

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2020.159>



# 深部碳循环的锌同位素示踪研究进展

王照雪, 刘盛遨\*, 李孟伦, 李曙光

中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083

**摘要:** 深部碳循环和地球表层的碳循环一起构成了全球的碳循环. 因为地球超过 90% 的碳都位于深部, 深部碳循环研究对于理解地球长期的气候变化具有重要的科学意义. 深部碳循环研究涉及多个科学问题, 其中最重要的科学问题之一是如何准确识别地幔中的碳是再循环的地表碳. 锌作为亲石元素, 广泛存在于岩浆岩、地幔和碳酸盐岩中. 地幔和地表沉积碳酸盐岩之间锌同位素组成存在显著的差异, 而板块俯冲脱水、地幔部分熔融和岩浆结晶分异等过程导致的锌同位素分馏较为有限, 因此锌同位素具有示踪深部碳循环的潜力. 系统阐述了锌同位素示踪深部碳循环的原理, 回顾了目前应用锌同位素示踪深部碳循环取得的阶段性成果, 并指出锌、镁同位素联合示踪有望成为未来深部碳循环研究的主流.

**关键词:** 深部碳循环; 锌同位素; 地幔; 碳酸盐岩; 地球化学.

中图分类号: P597.2

文章编号: 1000-2383(2020)06-1967-10

收稿日期: 2020-01-15

## Advances on Application of Zinc Isotope as a Tracer for Deep Carbon Cycles

Wang Zhaoxue, Liu Sheng'ao\*, Li Menglun, Li Shuguang

State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences,  
Beijing 100083, China

**Abstract:** The deep carbon cycle and surface's carbon cycle together constitute the global carbon cycle. Research on deep carbon cycles is of significance for understanding the long-term climate change of the Earth given that >90% of Earth's carbon is stored in the deep Earth. Research on deep carbon cycles involves many aspects, among which one of the most important scientific issues is how to accurately identify recycled surface carbon in the mantle. Zinc (Zn) is a lithophile element and widely distributed in igneous rocks, mantle and sedimentary carbonates. There is a large Zn isotope difference between marine carbonates and the terrestrial mantle. Also, subduction-related dehydration, partial melting and magmatic differentiation only result in limited Zn isotope fractionation. Thus, Zn isotope has the potential as a novel tracer for deep carbon cycles. In this paper, the principle and potentiality of Zn isotope utilized as a tracer for deep carbon cycle are reviewed and the advances of using Zn isotope to trace deep carbon cycles in previous studies are presented. In addition, the combination between Zn and magnesium (Mg) isotopes is expect to the essential aspect of the deep carbon cycles in the future.

**Key words:** deep carbon cycle; Zn isotope; mantle; carbonate; geochemistry.

## 0 引言

碳的地球化学循环研究是地球系统科学研究

的重要组成部分, 可分为地球表层碳循环(大气圈-水圈-生物圈-土壤圈)和地球深部碳循环(地球表层-地球深部)两部分. 尽管地球表层的碳

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(No.41730214); 优秀青年基金项目(No.41622303).

作者简介: 王照雪(1996-), 女, 硕士研究生, 主要从事锌同位素地球化学研究. ORCID: 0000-0002-2999-6695. E-mail: zwxwang@cugb.edu.cn

\* 通讯作者: 刘盛遨, E-mail: lsa@cugb.edu.cn

引用格式: 王照雪, 刘盛遨, 李孟伦, 等, 2020. 深部碳循环的锌同位素示踪研究进展. 地球科学, 45(6):1967-1976.

循环直接控制了地球的气候、形成了现今宜居的地球,但地球超过 90% 的碳集中在地球深部(即地幔和地核; Hazen and Schiffrics, 2013). 板块俯冲会将地表沉积碳酸盐岩带入地球深部,然后通过火山作用将碳以 CO<sub>2</sub> 的形式释放回到地表,这一过程就是深部碳循环. 因此,在长期的地质演化过程中,地球的深部碳循环能够显著影响地球表层以及全球的碳循环,具有十分重要的研究意义.

深部碳循环涉及的科学问题很多,包括俯冲带碳酸盐岩的命运,再循环碳在地幔的储存位置、存在形式、与氧逸度的关系,不同类型岩浆的来源深度、携带碳的能力及碳酸岩浆形成条件(它是岩浆温度、压力和成分的函数),深部碳循环的通量(包括通过板块俯冲再循环进入地幔通量和通过火山作用由深部向大气释放 CO<sub>2</sub> 通量),深部碳循环对表层碳循环的影响等多学科问题(Dasgupta and Hirschmann, 2010; 张洪铭和李曙光, 2012). 在这些科学问题中,准确识别地幔中哪些碳是再循环的壳源碳是深部碳循环研究的第一步.

通过碳同位素示踪深部碳循环是最直接的方式,但大部分再循环的壳源碳和原始幔源碳均为无机碳,对此碳同位素很难区分(Deines, 2002). 此外,碳同位素在岩浆去气过程中会发生显著的分馏(Aubaud *et al.*, 2005),使得岩浆岩(尤其是火山岩)的碳同位素组成无法准确代表地幔源区的碳同位素组成. Walter *et al.* (2008) 根据岩浆携带的地球深部金刚石具有轻的碳同位素,推测地幔深部有再循环的地表碳酸盐岩;但金刚石的形成与含碳流体有关且在自然样品中极其罕见,因此仅利用碳同位素示踪地幔源区是否存在碳酸盐岩有一定的局限性,必须寻找、开拓其他同位素示踪技术来区分再循环的壳源碳和原始幔源碳. 随着同位素分析技术的发展,尤其是多接收等离子体质谱(MC-ICPMS)的应用,许多过去用热电离质谱仪无法精确测量的同位素都可以获得很高的测量精度和准确度,因此,一些非传统同位素(如 Mg、Ca 等)的地球化学研究迅速成为近年来国际地球化学的前沿研究领域. 由于 Ca 和 Mg 是俯冲洋壳携带的沉积物中碳酸盐矿物的主要元素,且碳酸盐岩和地幔之间的 Ca-Mg 同位素组成存在差异,因此它们具备示踪深部碳循环的潜力(Liu and Li, 2019). Huang *et al.* (2011) 率先通过对夏威夷玄武岩的 Ca 同位素研究,提出夏威夷地幔柱源区有约 4% 的古老海洋沉积碳酸盐岩的加

入. Yang *et al.* (2012) 发现中国东部 ≤ 110 Ma 的玄武岩具有轻的 Mg 同位素组成,开拓了利用玄武岩的 Mg 同位素组成示踪深部碳循环. 随后的一系列实例研究进一步表明 Ca、Mg 同位素是示踪深部碳循环的新兴示踪计(Huang *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2015, 2017a; Tian *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2017; 沈骥等, 2019).

近年的研究表明锌同位素是一个新兴的深部碳循环示踪计(Liu *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2018b; Liu and Li, 2019; Beunon *et al.*, 2020). 本文首先总结锌同位素示踪深部碳循环的原理,包括板块俯冲脱水、地幔部分熔融和岩浆结晶分异等过程中的同位素地球化学行为,然后列举锌同位素在示踪深部碳循环方面取得的阶段性进展.

## 1 锌元素和同位素体系

锌(Zn)位于元素周期表中第四周期第 II B 族,是中度挥发性元素. 处于原子状态时,锌的电子结构是 [Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>. 锌只有一个离子价态为 Zn<sup>2+</sup> ([Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>0</sup>), 在八面体配位中的离子半径是 0.74 Å. 锌是中度不相容元素,同时具有亲石性和亲硫性,但其亲石性通常大于亲硫性. 锌在自然界中存在 5 个稳定同位素,分别为 <sup>64</sup>Zn (49.2%)、<sup>66</sup>Zn (27.8%)、<sup>67</sup>Zn (4.0%)、<sup>68</sup>Zn (18.4%) 和 <sup>70</sup>Zn (0.6%) (Shields *et al.*, 1964). 与其他稳定同位素的表达方式类似,锌同位素的表达方式为:

$$\delta^{66}\text{Zn} = \left[ \left( \delta^{66}\text{Zn} / \delta^{64}\text{Zn} \right)_{\text{样品}} / \left( \delta^{66}\text{Zn} / \delta^{64}\text{Zn} \right)_{\text{标准}} - 1 \right] \times 1000, \quad (1)$$

$$\delta^{68}\text{Zn} = \left[ \left( \delta^{68}\text{Zn} / \delta^{64}\text{Zn} \right)_{\text{样品}} / \left( \delta^{68}\text{Zn} / \delta^{64}\text{Zn} \right)_{\text{标准}} - 1 \right] \times 1000. \quad (2)$$

锌同位素国际通用标准物质为 JMC-Lyon (JMC3-0749L) 溶液. 通常用  $\delta^{66}\text{Zn}$  表示待测样品的锌同位素组成,  $\delta^{66}\text{Zn}$  高表示该样品具有较重的锌同位素组成,反之具有较轻的锌同位素组成.

## 2 锌同位素示踪深部碳循环的原理

### 2.1 碳酸盐岩与地幔锌含量对比

地表碳酸盐岩矿物主要包括方解石、白云石、菱镁矿、菱锌矿、菱铁矿等. 钙(Ca)和镁(Mg)通常是碳酸盐岩中含量最高的 2 个金属元素,分别构成了富钙和富镁的碳酸盐岩端元. Zn<sup>2+</sup> (0.74 Å) 和 Mg<sup>2+</sup> (0.72 Å) 的离子半径相似,因此微量的 Zn<sup>2+</sup> 主

要代替  $Mg^{2+}$  进入碳酸盐矿物的晶格中(Reeder *et al.*, 1999),这是锌同位素能够示踪地表碳酸盐岩再循环进入深部地幔的先决条件。

锌在碳酸盐岩中以微量元素的形式存在,含量变化范围较大,钙质碳酸盐岩的平均锌含量约为  $20 \mu\text{g/g}$ (Turekian and Wedepohl, 1961).由于  $Zn^{2+}$  是取代碳酸盐矿物中的  $Mg^{2+}$  进入碳酸盐岩中,所以碳酸盐岩中的锌含量与镁含量变化趋势基本一致,即富镁碳酸盐岩的锌含量更高.Li *et al.*(2014)在中国西天山超高压/低温变质带榴辉岩中发现了碳酸盐矿物包裹体的成分分带,其中白云石的锌含量为  $114\sim 147 \mu\text{g/g}$ ,菱镁矿的锌含量可以达到  $161\sim 449 \mu\text{g/g}$ .锌在地幔中以微量元素的形式存在,原始地幔的锌含量为  $\sim 55 \mu\text{g/g}$ (McDonough and Sun, 1995).因此,深俯冲的富镁碳酸盐岩(白云石、菱镁矿)与地幔之间的锌含量比值高达  $2\sim 8$ .虽然钙质碳酸盐岩的锌含量较低( $\sim 20 \mu\text{g/g}$ ),但其与地幔之间的锌含量比值( $[Zn]_{\text{碳酸盐}}/[Zn]_{\text{地幔}}$ )仍较高,可以达到  $0.4$ ;并且由于锌是中等不相容元素,亏损地幔橄榄岩的锌含量比原始饱满地幔更低(可低至  $30 \mu\text{g/g}$ 左右)(Le Roux *et al.*, 2010),导致  $[Zn]_{\text{碳酸盐}}/[Zn]_{\text{地幔}}$  接近甚至大于  $1$ .综上所述,当地幔中有钙质或镁质碳酸盐岩加入时,该混合源区的锌含量均会发生显著变化,即碳酸盐岩的加入足以引起地幔的锌含量发生变化。

## 2.2 碳酸盐岩与地幔之间显著的锌同位素组成差异

Chen *et al.*(2013)最早根据大洋玄武岩的锌同位素研究提出地幔的锌同位素组成为  $0.28\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$  (2SD).Wang *et al.*(2017)基于对全球橄榄岩和玄武岩的高精度锌同位素分析,发现地幔部分熔融存在可检测到的锌同位素分馏,厘定了上地幔的锌同位素组成为  $0.20\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$  (2SD).Sossi *et al.*(2018)对意大利 Balmuccia 的橄榄岩和科马提岩的锌同位素进行研究,发现两种类型岩石的  $\delta^{66}\text{Zn}$  基本一致,提出全硅酸盐地球(BSE)的锌同位素值为  $0.16\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$  (2SD).同年,McCoy-West *et al.*(2018)依据 Baffin 群岛地区苦橄岩的锌同位素组成,估计 Baffin 地幔的  $\delta^{66}\text{Zn}$  为  $0.20\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$  (2SD).Liu *et al.*(2019)根据蚀变程度最低的深海橄榄岩和未蚀变的蛇绿岩套中橄榄岩的锌同位素组成,厘定了大洋地幔的锌同位素组成为  $0.19\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$  (2SD).

