

Research
Deep Matter & Energy—Review

金属稳定同位素示踪深部碳循环——机遇与挑战

刘盛遨*, 李曙光

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 June 2018

Revised 25 January 2019

Accepted 6 March 2019

Available online 2 May 2019

关键词

深部碳循环

钙同位素

镁同位素

锌同位素

摘要

在整个地质历史时期,海相碳酸盐岩和碳酸盐化洋壳俯冲到地球深部并通过火山作用将再循环碳排放至地表的过程对地球大气圈、生物圈和气候变化有着重大影响。识别地幔中再循环的碳酸盐岩并估计其通量对理解全球深部碳循环(deep carbon cycle, DCC)具有至关重要的意义。本文总结了近年来使用二价金属稳定同位素(如钙、镁、锌)示踪深部碳循环的研究进展。这三个同位素体系在海相碳酸盐岩和地幔之间存在明显同位素差异,使其成为深部碳循环的新兴示踪剂。最新的研究已经观察到全球多个地区的玄武岩中存在钙、镁、锌同位素异常,揭示了再循环碳酸盐岩能够进入地幔甚至地幔过渡带(410–660 km)。然而,该解释仍存在诸多问题,因为其他地质过程也可能产生与沉积碳酸盐加入源区相似的同位素分馏效应,包括部分熔融过程、碳酸盐化榴辉岩的再循环、金属和碳的分离,以及同位素扩散效应等。在讨论幔源岩石的金属同位素异常时,如何排除以上影响因素对应用这些同位素示踪深部碳循环至关重要。本文详细评估和讨论了这些过程对金属同位素示踪深部碳循环的影响,并总结了排除这些干扰的可能解决方案。综合考虑以上因素,我们论证了中国东部新生代玄武岩镁、锌同位素异常是由富镁、锌的沉积碳酸盐岩再循环进入地幔源区导致的。

© 2019 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

海相碳酸盐岩是再循环进入地球内部储库的主要含碳相,因此俯冲过程中海相碳酸盐岩的命运对于理解全球碳循环有重要意义。在早期的地球地幔,由于其高地温梯度和高地幔对流速率的特征,减缓了俯冲速率并降低了壳源碳再循环进入深部地幔的可能性[1]。随着地幔的逐渐冷却,俯冲带的地幔环境可以使壳源碳酸盐的汇入通量超出岛弧地幔楔释放的碳通量,从而更有效地将壳源碳带入到深部地幔中。地表的碳被俯冲板块带入地幔,再通过火山脱气作用返回至地表的过程,构成了

全球深部碳循环[2]。深部碳循环是控制地球各个碳储库之间碳分布的主要因素[3,4]。深部碳循环研究包含多个科学问题,包括:如何识别地幔中再循环壳源碳;深部碳在地幔的储存位置、种类和通量;碳酸盐化地幔的部分熔融;火山作用释放的总CO₂中俯冲壳源碳和地幔原生碳的比例。在这些问题中,如何准确鉴定地幔中的再循环沉积碳酸盐岩是深部碳循环研究的第一步,同时也是最关键的一步。

碳同位素已经被广泛应用于示踪深部碳循环[2],但岩浆去气作用会产生显著的碳同位素分馏,仅依据玄武岩的碳同位素组成无法准确示踪其源区的再循环壳源

* Corresponding author.

E-mail address: lsa@cugb.edu.cn (S.-A. Liu).

碳。此外, 尽管大量有机碳的俯冲对于地球大气氧升高具有重要作用[5], 但大约95%的俯冲碳和地幔中的原生碳都是无机碳[6]。因为这两种不同成因的无机碳的碳同位素组成非常相似, 仅依据碳同位素识别地幔中的再循环壳源碳十分困难。二价金属离子(如Ca、Mg、Zn)是碳酸盐矿物中的主量或微量元素, 由于去气作用对岩浆的金属同位素组成影响较小, 且海相碳酸盐岩和地幔之间的Ca、Mg、Zn同位素组成差异明显, 故这三个同位素体系具有识别地幔中再循环碳酸盐岩的潜力。近年来, 已有大量研究报道了全球各地的幔源岩石中存在的Ca、Mg和Zn同位素组成异常(比值表达方式为 $\delta^{44/40}\text{Ca} = [(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{样品}} / (^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})_{\text{SRM-915a}} - 1] \times 1000$, $\delta^{26}\text{Mg} = [(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{样品}} / (^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{DSM-3}} - 1] \times 1000$ 和 $\delta^{66}\text{Zn} = [(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{样品}} / (^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC3-0749L}} - 1] \times 1000$), 包括夏威夷岛[7]、中国东部[8-15]、中国青藏高原[16-18]、中国峨眉山和塔里木大火成岩省[19-21]、新西兰[22]、越南[23]。除了新西兰、越南和中国海南岛, 大部分研究者都推断研究区玄武岩的地幔源区存在大量来自碳酸盐化洋壳携带的再循环海相碳酸盐岩。

综上, 尽管近年来应用金属稳定同位素示踪深部碳循环的技术得以发展较快, 但仍然存在一些潜在的挑战或困难, 包括: ① Ca、Mg、Zn同位素在地幔和俯冲洋壳的部分熔融过程中可能产生分馏; ② 俯冲带中的碳酸盐化榴辉岩含碳量很低, 但也具有较轻的Mg同位素组成; ③ 幔源岩石的金属同位素异常可能与俯冲或再循环的碳酸盐岩的种类有关; ④ 板块俯冲和含CO₂岩浆返回至地表过程中, 碳和金属(Mg、Ca、Zn)可能存在解耦; ⑤ 在岩浆源区或岩浆上升通过上覆岩石圈过程中可能发生由于扩散作用引起的动力学同位素分馏影响。由于这些潜在的同位素分馏效应可能与再循环碳酸盐岩加入地幔源区引起的同位素变化的方向相同, 在应用金属同位素研究深部碳循环时必须考虑这些过程的影响。本文中我们将着重阐述金属同位素在深部碳循环中的应用所面临的问题。此外, 我们将针对这些挑战提供一些可行的解决方案。

2. 金属稳定同位素示踪深部碳循环的机制

应用金属稳定同位素研究深部碳循环, 需要满足三个先决条件: ① 海相碳酸盐岩和地幔之间必须存在同位素组成差异; ② 俯冲过程、部分熔融和岩浆分异过程中同位素组成不会发生显著分馏; ③ 碳酸盐岩中该

元素的含量相比地幔应该足够高, 从而足以改变混合后地幔源区中该元素的同位素组成。

一般来说, 俯冲带碳的俯冲效率在很大程度上受控于俯冲沉积物中的碳酸盐岩成分占比, 并与海沟的纬度有关。大洋沉积物中碳酸盐岩的分布主要受控于表层非碳酸盐岩生物成因的和非生物成因的沉积物的生产力、分解和稀释能力[24]。在地球表层, 二价金属碳酸盐(Ca、Mg、Sr、Ba、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Cu、Cd、Pb)组成了碳酸盐岩的主要种类[25], 如CaCO₃(方解石)、MgCO₃(菱镁矿)、CaMg(CO₃)₂(白云石)、MnCO₃(菱锰矿)、ZnCO₃(菱锌矿)、FeCO₃(菱铁矿)。钙离子和镁离子是碳酸盐中含量最高的阳离子, 分别构成了钙质和镁质碳酸盐岩的端元组分。菱镁矿中的Mg含量与地幔Mg含量的比值($[\text{Mg}]_{\text{菱镁矿}} / [\text{Mg}]_{\text{地幔}}$)接近1, 方解石的Ca含量比地幔Ca含量(约3.5%, 质量分数)高一个数量级[26]。因此, 碳酸盐岩的Mg和Ca含量与地幔Mg和Ca含量的比值较大, 它们加入到地幔足以改变其Mg-Ca同位素组成。少量的Zn²⁺可以代替Mg²⁺进入到碳酸盐矿物的晶格中[27]。尽管Zn在钙质碳酸盐岩中是微量元素(变化较大, 均值约为20 μg·g⁻¹[28]), 但地幔的低Zn含量(约55 μg·g⁻¹[29])导致高的 $[\text{Zn}]_{\text{碳酸盐}} / [\text{Zn}]_{\text{地幔}}$ 比值(约0.4), 因此碳酸盐岩的加入足以改变地幔的Zn同位素组成。尤其是深俯冲板块中经历超高压变质的白云石和菱镁矿, 它们的Zn含量可分别高达147 μg·g⁻¹和449 μg·g⁻¹[30]。

在同位素组成上, 海相碳酸盐岩和地幔的Ca、Mg、Zn同位素组成存在显著差别(图1)[31-58]。碳酸盐岩和硅酸盐较大的同位素差异主要反映大陆风化作用将金属释放到海水中中和碳酸盐从海水中沉淀产生的同位素分馏。硼同位素($\delta^{11}\text{B}$)在示踪火成碳酸岩源区中的再循环壳源物质方面也具有一定潜力[59], 但在本文中我们主要集中在二价金属(Ca、Mg、Zn)的稳定同位素。对于钙和镁同位素体系, 相比较地幔, 沉积碳酸盐岩更富集轻同位素(如 $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{碳酸盐}} < \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{地幔}}$ [60]; $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{碳酸盐}} < \delta^{26}\text{Mg}_{\text{地幔}}$ [31,61])。这里需要指出的是, 一些研究表明沉积碳酸盐岩的钙同位素会随着沉积的年代而发生变化, 一些碳酸盐岩甚至具有比地幔更重的钙同位素组成[32]。另一方面, 碳酸盐岩相对地幔更富集重的Zn同位素组成($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{碳酸盐}} > \delta^{66}\text{Zn}_{\text{地幔}}$)[10,33], 而且没有证据表明碳酸盐岩的 $\delta^{66/64}\text{Zn}$ 值随着成岩年代不同而发生变化[33,34]。因此, 火山岩中Ca和Mg同位素的负异常($\delta^{44/40}\text{Ca}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 相对于地幔值较低)和Zn同位素的正异

常 ($\delta^{66}\text{Zn}$ 相对于地幔值较高) 也许表明源区有再循环沉积碳酸盐岩的加入。

由于富Ca和富Mg碳酸盐岩中Ca和Mg的含量不同, 不同类型海相碳酸盐岩的再循环可能对幔源岩石的Mg-Ca同位素组成造成不同改变。因此, Mg和Ca同位素的结合可以定性地区分不同类型的再循环碳酸盐岩(详见4.3节)。由于 Zn^{2+} (0.74) 与 Mg^{2+} (0.72) 具有相似的离子半径, Zn^{2+} 主要取代硅酸盐矿物中的 Mg^{2+} [62], 从而导致高温过程(如岩浆分异、热扩散)中Mg和Zn同位素通常呈现相同的分馏方向。因此, 结合Mg和Zn同位素可以有效地区分再循环碳酸盐岩或者高温岩浆过程中产生的同位素分馏。

板块俯冲过程中, Mg同位素分馏较小[63]。即使变质到超高压榴辉岩相, 俯冲的铁镁质洋壳仍保留其原始的同位素特征。岩浆分异过程中Mg同位素分馏也不明显[31,64]。由于大陆风化作用优先释放轻的Mg同位素[65], 与碳酸盐比较, 硅质碎屑沉积物具有更重的Mg同位素组成, 因此可以利用Mg同位素区分再循环碳酸盐和硅质碎屑沉积物。Pons等[66]报道, 在超镁铁质岩石(蛇纹岩)俯冲过程中, 由于 ZnCO_3 和(或) ZnSO_4 的加入, 重Zn会优先释放到流体中, 导致俯冲板片的Zn同位素比值逐渐降低。与脱水之前的蛇纹岩 ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.32\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$) 相比, 脱水后的蛇纹岩具有较轻的Zn同位素组成 ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.16\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$)。另一方面, 在镁铁质洋壳俯冲过程中, 即使变质相达到榴辉岩相时, $\delta^{66}\text{Zn}$ 仍

然没有发生变化且与MORB的Zn同位素组成基本一致[67]。硅质碎屑岩沉积物具有与地幔相似或稍轻的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值[68], 这与碳酸盐岩具有重 $\delta^{66}\text{Zn}$ 组成的特征相反, 因此可以应用Zn同位素区分再循环碳酸盐岩和硅质碎屑沉积岩。前人研究表明, 岩浆分异过程中存在Zn同位素分馏, 但分馏尺度很小 ($<0.1\text{‰}$) [35,69]。截至目前没有与俯冲作用相关样品的Ca同位素数据报道, 尚不清楚板片俯冲过程是否引起钙同位素分馏, 这需要以后更进一步的研究。总之, 在与俯冲作用相关的变质脱水过程中, Mg和Zn(或Ca)同位素分馏的尺度远小于碳酸盐岩和地幔之间的同位素差异, 这使得这三个金属同位素体系有望成为示踪地球表层沉积碳酸盐岩再循环进地幔的有力示踪剂。

3. Ca、Mg、Zn 同位素在深部碳循环中应用的进展

非传统同位素在深部碳循环应用研究方面发展迅速, 相关数据得到了大量积累 ($n > 600$)。图2展示了目前文献中已发表的所有玄武岩Ca、Mg、Zn同位素组成存在异常的数据[7-12,14-16,18,19,21-23,31,38,43,70-74]。在本文审阅过程中, 至少有9篇新发表的文献报道了幔源岩石(橄榄岩及玄武质岩石)Ca、Mg、Zn同位素组成存在可检测到的变化[36,37,70-76], 更凸显了这三个同位素体系在示踪深部碳循环研究领域中的发

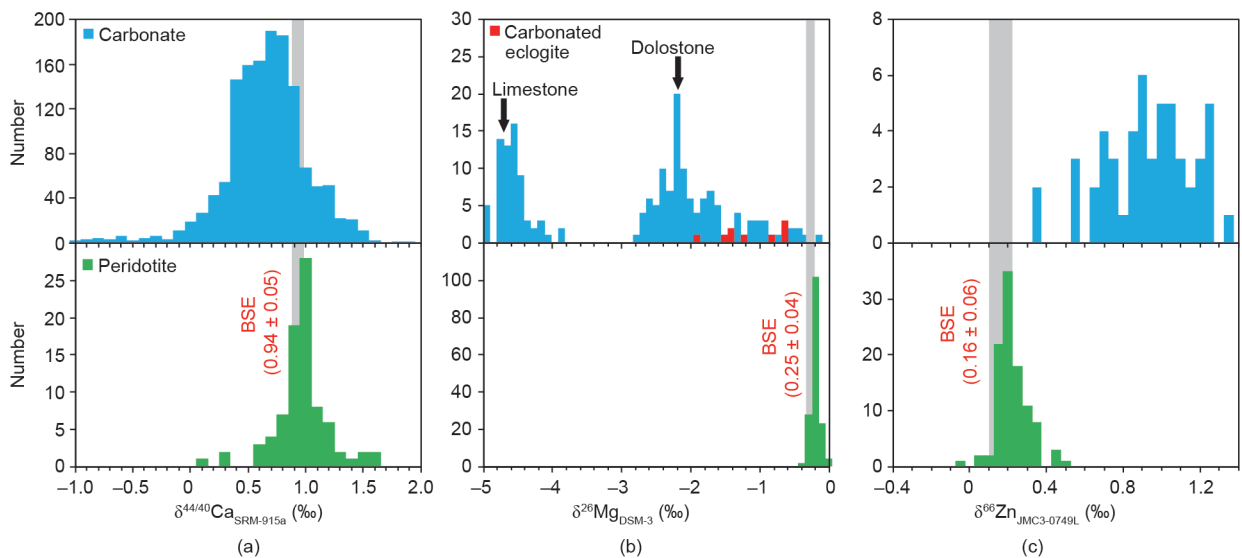


图1. 沉积碳酸盐岩、碳酸盐化榴辉岩、地幔橄榄岩的Ca (a)、Mg (b) 和Zn (c) 同位素组成比较。Ca同位素、Mg同位素和Zn同位素的硅酸盐地球平均组成(由灰色条带表示)分别引用自文献[38,31,43]。图中用作对比的其他数据来源: 沉积碳酸盐岩: $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 的数据引用自文献[32]及其参考文献, $\delta^{26}\text{Mg}$ 的数据引用自文献[45-50], $\delta^{66}\text{Zn}$ 的数据引用自文献[33,34]; 碳酸盐化榴辉岩: $\delta^{26}\text{Mg}$ 的数据引用自文献[44]; 橄榄岩: $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 的数据引用自文献[36-41], $\delta^{26}\text{Mg}$ 的数据引用自文献[31,51-57], $\delta^{66}\text{Zn}$ 的数据引用自文献[35,42,43,58]。

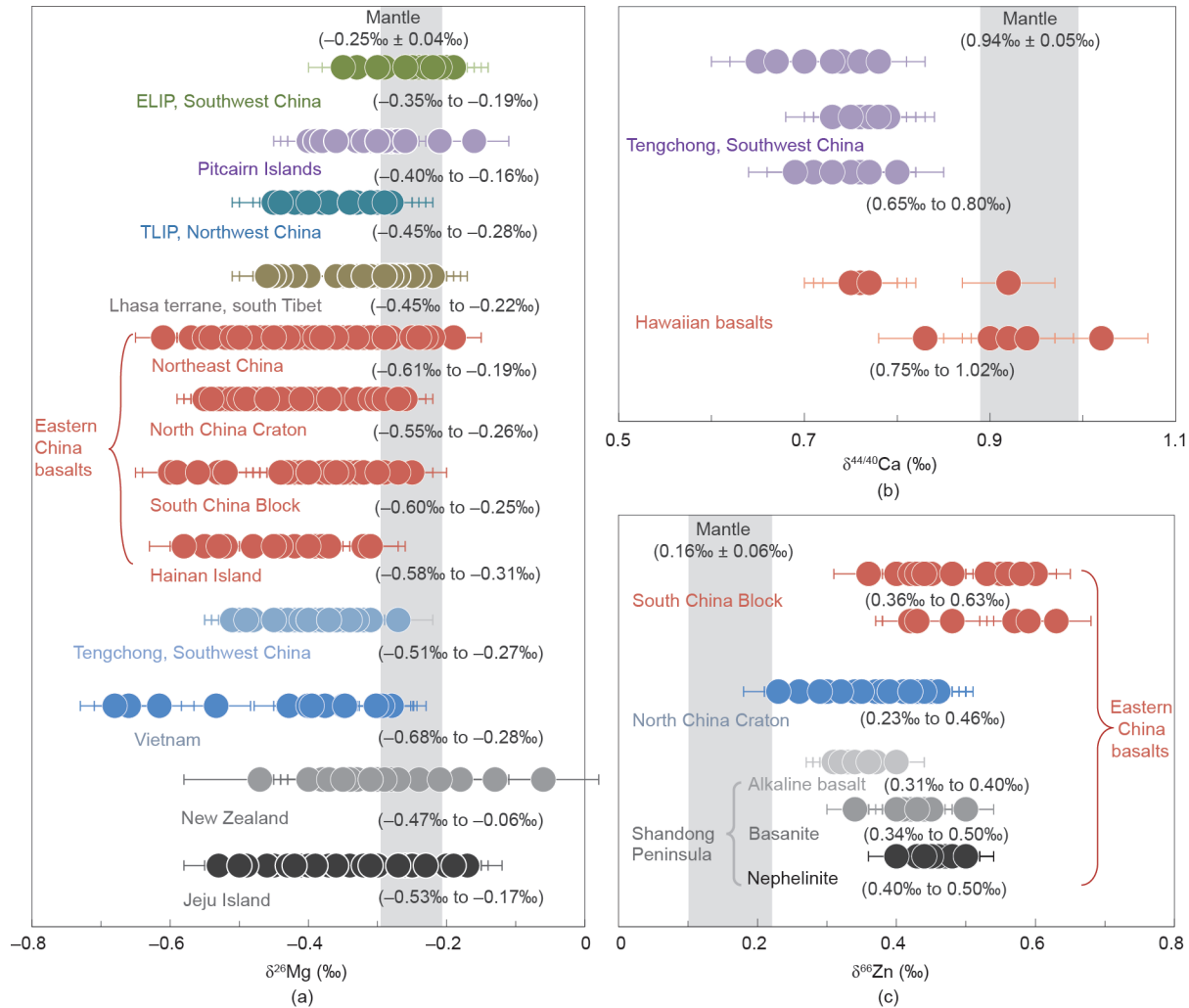


图2. 前人报道的具有Mg (a)、Ca (b) 和Zn (c) 同位素组成异常的玄武岩数据。Ca同位素、Mg同位素和Zn同位素的地幔平均组成 (由灰色条带表示) 分别引用自文献[38,31,43]。用作对比的其他数据来自以下文献, $\delta^{26}\text{Mg}$: 中国东北[11,15,70]、华北克拉通[8,12,14]、华南地块[9,12,14]、海南岛[12]、峨眉山大火成岩省 (ELIP) [19]、皮特凯恩群岛[74]、塔里木大火成岩省 (TLIP) [21]、腾冲[18,72]、拉萨地体[16]、越南[23]、新西兰[22]和韩国济州岛[71]; $\delta^{44/40}\text{Ca}$: 腾冲[18]和夏威夷[7]; $\delta^{66}\text{Zn}$: 华南地块[10]、华北克拉通[10]和山东[73]。

展十分迅速。

3.1. 钙同位素

前人已经观测到玄武质岩石中Ca同位素组成存在变化, 并将其归因于地幔源区含有再循环碳酸盐岩。Huang等[7]发现夏威夷玄武岩 ($\delta^{44/40}\text{Ca} = 0.75\text{‰}\sim 1.02\text{‰}$) 具有比饱满地幔更轻的钙同位素组成 ($\delta^{44/40}\text{Ca} = 0.94\text{‰}\pm 0.05\text{‰}$)。并且, 玄武岩的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值随着 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 Sr/Nb 值增加而降低, 他们认为这是夏威夷地幔柱中含有古老碳酸盐组分 (约4%) 的结果。最新的研究表明, 与饱满地幔相比, 中国西南腾冲火山岩具有较低的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值 ($0.67\text{‰}\sim 0.80\text{‰}$), 通过Mg-Ca同位素二端元混合模型, 他们发现这些火山岩的源区需要有5%~8%再循环碳酸盐岩 (主要是白云岩) 的贡献。而这些再循

环碳酸盐很有可能来自于俯冲的印度洋洋壳[18]。

已报道的地幔橄榄岩包体也存在显著的Ca同位素变化[36-38,77], 但其结果和解释均存在较大差别。例如, Zhao等[77]在华北克拉通橄榄岩包体中观测到极大的Ca同位素变化 ($-0.08\text{‰}\sim 0.92\text{‰}$)。富铁的橄榄岩具有轻的Ca-Fe同位素组成, 他们将其归因于熔体-橄榄岩反应过程中的动力学分馏。同时需要指出的是, 该文没有讨论再循环碳酸盐岩所扮演的角色。Chen等[36]发现华北克拉通繁峙橄榄岩包体中单斜辉石 ($\delta^{44/40}\text{Ca} = 0.84\text{‰}\sim 1.17\text{‰}$) 和斜方辉石 ($\delta^{44/40}\text{Ca} = 0.82\text{‰}\sim 1.22\text{‰}$) 具有较重的Ca同位素组成; 碳酸岩熔体和富碳酸盐的硅酸盐熔体发生交代作用形成的单斜辉石具有较高的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值, 反映了沉积物来源的含水碳酸盐熔体特征[36]。这些作者进一步指出, 在俯冲过程中碳酸盐沉积

物可能会发生显著的Ca同位素分馏。最近, Ionov等[37]报道了来自西伯利亚克拉通的含交代方解石的地幔包体的Ca同位素数据。他们发现交代橄榄岩的Ca同位素组成($\delta^{44/40}\text{Ca} = 0.81\text{‰} \sim 0.83\text{‰}$)和饱满地幔没有显著差别,且酸淋洗液(代表碳酸盐组分)和淋洗残留物具有相似的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值。因此,他们认为Ca同位素并不能作为再循环碳酸盐的有效示踪剂[37]。综上所述,目前已报道的地幔橄榄岩Ca同位素数据极其复杂,这使得我们很难将幔源岩石异常的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值简单地归因于再循环碳酸盐。

3.2. Mg 同位素

Mg同位素相对其他同位素体系(如Ca和Zn),主要优势在于海相碳酸盐岩和地幔之间的Mg同位素组成差别巨大(差值可至5‰)。此外,在高精度同位素测量方面,不但 ^{40}Ca 和 ^{42}Ca (或 ^{44}Ca)同位素丰度存在很大差异,而且在质谱测量过程中 ^{40}Ar 对 ^{40}Ca 有强烈的干扰[78]。相比之下,Mg同位素的分析方法更为简便、高效。这些优势使得Mg同位素成为至今为止深部碳循环应用最为普遍的示踪剂。下面我们将根据玄武岩出露的区域逐个回顾这些玄武岩的Mg同位素异常及其成因。

3.2.1. 东亚

Yang等[8]首次报道了华北克拉通北部和中部碱性玄武岩存在Mg同位素异常。与大于125 Ma的玄武岩相比,小于110 Ma的玄武岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值显著偏低,他们将这种变化归因于晚中生代西太平洋板块俯冲在中国东部之下。随后,Huang等[9]发现华南新生代碱性玄武岩也普遍具有低的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常。Tian等[11]和Wang等[15]观测到了中国东北新生代碱性玄武岩也具有低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常,使中国东部玄武岩低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常区的总面积超过1000000 km²。Li等[12]进一步报道了更为全面的Mg同位素数据,包括环太平洋岛弧玄武岩、华北克拉通西部玄武岩和海南玄武岩。这些作者发现低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常只出现在中国东部,而华北克拉通西部玄武岩均显示出正常的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值;基于Mg-Sr同位素模拟计算,该作者认为再循环碳酸盐主要为白云石+菱镁矿的组合。地球物理高精密度层析成像显示太平洋板块滞留在中国东部地幔过渡带(410~660 km)[79]。中国东部具有低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常的区域与地幔过渡带存在滞留板块的区域相吻合,这表明再循环富Mg碳酸盐岩可能随俯冲进入了地幔过渡带[12]。Su等[14]对东亚大陆玄武岩的研究发现,距离现今俯冲带海沟越远的样品具有越轻的Mg同位素组

成,作者把这些变化归因于太平洋板块的西向俯冲。最近, Kim等[71]在韩国济州岛碱性火山岩中也观测到了低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常,同样地,他们也认为这是携带了碳酸盐岩的太平洋板块滞留在东亚地幔过渡带的原因。

3.2.2. 特提斯俯冲带

特提斯俯冲带是全球另一个重要的深部碳循环研究区域,出露有大量幔源岩石。Liu等[16]发现藏南新生代超钾岩具有轻的Mg同位素组成,将其归因于新特提斯洋壳俯冲过程中所携带的再循环碳酸盐化泥岩。Ke等[17]发现喜马拉雅造山带西部的帕米尔高原新生代正长岩具有低的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 特征,其 $\delta^{26}\text{Mg}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 呈负相关关系。基于Mg-O-Sr同位素数据,计算表明再循环碳酸盐岩以灰岩为主,含少量白云岩,这反映了该交代发生的深度要浅于60~120 km。Liu等[18]观测到腾冲火山岩具有低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 、低 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 特征。这些研究表明,在特提斯区域,随着特提斯洋壳在新生代或新生代之前的俯冲过程中,大量的再循环碳酸盐岩可能进入地幔。最近,Tian等[72]报道了腾冲玄武岩和安山岩轻的Mg同位素组成(-0.51‰~-0.33‰),并将低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常和高Th/U(6.5~8.3)解释为俯冲带中的超临界流体溶解白云岩过程。

3.2.3. 大火成岩省

Cheng等[21]报道了塔里木大火成岩省(TLIP)玄武岩、镁铁质-超镁铁质层状侵入体、辉绿岩岩脉和金伯利岩中地幔包体具有低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常。作者认为这套岩石组合有两个截然不同的地幔源区:①玄武岩和镁铁质-超镁铁质层状侵入体来源于岩石圈地幔,其具有富集的Sr-Nd同位素组成、重的O同位素组成和轻的Mg同位素组成,该源区受到了方解石/白云石和榴辉岩产生的高硅熔体的改造;②碳酸岩、霞石岩和金伯利岩来源于地幔柱,并且源区有菱镁矿或方镁石/钙钛矿的混入。Tian等[19]报道了峨眉山大火成岩省(ELIP)二叠纪玄武岩的Mg同位素组成,其具有与地幔近乎一致的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值,他们认为再循环碳酸盐进入ELIP地幔源区(下地幔)的量极少(<2%)。因此,海相碳酸盐是否可以被俯冲板片携带进入下地幔仍存在争议,需要更深入的研究。

3.2.4. 一些低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常被认为与再循环碳酸盐岩无关

对于部分地区玄武岩所观测到的低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常,前人研究有不同于再循环碳酸盐的解释。Wang等[22]报道

了具有HIMU特征的新西兰板内玄武岩的Mg同位素组成 ($-0.47\% \sim -0.06\%$)。由于其 $\delta^{26}\text{Mg}$ 和 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{normalized}}$ 之间的负相关关系, 作者认为观察到的低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常是由于再循环的碳酸盐洋壳(榴辉岩)加入地幔源区的结果。基于海南岛玄武岩的高Fe/Mn、Ca/Al, 以及缺乏Hf和Ti的负异常, Li等[12]提出再循环榴辉岩是海南岛玄武岩低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常的主要原因。Sun等[70]发现中国东北钾质玄武岩 $\delta^{26}\text{Mg}$ 和 TiO_2 存在负相关关系, 将低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常归因于再循环的碳酸盐化榴辉岩。最新的研究报道了越南中部和南部板内晚新生代玄武岩的Mg同位素组成 ($-0.62\% \sim -0.28\%$), 他们认为其源区为橄榄岩和再循环洋壳(碳酸盐化榴辉岩)的混合源区[23]。Wang等[74]发现属于EM1端元的经典Pitcairn群岛地区玄武岩具有低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常。由于该玄武岩具有低的Ca/Al, 作者认为俯冲沉积物中碳酸盐-硅酸盐的相互作用虽然耗尽了碳酸盐岩, 但硅酸盐继承了碳酸盐的轻Mg同位素, 受到改造的硅酸盐再俯冲至深部地幔中从而造成了玄武岩中观察到的低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常。

3.3. Zn 同位素

Liu等[10]首次提出锌同位素也是一个示踪深部碳循环的有利工具。Liu等[10]报道了已有Mg同位素数据的中国东部中生代至新生代玄武岩的Zn同位素组成, 发现年龄小于110 Ma的玄武岩相较于地幔具有偏重的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值, 并且 $\delta^{66}\text{Zn}$ 和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 之间呈负相关关系, 解释为再循环碳酸盐岩加入地幔源区的结果。同时, 这些玄武岩有较高的Zn含量, 且 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与Zn含量之间具有正相关关系。Liu等[10]认为再循环进入地幔的碳酸盐岩的主要组分是Zn较为富集的菱镁矿。该解释为识别中国东部西太平洋板块俯冲过程中再循环碳酸盐岩种类提供了独立的新证据。

最近, Wang等[73]报道了山东半岛霞石岩、碧玄岩和碱性橄榄玄武岩中Zn同位素与Sr-Nd同位素和不相容元素(如Nb、Th、Zn)之间的系统变化。相比较而言, 霞石岩与高碱性碧玄岩具有更高的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 比值, 可能反映了其地幔源区被再循环碳酸盐交代; 而碱性橄榄玄武岩和低碱性碧玄岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 比值随着 SiO_2 升高逐渐下降, 其Zn-Sr-Nd同位素和化学组成指向一个具有富集特征的岩石圈地幔。该作者认为, 硅不饱和熔体在岩石圈地幔中的渗透及相互反应是造成强碱性熔体转变为弱碱性熔体的诱因, 这也可能是自然界碱性岩浆成分多样性最常见的原因之一。

4. 挑战和问题

正如上述讨论所述, 目前已有许多文章报道了玄武岩的Ca、Mg、Zn同位素组成, 并且许多研究把在玄武岩中观察到的金属同位素异常解释为其地幔源区可能存在再循环海相碳酸盐。尽管如此, 也有不少研究对应用金属稳定同位素示踪玄武岩地幔源区存在再循环碳酸盐提出了质疑和挑战。尤其是, 一些地质过程中产生的同位素分馏方向可能与再循环碳酸盐加入地幔引起的同位素异常相似。下面我们将重点关注和评估这些潜在机制的可行性, 并且对不同机制提出了可能的区分办法, 这些因素在应用金属同位素示踪深部碳循环的早期工作中常常被忽略。我们的目的是为了阐述在解释玄武岩的同位素数据时, 要充分评估各种可能性, 而不是简单地将同位素异常归结于再循环碳酸盐。

4.1. 部分熔融效应

随着同位素分析方法精度的提高, 许多研究发现地幔熔融过程中Ca、Mg、Zn同位素可能会发生分馏。地幔矿物数据显示, 当矿物间同位素分馏达到平衡时, 橄榄石和斜方辉石比单斜辉石更富集重Ca同位素[39,40]。因此在地幔部分熔融过程中, 单斜辉石的优先消耗会导致轻Ca同位素优先进入熔体[80,81]。事实上, 超基性岩的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 与CaO呈负相关关系, 而与MgO呈正相关关系, 这表明地幔橄榄岩部分熔融过程中可能发生了Ca同位素分馏[38,40,41]。Kang等[38]发现中度亏损橄榄岩的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ($1.07\% \pm 0.04\%$)比饱满尖晶石相和石榴石相橄榄岩的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ($0.94\% \pm 0.05\%$)稍重, 这表明地幔部分熔融过程中轻的Ca同位素会优先进入到熔体中。Ionov等[37]也发现, 相比饱满的二辉橄榄岩, 难熔、非交代成因的克拉通橄榄岩具有更轻的Ca同位素组成 ($1.10\% \pm 0.03\%$), 同样被解释为地幔熔体抽取过程中存在同位素分馏。因此, 地幔橄榄岩部分熔融可能导致玄武质熔体相比地幔具有更轻的Ca同位素组成, 由于海相碳酸盐岩相对地幔通常具有轻Ca同位素组成, 因此, 应用玄武岩的Ca同位素组成示踪其地幔源区是否存在再循环碳酸盐岩必须充分考虑部分熔融过程对熔体Ca同位素组成的影响。

在现有分析精度范围内, 全球橄榄岩包体和地幔熔体(如玄武岩、科马提岩)具有相似的Mg同位素组成, 因此通常认为地幔部分熔融过程中Mg同位素不产生分馏[31,82–84]。最近, Zhong等[85]发现许多洋岛玄武岩

(OIB)的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 与对地幔熔融敏感的微量元素比值(如Nb/Zr)呈反比,但与对源区敏感的元素比值无明显相关性。模拟计算显示,由于石榴石相对其他共存的硅酸盐矿物(如单斜辉石)更富集轻Mg同位素,因此在含石榴石岩地幔源区发生部分熔融时(如再循环洋壳,石榴石橄榄岩),石榴石的优先熔融可以导致低比例熔体具有较轻的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值(-0.35‰)[85]。Zhang等[86]也提出了一个类似机制以解释中国东部玄武岩中观察到的轻Mg同位素异常的机制。然而,由于熔体与残留相之间的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 差值不超过0.1‰[85],而中国东部玄武岩和地幔之间的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 差值可以达到0.4‰,因此地幔熔融不可能解释在中国东部玄武岩中观察到的轻Mg同位素异常[8,9,12]。

最近研究表明,地幔熔融过程中Zn同位素也可以发生分馏。对西伯利亚和蒙古橄榄岩的研究发现,难熔橄榄岩($\delta^{66}\text{Zn} = 0.14\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$)具有比饱满橄榄岩($\delta^{66}\text{Zn} = 0.30\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$)更轻的Zn同位素组成,将其归因于地幔熔融过程中由压力控制同位素分馏效应[42]。基于新的地幔矿物和大洋玄武岩数据,Wang等[35]提出地幔熔融过程中尖晶石的优先消耗导致了玄武岩具有比地幔橄榄岩具有更高的Zn含量和更重的Zn同位素组成。最近,Sossi等[43]认为熔体和残余相之间的Zn-O键不同导致了地幔熔融过程中发生了Zn同位素分馏[43]。Huang等[87]也发现了一些岛弧火山岩相对亏损的MORB地幔具有更高的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值,进一步表明地幔熔融过程中存在微小的Zn同位素分馏效应。对这些不同解释的详细讨论超出了本文的范围,但可以肯定的是,地幔部分熔融过程产生的最大Zn同位素分馏不超过0.1‰,这也无法解释中国东部玄武岩和地幔之间高达0.4‰的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 差异[10]。

令人非常惊讶的是,对所研究的三个同位素(Ca、Mg、Zn),地幔熔融中发生的同位素分馏方向总与再循环海相碳酸盐岩加入地幔所引起的同位素异常方向一致。尽管地幔熔融过程所导致的同位素分馏程度可能远小于碳酸盐与地幔之间的同位素组成差值,但若在应用金属同位素定量再循环碳酸盐岩进入地幔的通量时,这个影响可能会显得非常突出。尤其是,对于地幔极低程度熔融产生的强碱性玄武岩(1%~8%)[88],部分熔融产生的同位素分馏效应对玄武岩地幔源区的低 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 、 $\delta^{26}\text{Mg}$ 和高 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值的解释和定量具有更大的影响。因此,未来将这些同位素体系应用到深部碳循环领域需要充分考虑部分熔融效应的影响。

4.2. 碳酸盐化榴辉岩问题

前文已述,目前有至少5个研究将新西兰、中国东北、中国海南岛、越南和Pitcairn群岛等地区出露的玄武岩的低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 异常解释为其源区存在再循环的碳酸盐化硅酸盐岩(榴辉岩)。由于碳酸盐化榴辉岩也具有非常低的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值(-1.92‰;图1),但其碳含量很低(CO_2 含量小于0.22%,质量分数)[44],如何区分低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 玄武岩源区中的碳酸盐化榴辉岩和海相碳酸盐变得至关重要。碳酸盐化榴辉岩的低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 特征可能是俯冲板块内碳酸盐与硅酸盐之间发生同位素交换的结果[44]。因此,如果目前所观察到的玄武岩中的轻Mg同位素异常是由再循环贫 CO_2 的碳酸盐化榴辉岩加入地幔引起的,该异常不能表明地幔中存在再循环碳酸盐,而只能指示地幔中存在再循环的、具有轻Mg同位素组成的壳源Mg。

实验研究表明,典型的再循环碳酸盐化洋壳(以碳酸盐化榴辉岩的形式)在压力为3GPa和较宽的温度范围内发生部分熔融时,可以生成共生的富硅熔体和富碳熔体[89]。碳酸盐化榴辉岩部分熔融的熔体交代地幔将生成辉石岩,而碳酸岩熔体交代地幔将生成碳酸盐化橄榄岩[90]。尽管这两个交代地幔源区均具有低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 值,但通过考虑 $\delta^{26}\text{Mg}$ 与对橄榄岩或辉石岩源区敏感的主微量元素比值(如Fe/Mn、Hf/Hf*, Ti/Ti*, CaO/Al₂O₃),可以将这两种机制有效区分[12]。比如,高Fe/Mn是辉石岩或榴辉岩源区熔体的典型特征[91],而源于沉积碳酸盐岩交代的橄榄岩源区的熔体可能具有典型的低Fe/Mn、Hf/Hf*、Ti/Ti*和高CaO/Al₂O₃。Li等[12]提出中国东部具有最低SiO₂和 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的霞石岩可以代表地幔源区中的低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 组分(LMC),这个地幔源区组分具有低Fe/Mn、Hf/Hf*、Ti/Ti*和高CaO/Al₂O₃特征,这与碳酸盐化橄榄岩源区熔融的熔体的典型特征一致。相反,中国海南玄武岩的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 与Fe/Mn呈负相关关系,而与CaO/Al₂O₃呈正相关关系[12]。与地幔橄榄岩部分熔融的熔体相比,海南玄武岩具有低Na₂O/TiO₂、CaO/Al₂O₃和Co/Fe,高TiO₂、Fe/Mn、Zn/Fe和Zn/Mn[92]。这些特征被认为是再循环洋壳(碳酸盐化榴辉岩)和橄榄岩混合源区的特征[12,92]。

尽管截至目前没有碳酸盐化榴辉岩的Ca、Zn同位素数据报道,然而,既然俯冲板块内沉积碳酸盐岩与玄武岩之间的同位素交换影响了Mg同位素组成,也很可能影响了再循环洋壳的Ca和Zn同位素组成。碳酸盐中轻的Ca同位素和重Zn的同位素可能会被交换进入玄武质洋壳,形成具有低 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 和高 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的碳酸盐化榴

辉岩。由于这些成分可能非常贫碳，且与再循环碳酸盐交代地幔产生的同位素效应相似，因此碳酸盐化榴辉岩的Ca和Zn同位素组成迫切需要加以厘定，在今后应用Ca和Zn同位素示踪玄武岩源区再循环碳酸盐岩的研究中需要充分考虑碳酸盐化榴辉岩的影响。

4.3. 同位素异常与再循环碳酸盐种类的关系

不同种类碳酸盐之间的Ca、Mg和Zn含量显著不同，意味着它们的同位素组成对地幔中再循环碳酸盐的种类非常敏感。例如，富Ca碳酸盐（如方解石）具有低的Mg和Zn含量，这类碳酸盐再循环进入地幔对地幔的Mg和Zn同位素组成影响较为微弱。相反，富Mg碳酸盐（如菱镁矿）的Ca含量较低，因此再循环富Mg碳酸盐对地幔的Mg和Zn同位素组成会产生较大影响，但对地幔的Ca同位素组成影响可能较小。换句话说，尽管玄武岩具有与地幔相似的 $\delta^{26}\text{Mg}$ 和 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值，但不能排除其地幔源区存在再循环碳酸盐，因为该再循环碳酸盐可能贫Mg和Zn（如方解石或文石）。同样地，如果再循环的碳酸盐贫Ca（如菱镁矿、菱铁矿），玄武岩具有正常的 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 值也不能排除其地幔源区存在再循环沉积碳酸盐。总之，根据玄武岩的Ca、Mg和Zn同位素排除地幔中存在再循环碳酸盐岩需要格外小心，因为玄武岩正常的（地幔型）同位素值可能导致所研究玄武岩源区无再循环陆壳碳这一判断是错误的。对这一难题最直接的解决办法就是综合使用这三个同位素体系。

基于分子动力学的理论研究表明，高压下流体中方解石和文石的溶解度显著高于白云石和菱镁矿的溶解度[93]。这一观点得到了阿尔卑斯地区超高压变质岩研究的支持，研究结果显示，菱镁矿和白云石出现在了石榴石内部的固体包裹体中，但石榴石和金刚石中的流体包裹体中只含有富镁方解石/方解石子晶[94]。因此，不同种类的碳酸盐在脱水流体中不同的溶解度可能对交代地幔的Ca、Mg、Zn同位素组成具有重要影响。例如，主要由方解石或文石溶解构成的脱水流体中含有大量的Ca但少量的Mg，这种流体就对地幔的Mg同位素组成影响较小，但是会引起地幔较显著的Ca同位素组成变化。岛弧玄武岩具有与地幔类似或比地幔略重的Mg同位素组成，目前最佳的解释是富Ca的碳酸盐在相对较浅的俯冲带（75~120 km）位置优先被溶解进入流体，同时富Mg的碳酸盐残留在俯冲板片[12]。相反，在大于120 km的深度下，富Mg的碳酸盐（如白云岩）可能被从板块中析出的超临界流体溶解，导致地幔和地幔来源的熔体

具有轻的Mg同位素组成[72,76]。

尽管方解石是板块俯冲最初阶段被洋壳携带的碳酸盐的主要种类，高压实验学研究表明，方解石在高压下极不稳定。在压力为23~45 kbar（1 bar = 0.1 MPa）时，方解石与辉石反应可以转变为白云石，在更高的压力下，可以继续转变为菱镁矿[95]。最近更多的实验和理论研究表明，高压方解石的亚稳定相（ MgCO_3 、 ZnCO_3 、 $\text{Fe}^{2+}\text{CO}_3$ ）可以在压力大于62 GPa下依然稳定存在，这些高压碳酸盐种类可能在地球深部碳储藏和迁移至地球深部过程中扮演重要角色[96]。随着阳离子半径降低（ $\text{Ca} > \text{Zn} > \text{Mg}$ ），二价阳离子半径越低的碳酸盐种类在高压环境下越能稳定存在。因此，俯冲板块中富Mg碳酸盐被带至深部地幔的比例可能相对较高。Mg和Zn同位素体系在示踪地幔中富Mg碳酸盐方面非常有效[10,12]，例如，中国东部碱性玄武岩的Mg同位素组成证明再循环碳酸盐最有可能就位于地幔过渡带（401~660 km）。Cheng等[20]报道了塔里木大火成岩省中深源岩石的轻Mg同位素异常，也将其归因于下地幔地幔柱源区中存在再循环的菱镁矿。相比之下，考虑到富Ca碳酸盐（方解石或文石）比富Mg碳酸盐（如菱镁矿）在流体中的溶解度更高，利用Ca同位素示踪岛弧环境下的碳循环可能比Mg、Zn同位素更为有效。

4.4. 深部碳循环中金属与碳的解耦

利用金属稳定同位素示踪深部碳循环最棘手的问题是金属（如Ca、Mg、Zn）和碳在循环过程中可能彻底被分离，这使得人们开始怀疑金属稳定同位素能否有效示踪深部碳循环。金属和碳的“分离”可能发生在板块俯冲、地幔熔融、岩浆上升和最后的喷发阶段。在地球早期的俯冲过程中，地温梯度较高，脱碳作用显著从而释放 CO_2 ，但在此过程中二价金属离子可能会残留在俯冲的板块中。该过程可能会使大部分碳从俯冲板片中逃逸，随后通过岛弧岩浆作用将 CO_2 释放至大气圈中，导致俯冲的壳源碳不能有效地进入深部地幔[1]。俯冲板块中碳酸盐岩和硅酸岩反应形成的贫 CO_2 的碳酸盐化榴辉岩也是金属和碳分离的主要方式之一[44]。然而，在现代俯冲带环境下，由于俯冲板片的温度显著低于碳酸盐脱碳反应所需的温度，沉积碳酸盐岩可能不会发生显著的脱碳效应。因此，地壳再循环碳可能不会完全从岩浆弧中释放，从而参与到更深的地幔碳循环过程中，正如在东亚和塔里木大火成岩省观察到的现象。在4.3节中已述，一些主微量元素指标可以用来有效地区分地幔

源区中的再循环碳酸盐化榴辉岩和碳酸盐岩。

在碳酸盐化地幔熔融、岩浆上升和喷发过程中，二氧化碳和富二氧化碳流体可能在地幔深度从岩浆中逃逸，最终与金属分离[97,98]。因此，使用喷发的火山岩的金属稳定同位素去定量其岩浆源区的碳通量存在很大问题，甚至是不可能的。在初始岩浆和岩浆源区碳通量定量化的问题方面，碳同位素毫无疑问是最直接的工具[99,100]。然而，正如前文已述，岩浆去气过程导致的显著碳同位素分馏可能使碳同位素难以识别火山岩喷发之前其源区中的再循环碳酸盐。因此，我们建议联合使用碳同位素和金属同位素来研究地表-地幔-地表系统碳循环过程，其中金属同位素可能示踪（有可能定量）进入地幔的再循环碳酸盐，碳同位素可以帮助定量计算返回至地表的再循环碳通量。

4.5. 扩散效应

一个值得注意的现象是几乎所有具有Ca、Mg、Zn同位素异常的玄武岩都是富碱玄武岩，如中国东部[8–15]、中国西南[18]、中国青藏高原[16,17]、新西兰[22]、越南[23]、中国塔里木大火成岩省[21]和Pitcairn群岛的样品[74]。大多数这些碱性玄武岩来自软流圈地幔且在喷发至地表之前上升并穿过了大陆或大洋岩石圈。该过程中，热扩散和化学扩散都可能发生，进而导致同位素分馏。由于在热扩散过程中，重同位素优先富集在温度更低的一端，而轻同位素富集在温度更高的一侧，因此热的岩浆（地幔柱有关）在上升通过大陆岩石圈地幔的

过程中可能导致最后的熔体具有轻的同位素特征[101]。因此，扩散导致的同位素效应对玄武岩中轻Mg同位素异常是否由再循环碳酸盐加入地幔引起提出了新的挑战。由于 Zn^{2+} 主要取代硅酸盐中的 Mg^{2+} ，橄榄岩和硅酸盐熔体之间的热扩散会导致Zn和Mg同位素分馏的方向一致[102,103]。这与中国东部新生代玄武岩中 $\delta^{26}Mg$ 和 $\delta^{66}Zn$ 之间良好的负相关性观察不一致。因此，我们认为中国东部玄武岩的 $\delta^{26}Mg$ 和 $\delta^{66}Zn$ 异常不太可能是由于热扩散效应引起的。

在熔体上升的过程中，上升的玄武质熔体和周围橄榄岩之间的Mg浓度存在显著差异。由于轻同位素扩散速度较重同位素更快[101]，化学梯度将促使轻的Mg同位素从橄榄岩扩散至熔体中[104,105]，产生低 $\delta^{26}Mg$ 熔体。因此，化学扩散引起的同位素效应也挑战了玄武岩的轻 $\delta^{26}Mg$ 异常是否由再循环碳酸盐加入地幔引起。与Mg不同，Zn是中等不相容元素，其与地幔橄榄岩的Zn含量（大约 $55 \mu g \cdot g^{-1}$ ）相比，玄武岩具有更高的Zn含量（一般大于 $80 \mu g \cdot g^{-1}$ ）。玄武岩与橄榄岩之间的化学扩散会导致熔体的 $\delta^{66}Zn$ 升高，从而使玄武质熔体的 $\delta^{26}Mg$ 与 $\delta^{66}Zn$ 之间呈现负相关关系。但是，中国东部玄武岩Zn含量与 $\delta^{66}Zn$ 比值呈正相关关系，这与玄武岩熔体中的Zn扩散至周围橄榄岩导致的熔体 $\delta^{66}Zn$ 升高的现象不符[图3（b）]。Liu等[10]认为中国东部玄武岩高的 $\delta^{66}Zn$ 和Zn含量是由于富Zn的碳酸盐（菱铁矿）加入到地幔源区造成的。

扩散也可能发生在玄武岩源区。再循环碳酸盐化洋

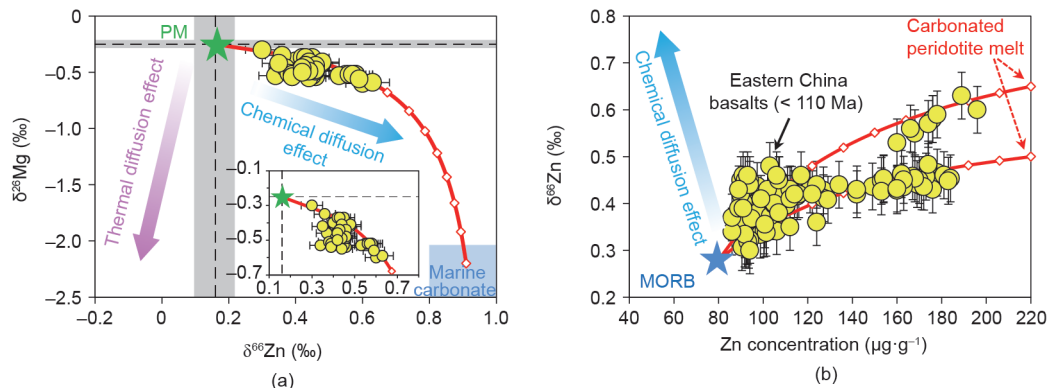


图3. 年龄晚于110 Ma的中国东部玄武岩的 $\delta^{66}Zn$ 和 $\delta^{26}Mg$ (a)、Zn浓度 (b) 投图。玄武岩地幔源区的海相碳酸盐岩再循环将产生 $\delta^{26}Mg$ 和 $\delta^{66}Zn$ 之间的负相关关系，以及 $\delta^{66}Zn$ 和Zn浓度 (C) 之间的正相关关系[10]。(a) 中的模拟曲线是指原始地幔 [$C(MgO) = 38\%$ (质量分数), $C(Zn) = 55 \mu g \cdot g^{-1}$, $\delta^{26}Mg = -0.25\%$, $\delta^{66}Zn = 0.16\%$] 和再循环富Mg和Zn的碳酸盐 [$C(MgO) = 25\%$ (质量分数), $C(Zn) = 280 \mu g \cdot g^{-1}$, $\delta^{26}Mg = -0.22\%$, $\delta^{66}Zn = 0.91\%$] 的混合曲线，同时，(b) 中模拟曲线指的是MORB源区 [$C(Zn) = 80 \mu g \cdot g^{-1}$, $\delta^{66}Zn = 0.28\%$] 与假定的碳酸盐化橄榄岩熔体 [$C(Zn) = 220 \mu g \cdot g^{-1}$, $\delta^{66}Zn = 0.50\% \sim 0.65\%$] 的混合，每格增量（菱形符号）代表10%。热扩散驱动的同位素效应可能会产生 $\delta^{26}Mg$ 和 $\delta^{66}Zn$ 之间的正相关关系，同时化学扩散驱动的同位素效应则可能会产生 $\delta^{26}Mg$ 和 $\delta^{66}Zn$ 之间以及 $\delta^{66}Zn$ 和Zn浓度之间的负相关关系，后者与观察结果不一致（详见正文）。喷发年龄晚于110 Ma的中国东部玄武岩的数据见文献[8–10]。PM：原始地幔。

壳发生部分熔融形成富SiO₂熔体，其与地幔橄榄岩发生反应会形成辉石岩脉。橄榄岩和新形成的辉石岩脉之间可能存在Mg浓度梯度，轻Mg同位素从橄榄岩中扩散至辉石岩中可能导致后者富集轻Mg同位素[图3(a)]；随后，该低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的源区发生部分熔融可能产生低 $\delta^{26}\text{Mg}$ 的熔体。同样，该过程产生的同位素效应也与中国东部玄武岩的高Zn含量和 $\delta^{66}\text{Zn}$ 比值矛盾，因为尽管辉石岩熔体具有高 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值，但化学扩散会导致辉石岩具有低Zn含量(图3)。另一方面，高温下同位素扩散速度非常快[101,106]，化学扩散导致的源区同位素不均一能否在地幔温度下保存下来尚不清楚。未来的研究需要定量模拟所预测的源区同位素异常能否在辉石岩形成和随后熔融产生玄武质岩浆的时间间隔内被保存下来。

5. 结论

近年来，二价金属的稳定同位素如Ca、Mg和Zn已经被广泛应用到深部碳循环的研究中。大多数这些研究都将观察到的火山岩同位素异常与其源区中存在再循环沉积碳酸盐岩联系起来，显示了Ca、Mg和Zn同位素在示踪深部碳循环中的应用潜力。然而，一些地质过程也可能在幔源岩浆形成过程中产生不同程度的Ca、Mg、Zn同位素分馏，包括部分熔融、碳酸盐化榴辉岩的再循环、热/化学扩散产生的同位素分馏等。这些效应表明不能简单地将玄武岩的轻 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 、 $\delta^{26}\text{Mg}$ 和重 $\delta^{66}\text{Zn}$ 组成归因于碳酸盐岩再循环进入地幔源区，在解释幔源熔体任何金属同位素异常时都需要考虑这些过程的影响。此外，幔源岩石的同位素异常也与再循环碳酸盐岩的类型有关。在这种情况下，必须应用多种同位素体系以确定再循环碳酸盐的可能类型。最后，在量化深部碳循环过程中的碳通量时，必须考虑在板块俯冲、岩浆上升和喷发过程中金属和碳的分离。

基于对所有这些过程的综合评估，我们进一步论证，中国东部新生代玄武岩相对于地幔具有更轻的镁和更重的锌同位素组成是再循环富含镁-锌的沉积碳酸盐岩通过西太平洋板块俯冲进入地幔源区(地幔过渡带)的结果。

致谢

非常感谢毛河光教授邀请我们撰写此文，感谢Terry Plank教授在我们起草这篇文章之前的讨论，感谢两

位审稿人提供的宝贵意见和建议，感谢王泽洲和杨春在数据收集方面给与的帮助。本文受到国家自然科学基金(41730214、41622303)和中国科学院“战略重点研究计划”(XDB18030603)的联合资助。

Compliance with ethics guidelines

Sheng-Ao Liu and Shu-Guang Li declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Dasgupta R. Ingassing, storage, and outgassing of terrestrial carbon through geologic time. *Rev Mineral Geochem* 2013;75:183–229.
- [2] Javoy M, Pineau F, Allègre CJ. Carbon geodynamic cycle. *Nature* 1982;300(5888):171.
- [3] Dasgupta R, Hirschmann MM. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth Planet Sci Lett* 2010;298:1–13.
- [4] Hazen RM, Schiffrins CM. Why deep carbon? *Rev Mineral Geochem* 2013;75:1–6.
- [5] Duncan MS, Dasgupta R. Rise of Earth's atmospheric oxygen controlled by efficient subduction of organic carbon. *Nat Geosci* 2017;10:387–92.
- [6] Deines P. The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. *Earth Sci Rev* 2002;58(3–4):247–78.
- [7] Huang S, Farkaš J, Jacobsen SB. Stable calcium isotope compositions of Hawaiian shield lavas: evidence for recycling of ancient marine carbonates into the mantle. *Geochim Cosmochim Acta* 2011;75(17):4987–97.
- [8] Yang W, Teng FZ, Zhang HF, Li SG. Magnesium isotopic systematics of continental basalts from the North China craton: implications for tracing subducted carbonate in the mantle. *Chem Geol* 2012;328:185–94.
- [9] Huang J, Li SG, Xiao Y, Ke S, Li WY, Tian Y. Origin of low $\delta^{26}\text{Mg}$ Cenozoic basalts from South China Block and their geodynamic implications. *Geochim Cosmochim Acta* 2015;164:298–317.
- [10] Liu SA, Wang ZZ, Li SG, Huang J, