–5134.
- [56] Tipper E T, Galy A, Bickle M J. Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents: Implications for the oceanic Ca cycle[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 247(3/4): 267–279.