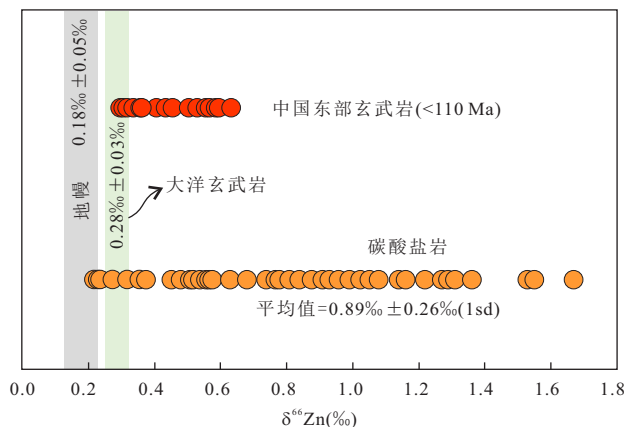


图1 地幔橄榄岩、碳酸盐岩和中国东部  $<110 \text{ Ma}$  玄武岩的锌同位素组成

Fig.1 The zinc isotope compositions of mantle peridotites, carbonates, and basalts of eastern China ( $<110 \text{ Ma}$ )  
数据来源:碳酸盐岩(Pichat *et al.*, 2003;Liu *et al.*, 2017b;Sweere *et al.*, 2018;Wang *et al.*, 2018a);中国东部玄武岩(Liu *et al.*, 2016;Wang *et al.*, 2017);地幔(Wang *et al.*, 2017;Sossi *et al.*, 2018);大洋玄武岩(Chen *et al.*, 2013;Wang *et al.*, 2017)

碳酸盐岩从海水沉淀的过程中,重的锌同位素优先进入碳酸盐岩表面或晶格中(Dong and Wasyl-enki, 2016;Mavromatis *et al.*, 2019),从而导致海相碳酸盐岩具有比海水更重的锌同位素组成.例如,Pichat *et al.*(2003)对赤道附近东太平洋的ODP849岩心中138段的52个碳酸盐岩样品的研究显示,其形成时间为  $3\sim 173.8 \text{ ka}$ ,锌同位素组成的范围为  $0.32\text{‰}\sim 1.34\text{‰}$  ( $n=52$ ),平均值为  $0.91\text{‰} \pm 0.24\text{‰}$ ,比地幔的锌同位素组成平均重  $\sim 0.73\text{‰}$  (最大达到  $\sim 1.2\text{‰}$ ).Liu *et al.*(2017b)对浙江长兴县煤山  $P$ - $T$  金钉子剖面55个碳酸盐岩样品进行了锌同位素研究,获得其锌同位素比值( $\delta^{66}\text{Zn}$ )为  $0.22\text{‰}\sim 1.21\text{‰}$ 、平均值为  $0.75\text{‰} \pm 0.50\text{‰}$ ,比地幔的锌同位素值重  $0.56\text{‰}$  (最大达到  $\sim 1.0\text{‰}$ ).所有报道的碳酸盐岩的锌同位素数据总结如图1所示,从图1中可以看到,全球碳酸盐岩的锌同位素组成显著高于地幔值.因此,碳酸盐岩和地幔之间锌同位素组成的显著差异造就了锌同位素能够示踪深部碳循环的又一先决条件。

## 2.3 板块俯冲过程中的锌同位素地球化学行为

碳酸盐岩通过板块俯冲作用进入地幔,从而实现地表碳向地球深部的转化,这构成了全球深部碳循环的重要部分.板块俯冲过程中锌同位素是否会发生分馏对应用锌同位素示踪深部碳循环至关

重要。

Pons *et al.* (2016) 报道了阿尔卑斯变质蛇绿岩的锌同位素组成, 该套蛇绿岩来自古老板块, 记录了不同程度的变质作用阶段 (绿片岩相至榴辉岩相)。研究表明, 由于溶解在流体中的  $\text{ZnCO}_3$  和  $\text{ZnSO}_4$  组分相对富集重的锌同位素 (Fuji *et al.*, 2011), 因此发生变质脱水作用的蛇纹岩的  $\delta^{66}\text{Zn}$  值 ( $0.16\% \pm 0.06\%$ ) 低于未发生变质脱水作用的蛇绿岩的  $\delta^{66}\text{Zn}$  ( $0.32\% \pm 0.08\%$ ), 该过程产生的锌同位素分馏约为  $0.16\%$ 。这表明残留的脱水洋壳具有比 MORB 更轻的锌同位素组成, 与碳酸盐岩具有高的  $\delta^{66}\text{Zn}$  值相反。Inglis *et al.* (2017) 选择西阿尔卑斯山 Chenaillet、Queyras 和 Zermatt-Saas 三个地区变质蛇绿岩套中的变质玄武岩和变质辉长岩样品进行锌同位素研究, 发现洋壳发生海底脱水和氧化作用时形成的程度较低的绿片岩相变质岩石的  $\delta^{66}\text{Zn}$  值为  $0.20\% \pm 0.04\%$ ; 残余板块中的岩石进一步发生中等程度的蓝片岩相变质, 其  $\delta^{66}\text{Zn} = 0.17\% \pm 0.15\%$ ; 洋壳在高压变质过程中脱水形成较高变质程度的榴辉岩相, 其中玄武质榴辉岩的  $\delta^{66}\text{Zn} = 0.27\% \pm 0.09\%$ , 辉长质榴辉岩的  $\delta^{66}\text{Zn} = 0.22\% \pm 0.19\%$ 。由此可见, 板块俯冲脱水过程中, 发生不同脱水变质程度的岩石的锌同位素值在误差范围内是一致的。这说明俯冲洋壳变质脱水过程中, 随流体迁移的锌是有限的。因此, 虽然板块俯冲过程中会释放较重的  $\delta^{66}\text{Zn}$  进入到流体中, 但俯冲脱水过程引起的同位素变化非常有限, 与大洋中脊玄武岩锌同位素组成相似的岛弧玄武岩就是很好的佐证 (Huang *et al.*, 2018)。并且, 俯冲变质脱水过程产生的有限的锌同位素分馏与碳酸盐岩和地幔之间巨大的锌同位素差异相比可忽略不计。

#### 2.4 地幔部分熔融及岩浆分异过程中的锌同位素行为

地表碳通过板块俯冲作用进入地球深部, 深部的碳再通过岩浆作用喷发至地表, 构成了完整的全球深部碳循环。前文已经讨论板块俯冲过程中锌同位素基本不发生变化或其变化可忽略不计, 这保证了锌同位素可以示踪地表碳转化为深部碳这一过程。然而, 岩浆从地幔源区到侵位、喷发的过程中, 会经历部分熔融和岩浆分异, 查明这一系列过程以及地幔源区的组成差异是否会引起锌同位素分馏对于锌同位素示踪深部碳循环具有重要意义。

Chen *et al.* (2013) 对来自夏威夷基拉韦厄伊基

火山湖的同源火山岩进行研究, 发现其  $\text{MgO}$  含量变化较大 ( $26.87\% \sim 2.37\%$ ; Helz, 1987), 锌同位素组成存在轻微的变化 ( $0.27\% \sim 0.36\%$ ), 且锌同位素值和岩浆分异指标之间存在相关性。该结果表明该地区玄武岩的锌同位素变化可能是橄榄石或铁-钛氧化物分离结晶的结果, 但该过程直到分异的末端 ( $\text{MgO} < 2.37\%$ ) 仅引起  $< 0.1\%$  的锌同位素变化。Doucet *et al.* (2016) 报道了 11 个来自维季姆河和塔里亚特的含石榴子石和尖晶石饱满橄榄岩以及 6 个难熔尖晶石方辉橄榄岩的锌同位素组成, 发现饱满橄榄岩具有一致的锌同位素组成 ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.30\% \pm 0.03\%$ ), 难熔橄榄岩的  $\delta^{66}\text{Zn}$  为  $0.10\% \sim 0.18\%$  (平均值为  $0.14\% \pm 0.03\%$ ), 提出地幔部分熔融过程中的锌同位素分馏受单斜辉石和石榴子石稳定性的控制。因此, 对于饱满橄榄岩和难熔橄榄岩之间较大的锌同位素组成差异, Doucet *et al.* (2016) 认为是由于地幔熔融过程中熔体抽取的程度 ( $> 30\%$ ) 和深度造成了锌同位素发生分馏 ( $0.16\%$ )。然而, Doucet *et al.* (2016) 报道的石榴子石橄榄岩的锌同位素数据不准确 (Huang *et al.*, 2018)。Wang *et al.* (2017) 对大量地幔橄榄岩及其单矿物和大洋玄武岩进行了高精度 Zn 同位素分析, 结果显示未交代橄榄岩的  $\delta^{66}\text{Zn}$  变化范围为  $0.11\% \sim 0.23\%$ , 平均值为  $0.18\% \pm 0.06\%$  (2SD,  $n=25$ ); 从其中分离出的矿物之间的锌同位素差异表现为橄榄石和辉石之间的锌同位素分馏接近 0, 而尖晶石的  $\delta^{66}\text{Zn}$  比共生橄榄石的  $\delta^{66}\text{Zn}$  重  $0.12\% \pm 0.07\%$ , 这是由于锌在尖晶石中为四配位数而在橄榄石和辉石中为六配位数。由此可见, 源区存在尖晶石可能会使部分熔融过程锌同位素发生轻微变化。此外, Wang *et al.* (2017) 发现大洋中脊玄武岩 (MORB) 的  $\delta^{66}\text{Zn}$  值变化范围很小 ( $0.27\% \sim 0.30\%$ ), 平均值为  $0.28\% \pm 0.03\%$  (2SD,  $n=6$ ); 洋岛玄武岩 (OIB) 的  $\delta^{66}\text{Zn}$  变化范围相对较大 ( $0.25\% \sim 0.40\%$ ), 平均值为  $0.30\% \pm 0.11\%$  (2SD,  $n=8$ )。因为锌是单一价态元素, 可以排除氧化还原反应对锌同位素组成的影响。因此, 对于橄榄岩和玄武岩 (MORB, OIB) 之间存在的锌同位素差异 ( $\sim 0.1\%$ ), Wang *et al.* (2017) 认为是地幔部分熔融造成的。Sossi *et al.* (2018) 研究认为,  $\text{Zn}^{2+}$  在熔体中以四配位形式存在, 在地幔主要矿物中以六配位形式存在,  $\text{Zn}^{2+}$  的配位数越低则键长越短, 倾向于富集重锌同位素, 故地幔部分熔融过程中的锌同位素分馏是由熔体与地幔矿物之间配位数差异导致

的.这一结论与OIB和MORB具有相似的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值,以及石榴子石相橄榄岩和尖晶石相橄榄岩具有相似的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值的事实一致.Sossi *et al.* (2018)对来自巴尔穆恰造山带的科马提岩和橄榄岩进行了锌同位素分析,其中19个橄榄岩的平均 $\delta^{66}\text{Zn}=0.14\text{‰}\pm 0.05\text{‰}$  (2SD),19个科马提岩的平均 $\delta^{66}\text{Zn}=0.19\text{‰}\pm 0.05\text{‰}$  (2SD),在误差允许范围内两种类型岩石的锌同位素组成一致.因此,部分熔融和岩浆分异过程中锌同位素会轻微变重( $\sim 0.1\text{‰}$ ),但与碳酸盐岩和地幔之间的锌同位素组成差值相比可以忽略不计.换句话说,锌同位素组成高于 $\sim 0.3\text{‰}$ 的玄武质岩浆不可能是部分熔融和岩浆分异的结果,而更可能是再循环碳酸盐岩加入地幔源区的结果,此为锌同位素示踪深部碳循环的又一重要前提条件.Moynier *et al.* (2017)对锌同位素在表生作用等其他地质过程中的地球化学行为已有较为详细的综述,本文对此不再阐述.

### 3 锌同位素示踪深部碳循环的实例

#### 3.1 中国东部玄武岩的锌同位素研究

Liu *et al.* (2016)系统研究了中国东部中—新生代玄武岩的锌同位素组成,根据样品的年龄和地球化学特征将其划分为两组:(1)形成时间为132 Ma的义县玄武岩,被划分为 $>120$  Ma系列,具有与MORB和OIB一致的锌同位素组成, $\delta^{66}\text{Zn}$ 的范围为 $0.23\text{‰}\sim 0.32\text{‰}$ ,平均值为 $0.27\text{‰}\pm 0.06\text{‰}$  ( $n=5$ , 2SD);(2)年龄范围在110~4 Ma之间的义县、安峰山等9个地区的玄武岩被统一划分为 $<110$  Ma系列, $\text{SiO}_2$ 含量为 $40.9\%\sim 49.8\%$ ,锌含量为 $86\sim 196$   $\mu\text{g/g}$ ,具有OIB型和MORB型的微量元素分配特征,富集轻稀土元素铈和钽(Yang and Li, 2008; Huang *et al.*, 2015),初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 $0.70328\sim 0.70537$ , $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值为 $-4.0\sim +6.8$ (Yang and Li, 2008; Huang *et al.*, 2015).这些样品的锌同位素组成显著高于地幔值, $\delta^{66}\text{Zn}$ 的范围为 $0.30\text{‰}\sim 0.63\text{‰}$  ( $n=48$ ). $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与部分熔融指标( $\text{Sm}/\text{Y}$ 、 $\text{Nb}/\text{Y}$ 、 $\text{Nb}$ )、 $\text{Zn}/\text{Fe}$ 、 $\text{Zn}$ 含量均呈正相关,与 $\text{SiO}_2$ 含量呈负相关.

如上所述,橄榄石和/或铁—钛氧化物结晶分异可以导致锌同位素变重,但中国东部 $<110$  Ma的玄武岩样品的高MgO含量(平均值 $=8.9\%$ )可以排除矿物结晶分异的影响.锌是中度挥发性元素,轻的锌同位素更易进入挥发分中(John *et al.*, 2008).

然而,中国东部 $<110$  Ma玄武岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与Zn含量和Nb含量之间的正相关关系可以排除岩浆去气过程中由于挥发导致的锌同位素变重的影响,因为Nb是极难挥发性元素.亏损的Sr-Nd同位素组成和Nb、Ta正异常(Tang *et al.*, 2006; Yang and Li, 2008; Huang *et al.*, 2015),以及 $\delta^{66}\text{Zn}$ 和Nb含量之间的正相关可以排除地壳混染的影响.因此,结合 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与 $\delta^{26}\text{Mg}$ 之间的负相关性以及 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之间的正相关,Liu *et al.* (2016)提出中国东部 $<110$  Ma的玄武岩的高 $\delta^{66}\text{Zn}$ 比值是源区受到再循环碳酸盐岩交代的结果,Zn含量和Zn同位素之间的正相关性进一步表明再循环碳酸盐岩主要是富Zn的镁质碳酸盐(如白云石+菱镁矿).

#### 3.2 碱性玄武岩成分变化机制的锌同位素新约束

自然界碱性玄武岩系列岩石的成分变化很大,其具有的独特地球化学特征一直被当作是地幔组成不均一的重要证据,因此碱性玄武岩的成因及其成分变化机制一直备受关注.前人根据实验岩石学和微量元素模拟结果提出玄武质熔体连续分离结晶和地幔差异熔融模型(O'Hara and Yoder, 1967; Frey *et al.*, 1978; Caroff *et al.*, 1997)以及熔体与橄榄岩反应模型(Lundstrom, 2000; Pilet *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2017; Li and Wang, 2018),来解释自然界碱性玄武岩的成分变化机制.实验岩石学研究结果显示碳酸盐化的橄榄岩或辉石岩熔融是形成碱性玄武岩硅不饱和的重要条件(Dasgupta *et al.*, 2007).Wang *et al.* (2018b)选择57个具有代表性的来自山东半岛的新生代不同成分的碱性玄武岩开展了锌同位素研究,对中国东部板内碱性玄武岩的成因及其成分变化机制提出了新的认识.

根据岩性可将样品分为强碱性玄武岩(霞石岩)和弱碱性玄武岩(碧玄岩和碱性橄榄玄武岩).所有样品的 $\delta^{66}\text{Zn}$ ( $0.31\text{‰}\sim 0.48\text{‰}$ )均比地幔值更重,反映源区有富集重 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的再循环沉积碳酸盐的加入.强碱性玄武岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ ( $0.45\text{‰}\pm 0.04\text{‰}$ , 2SD)较重,与 $\text{SiO}_2$ 及不相容元素之间无相关性,故其成分和同位素变化是碳酸盐化地幔不同熔融程度的结果;弱碱性玄武岩具有比强碱性玄武岩更轻的 $\delta^{66}\text{Zn}$ ( $0.34\text{‰}\pm 0.06\text{‰}$ , 2SD),与 $\text{SiO}_2$ 呈负相关,与全碱含量和不相容元素(Nb、Th、Zn)含量呈正相关,并且具有更富集的Sr-Nd同位素组成,故其成分和同位素变化是硅不饱和熔体与岩石圈地幔橄榄岩反

应的结果. 据此, Wang *et al.* (2018b) 通过锌同位素证实碳酸盐化熔体与岩石圈地幔反应是中国东部板内碱性玄武岩成分变化的主要原因.

### 3.3 峨眉山大火成岩省的锌同位素研究

Yang and Liu (2019) 对峨眉山大火成岩省的 26 个苦橄岩、高钛和低钛玄武岩进行了锌同位素研究, 所有样品的锌同位素组成很均一, 其  $\delta^{66}\text{Zn}$  范围为 0.24‰~0.34‰. 通过橄榄石和熔体的镁-铁交换平衡计算出母岩浆的组成, 选取与其成分接近的苦橄岩样品的同位素组成代表源区的同位素组成. 苦橄岩的 Zn 和 MgO 含量之间具有负相关关系, 且其中橄榄石和辉石斑晶的  $\delta^{66}\text{Zn}$  比全岩的  $\delta^{66}\text{Zn}$  轻 0.15‰, 表明橄榄石的堆晶作用会降低岩浆的锌含量和锌同位素比值. 排除分离结晶和橄榄石堆晶的影响后, 计算得到母岩浆的  $\delta^{66}\text{Zn}$  为  $0.33\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ , 比地幔的锌同位素值重  $\sim 0.17\text{‰}$ . 此外, 与全球科马提岩及大洋产出的苦橄岩的锌同位素组成相比较, 峨眉山大火成岩省苦橄岩的  $\delta^{66}\text{Zn}$  偏重  $\sim 0.10\text{‰}$ , 模拟计算表明该锌同位素组成不可能由正常橄榄岩在高比例熔融下产生. 结合端元混合模拟, Yang and Liu (2019) 提出峨眉山苦橄岩的岩浆源区存在  $\sim 15\%$  的再循环洋壳物质(榴辉岩), 再循环洋壳加入改变了源区橄榄岩的锌同位素组成后经历高比例熔融, 形成苦橄岩的母岩浆; 同时, 根据锌同位素组成与 Ca/Al 之间缺乏相关性指出地幔源区没有或者仅有极少碳酸盐岩再循环进入下地幔, 揭示了锌同位素可以示踪地幔源区中再循环的洋壳.

### 3.4 洋岛玄武岩源区不均一的锌同位素约束

锌作为一个全新的深部碳循环示踪剂, 最近也受到了国际研究者的广泛关注. Beunon *et al.* (2020) 收集了所有洋中脊玄武岩 (MORBs) 和洋岛玄武岩 (OIBs) 的锌含量和锌同位素数据, 发现洋岛玄武岩的锌含量 ( $(74 \pm 9 \sim 124 \pm 7) \times 10^{-6}$ ) 和 Zn/Fe 值 ( $(9.7 \pm 0.7 \sim 13.3 \pm 0.7) \times 10^4$ ) 系统高于洋中脊玄武岩 ( $(62 \pm 10 \sim 73 \pm 11) \times 10^{-6}$ ,  $(9.0 \pm 1.6 \sim 10.2 \pm 1.0) \times 10^4$ ). 与洋中脊玄武岩 ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.24\text{‰} \pm 0.01\text{‰} \sim 0.31\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$ ) 相比, 洋岛玄武岩的锌同位素更重 ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.21\text{‰} \pm 0.07\text{‰} \sim 0.4\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ ). Beunon *et al.* (2020) 选取 90%~95% 的 MORB 型榴辉岩和 5%~10% 的高压碳酸盐岩混合作为碳质榴辉岩端元, 与橄榄岩端元混合模拟, 发现洋中脊玄武岩的 Zn 含量、Zn/Fe、 $\delta^{66}\text{Zn}$  基本都在碳质榴辉岩和橄榄岩混合范围内, 模拟计算表明  $\leq 6\%$  的含

碳洋壳俯冲进入饱满地幔可以解释洋岛玄武岩的高 Zn 含量、高  $\delta^{66}\text{Zn}$ 、以及 Zn 含量与 Sr-Nd 同位素之间的关系.

### 3.5 锌同位素示踪壳内碳循环的潜力与问题

越来越多的研究表明, 大陆弧岩浆释放的  $\text{CO}_2$  是全球深部碳循环的重要组成部分 (如 Lee *et al.*, 2013). 因此, 如何示踪地壳内部碳循环是一个重要的科学问题, 而花岗岩作为地壳熔融的产物是最理想的研究对象. Wang *et al.* (2020) 对一系列不同岩性的喜马拉雅淡色花岗岩开展了系统的 Zn 同位素研究, 结果显示喜马拉雅淡色花岗岩的 Zn 同位素组成的范围很宽 ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.35\text{‰} \sim 0.69\text{‰}$ ); 其中含石榴子石淡色花岗岩具有异常重的 Zn 同位素组成, 且 Zn 同位素组成与指示高硅岩浆分异的微量元素指标之间具有良好相关性, 证明高硅花岗岩分异过程存在显著的 Zn 同位素分馏. 该结果揭示了直接利用高硅花岗岩的 Zn 同位素组成探讨其源区组成需谨慎判断. 相较于其他类型淡色花岗岩, 二云母淡色花岗岩的 Zn 同位素组成变化很小、受岩浆分异的影响最弱, 更能代表喜马拉雅淡色花岗岩源区的同位素组成. Wang *et al.* (2020) 的研究揭示了高硅花岗岩结晶分异过程中可能导致显著的锌同位素分馏, 这给应用锌同位素示踪壳内碳循环提出了新的挑战.

## 4 Zn-Mg 同位素联合示踪体系

目前已有不少文献报道了幔源岩浆岩的钙、镁、锌同位素组成, 并且将所观察到的同位素异常归因于地幔源区含有再循环的碳酸盐岩 (Liu *et al.*, 2016, 2017a; Sun *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2018; Tian *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018b; Zhu *et al.*, 2020). 然而, 由于地质过程的多样性和复杂性, 一些过程可能会产生与再循环碳酸盐岩加入地幔造成的一致同位素变化方向, 故有不少研究者质疑是否能应用金属稳定同位素示踪深部碳循环. 对于这些挑战的解决方案, Li *et al.* (2017) 和 Liu and Li (2019) 做了详细阐述, 本文仅简单介绍扩散引起的同位素效应.

在熔体上升穿过岩石圈地幔过程中, 可能同时发生化学扩散或热扩散并导致同位素分馏, 给同位素示踪深部碳循环带来困难 (Liu and Li, 2019). 热扩散发生时, 熔体 (高温端) 会富集轻的同位素, 而岩石圈地幔橄榄岩 (低温端) 富集重的同位素 (Rich-

ter *et al.*, 2008);该过程可以解释玄武岩熔体中观察到的轻镁同位素异常,却无法解释在同样的样品中观察到的重锌同位素异常,因为热扩散过程导致的金属同位素分馏具有相同的方向.由此可见,中国东部新生代玄武岩轻镁、重锌同位素异常不是热扩散的结果.玄武岩熔体的MgO含量显著低于地幔,由此产生的浓度差异导致熔体上升穿过岩石圈地幔的过程中可能发生化学扩散,轻镁同位素优先从橄榄岩扩散进入熔体,该过程也可以解释玄武岩熔体中观察到的轻镁同位素异常.而锌与镁不同,玄武岩熔体具有比地幔更高的锌含量,发生化学扩散时会导致玄武岩中的轻锌同位素向橄榄岩扩散,最终熔体具有重的锌同位素组成和更低的锌含量.中国东部新生代玄武岩具有重的锌同位素组成和非常高的锌含量(Liu *et al.*, 2016),其锌同位素与锌含量之间存在正相关关系,这与化学扩散导致的分馏方向相反.因此,中国东部新生代玄武岩轻镁、重锌同位素异常也不是化学扩散的结果(Liu and Li, 2019).需要强调的是,对于扩散可能导致的同位素分馏效应,单一的同位素体系可能具有一定的局限性,联合Zn-Mg同位素体系能为解决这一问题提供新的思路.

## 5 结论与展望

本文系统阐述了碳酸盐岩和地幔之间具有显著的锌浓度和同位素组成差异,以及地幔部分熔融和岩浆结晶分异、板块俯冲过程中有限的锌同位素分馏,论证了锌同位素可以示踪深部碳循环的原理和基本前提.系统回顾了锌同位素示踪深部碳循环的实例及其取得的阶段性成果,例如应用锌同位素限定了中国东部新生代玄武岩源区存在碳酸盐岩、约束了碱性玄武岩成分变化机制和洋岛玄武岩源区不均一性,峨眉山大火成岩省的锌同位素研究表明锌同位素可以示踪地幔源区中再循环的洋壳.最后论述了锌同位素如何解决镁同位素在示踪深部碳循环方面遇到的扩散效应问题.

深部碳循环涉及板块俯冲、地幔熔融和岩浆作用等一系列过程,在这些过程中金属同位素可能发生不同程度的分馏;此外,金属同位素准确示踪深部碳循环严重依赖再循环碳酸盐岩的种属,例如钙质碳酸盐岩的镁和锌含量很低.因此,单一的金属同位素示踪体系有时存在多解性.多个金属同位素体系联合应成为未来深部碳循环示踪的主流.

## References

- Aubaud, C., Pineau, F., Hékinian, R., et al., 2005. Degassing of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in Submarine Lavas from the Society Hotspot. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(3–4): 511–527. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.04.047>
- Beunon, H., Mattielli, N., Doucet, L. S., et al., 2020. Mantle Heterogeneity through Zn Systematics in Oceanic Basalts: Evidence for a Deep Carbon Cycling. *Earth-Science Reviews*, 103174. <https://doi.org/10.1016/j.earsci-rev.2020.103174>
- Caroff, M., Maury, R. C., Guille, G., et al., 1997. Partial Melting below Tubuai (Austral Islands, French Polynesia). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127(4): 369–382. <https://doi.org/10.1007/s004100050286>
- Chen, C. F., Liu, Y. S., Feng, L. P., et al., 2018. Calcium Isotope Evidence for Subduction-Enriched Lithospheric Mantle under the Northern North China Craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238: 55–67. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.06.038>
- Chen, H., Savage, P. S., Teng, F. Z., et al., 2013. Zinc Isotope Fractionation during Magmatic Differentiation and the Isotopic Composition of the Bulk Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 369–370: 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.02.037>
- Dasgupta, R., Hirschmann, M. M., 2010. The Deep Carbon Cycle and Melting in Earth's Interior. *Earth and Planetary Science Letters*, 298(1–2): 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.06.039>
- Dasgupta, R., Hirschmann, M. M., Smith, N. D., 2007. Partial Melting Experiments of Peridotite + CO<sub>2</sub> at 3 GPa and Genesis of Alkaline Ocean Island Basalts. *Journal of Petrology*, 48(11): 2093–2124. <https://doi.org/10.1093/ptrology/egm053>
- Deines, P., 2002. The Carbon Isotope Geochemistry of Mantle Xenoliths. *Earth-Science Reviews*, 58(3–4): 247–278. [https://doi.org/10.1016/s0012-8252\(02\)00064-8](https://doi.org/10.1016/s0012-8252(02)00064-8)
- Dong, S. F., Wasylenki, L. E., 2016. Zinc Isotope Fractionation during Adsorption to Calcite at High and Low Ionic Strength. *Chemical Geology*, 447: 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.10.031>
- Doucet, L. S., Mattielli, N., Ionov, D. A., et al., 2016. Zn Isotopic Heterogeneity in the Mantle: A Melting Control? *Earth and Planetary Science Letters*, 451: 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.06.040>
- Frey, F. A., Green, D. H., Roy, S. D., 1978. Integrated Models of Basalt Petrogenesis: A Study of Quartz Tholeiites to Olivine Melilitites from South Eastern Australia Utilizing Geochemical and Experimental Petrological Data.

- Journal of Petrology*, 19(3): 463–13. <https://doi.org/10.1093/petrology/19.3.463>
- Fujii, T., Moynier, F., Pons, M.L., et al., 2011. The Origin of Zn Isotope Fractionation in Sulfides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23): 7632–7643. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.09.036>
- Hazen, R.M., Schiffries, C.M., 2013. Why Deep Carbon? *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 1–6. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.1>
- Helz, R.T., 1987. Differentiation Behaviour of Kilauea Iki Lava Lake, Kilauea Volcano, Hawaii: An Overview of Past and Current Work. *Magmatic Processes: Physicochemical Principles*, (1): 241–258.
- Huang, J., Li, S.G., Xiao, Y.L., et al., 2015. Origin of Low  $\delta^{26}\text{Mg}$  Cenozoic Basalts from South China Block and Their Geodynamic Implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 298–317. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.04.054>
- Huang, J., Zhang, X.C., Chen, S., et al., 2018. Zinc Isotopic Systematics of Kamchatka–Aleutian Arc Magmas Controlled by Mantle Melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238: 85–101. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.07.012>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.06.010>
- Inglis, E.C., Debret, B., Burton, K.W., et al., 2017. The Behavior of Iron and Zinc Stable Isotopes Accompanying the Subduction of Mafic Oceanic Crust: A Case Study from Western Alpine Ophiolites. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(7): 2562–2579. <https://doi.org/10.1002/2016gc006735>
- John, S.G., Rouxel, O.J., Craddock, P.R., et al., 2008. Zinc Stable Isotopes in Seafloor Hydrothermal Vent Fluids and Chimneys. *Earth and Planetary Science Letters*, 269(1): 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.12.011>
- Le Roux, V., Lee, C.T.A., Turner, S.J., 2010. Zn/Fe Systematics in Mafic and Ultramafic Systems: Implications for Detecting Major Element Heterogeneities in the Earth's Mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(9): 2779–2796. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.004>
- Lee, C.A., Shen, B., Slotnick, B.S., et al., 2013. Continental Arc–Island Arc Fluctuations, Growth of Crustal Carbonates, and Long-Term Climate Change. *Geosphere*, 9(1): 21–36. <https://doi.org/10.1130/ges00822.1>
- Li, J.L., Klemd, R., Gao, J., et al., 2014. Compositional Zoning in Dolomite from Lawsonite-Bearing Eclogite (SW Tianshan, China): Evidence for Prograde Metamorphism during Subduction of Oceanic Crust. *American Mineralogist*, 99(1): 206–217. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4507>
- Li, S.G., Wang, Y., 2018. Formation Time of the Big Mantle Wedge beneath Eastern China and a New Lithospheric Thinning Mechanism of the North China Craton: Geodynamic Effects of Deep Recycled Carbon. *Science China Earth Sciences*, 61(7): 853–868. <https://doi.org/10.1007/s11430-017-9217-7>
- Li, S.G., Yang, W., Ke, S., et al., 2017. Deep Carbon Cycles Constrained by a Large-Scale Mantle Mg Isotope Anomaly in Eastern China. *National Science Review*, 4(1): 111–120. <https://doi.org/10.1093/nsr/nww070>
- Liu, D., Zhao, Z.D., Zhu, D.C., et al., 2015. Identifying Mantle Carbonatite Metasomatism through Os–Sr–Mg Isotopes in Tibetan Ultrapotassic Rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 430: 458–469. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.09.005>
- Liu, F., Li, X., Wang, G.Q., et al., 2017a. Marine Carbonate Component in the Mantle beneath the Southeastern Tibetan Plateau: Evidence from Magnesium and Calcium Isotopes. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(12): 9729–9744. <https://doi.org/10.1002/2017jb014206>
- Liu, S.A., Wu, H., Shen, S., et al., 2017b. Zinc Isotope Evidence for Intensive Magmatism Immediately before the End-Permian Mass Extinction. *Geology*, 45(4): 343–346. <https://doi.org/10.1130/g38644.1>
- Liu, S.A., Li, S.G., 2019. Tracing the Deep Carbon Cycle Using Metal Stable Isotopes: Opportunities and Challenges. *Engineering*, 5(3): 448–457. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.03.007>
- Liu, S.A., Liu, P.P., Lü, Y., et al., 2019. Cu and Zn Isotope Fractionation during Oceanic Alteration: Implications for Oceanic Cu and Zn Cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 257: 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.04.026>
- Liu, S.A., Wang, Z.Z., Li, S.G., et al., 2016. Zinc Isotope Evidence for a Large-Scale Carbonated Mantle beneath Eastern China. *Earth and Planetary Science Letters*, 444: 169–178. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.03.051>
- Lundstrom, C.C., 2000. Rapid Diffusive Infiltration of Sodium into Partially Molten Peridotite. *Nature*, 403(6769): 527. <https://doi.org/10.1038/35000546>
- Mavromatis, V., González, A.G., Dietzel, M., et al., 2019. Zinc Isotope Fractionation during the Inorganic Precipita-



- tion of Calcite—Towards a New pH Proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244: 99–112. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.09.005>
- McCoy-West, A.J., Fitton, J.G., Pons, M.L., et al., 2018. The Fe and Zn Isotope Composition of Deep Mantle Source Regions: Insights from Baffin Island Picrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238: 542–562. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.07.021>
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The Composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- Moynier, F., Vance, D., Fujii, T., et al., 2017. The Isotope Geochemistry of Zinc and Copper. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 543–600. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.13>
- O’Hara, M.J., Yoder, H.S., 1967. Formation and Fractionation of Basic Magmas at High Pressures. *Scottish Journal of Geology*, 3(1): 67–117. <https://doi.org/10.1144/sjg03010067>
- Pichat, S., Douchet, C., Albarède, F., 2003. Zinc Isotope Variations in Deep-Sea Carbonates from the Eastern Equatorial Pacific over the Last 175 ka. *Earth and Planetary Science Letters*, 210(1–2): 167–178. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(03\)00106-7](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(03)00106-7)
- Pilet, S., Baker, M.B., Stolper, E.M., 2008. Metasomatized Lithosphere and the Origin of Alkaline Lavas. *Science*, 320(5878): 916–919. <https://doi.org/10.1126/science.1156563>
- Pons, M.L., Debret, B., Bouilhol, P., et al., 2016. Zinc Isotope Evidence for Sulfate-Rich Fluid Transfer across Subduction Zones. *Nature Communications*, 7: 13794. <https://doi.org/10.1038/ncomms13794>
- Reeder, R.J., Lamble, G.M., Northrup, P.A., 1999. XAFS Study of the Coordination and Local Relaxation around  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Ba}^{2+}$  Trace Elements in Calcite. *American Mineralogist*, 84(7–8): 1049–1060. <https://doi.org/10.2138/am-1999-7-807>
- Richter, F.M., Watson, E.B., Mendybaev, R.A., et al., 2008. Magnesium Isotope Fractionation in Silicate Melts by Chemical and Thermal Diffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(1): 206–220. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.016>
- Shen, J., Li, W.Y., Li, S.G., et al., 2019. Crust-Mantle Interactions at Different Depths in the Subduction Channel: Magnesium Isotope Records of Ultramafic Rocks from the Mantle Wedges. *Earth Science*, 44(12): 4102–4111 (in Chinese with English abstract).
- Shields, W.R., Murphy, T.J., Garner, E.L., 1964. Absolute Isotopic Abundance Ratio and the Atomic Weight of a Reference Sample of Copper. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 68A: 589–592. <https://doi.org/10.6028/jres.068a.056>
- Sossi, P.A., Nebel, O., O’Neill, H.S.C., et al., 2018. Zinc Isotope Composition of the Earth and Its Behaviour during Planetary Accretion. *Chemical Geology*, 477: 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.12.006>
- Sun, Y., Teng, F.Z., Ying, J.F., et al., 2017. Magnesium Isotopic Evidence for Ancient Subducted Oceanic Crust in LOMU-Like Potassium-Rich Volcanic Rocks. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(10): 7562–7572. <https://doi.org/10.1002/2017jb014560>
- Sweere, T.C., Dickson, A.J., Jenkyns, H.C., et al., 2018. Isotopic Evidence for Changes in the Zinc Cycle during Oceanic Anoxic Event 2 (Late Cretaceous). *Geology*, 46(5): 463–466. <https://doi.org/10.1130/g40226.1>
- Tang, Y.J., Zhang, H.F., Ying, J.F., 2006. Asthenosphere-Lithospheric Mantle Interaction in an Extensional Regime: Implication from the Geochemistry of Cenozoic Basalts from Taihang Mountains, North China Craton. *Chemical Geology*, 233(3–4): 309–327. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.03.013>
- Tian, H.C., Yang, W., Li, S.G., et al., 2016. Origin of Low  $\delta^{26}\text{Mg}$  Basalts with EM-I Component: Evidence for Interaction between Enriched Lithosphere and Carbonated Asthenosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 188: 93–105. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.021>
- Tian, H.C., Yang, W., Li, S.G., et al., 2018. Low  $\delta^{26}\text{Mg}$  Volcanic Rocks of Tengchong in Southwestern China: A Deep Carbon Cycle Induced by Supercritical Liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 240: 191–219. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.032>
- Turekian, K.K., Wedepohl, K.H., 1961. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth’s Crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72(2): 175–192.
- Walter, M.J., Bulanova, G.P., Armstrong, L.S., et al., 2008. Primary Carbonatite Melt from Deeply Subducted Oceanic Crust. *Nature*, 454(7204): 622–625. <https://doi.org/10.1038/nature07132>
- Wang, X., Liu, S.A., Wang, Z.R., et al., 2018a. Zinc and Strontium Isotope Evidence for Climate Cooling and Constraints on the Frasnian-Famennian (~372 Ma) Mass Extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 498: 68–82. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.03.002>
- Wang, Z.Z., Liu, S.A., Chen, L.H., et al., 2018b. Composition-

- al Transition in Natural Alkaline Lavas through Silica - Undersaturated Melt-Lithosphere Interaction. *Geology*, 46(9):771-774. <https://doi.org/10.1130/g45145.1>
- Wang, Z.Z., Liu, S.A., Liu, J.G., et al., 2017. Zinc Isotope Fractionation during Mantle Melting and Constraints on the Zn Isotope Composition of Earth's Upper Mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 198: 151-167. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.014>
- Wang, Z.Z., Liu, S.A., Liu, Z.C., et al., 2020. Extreme Mg and Zn Isotope Fractionation Recorded in the Himalayan Leucogranites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 278: 305-321. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.09.026>
- Yang, C., Liu, S.A., 2019. Zinc Isotope Constraints on Recycled Oceanic Crust in the Mantle Sources of the Emeishan Large Igneous Province. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(12): 12537-12555. <https://doi.org/10.1029/2019jb017405>
- Yang, W., Li, S.G., 2008. Geochronology and Geochemistry of the Mesozoic Volcanic Rocks in Western Liaoning: Implications for Lithospheric Thinning of the North China Craton. *Lithos*, 102(1-2): 88-117. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2007.09.018>
- Yang, W., Teng, F.Z., Zhang, H.F., et al., 2012. Magnesium Isotopic Systematics of Continental Basalts from the North China Craton: Implications for Tracing Subducted Carbonate in the Mantle. *Chemical Geology*, 328: 185-194. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.018>
- Zhang, G.L., Chen, L.H., Jackson, M.G., et al., 2017. Evolution of Carbonated Melt to Alkali Basalt in the South China Sea. *Nature Geoscience*, 10(3): 229-235. <https://doi.org/10.1038/ngeo2877>
- Zhang, H.M., Li, S.G., 2012. Deep Carbon Recycling and Isotope Tracing: Review and Prospect. *Science China: Earth Sciences*, 42(10): 1459-1472 (in Chinese).
- Zhu, H.L., Liu, F., Li, X., et al., 2020. Significant  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  Variations between Carbonate- and Clay-Rich Marine Sediments from the Lesser Antilles Forearc and Implications for Mantle Heterogeneity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 276: 239-257. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.02.033>

#### 附中文参考文献

- 沈骥, 李王晔, 李曙光, 等, 2019. 俯冲隧道内不同深度的壳幔相互作用: 地幔楔超镁铁质岩的镁同位素记录. *地球科学*, 44(12): 4102-4111.
- 张洪铭, 李曙光, 2012. 深部碳循环及同位素示踪: 回顾与展望. *中国科学: 地球科学*, 42(10): 1459-1472.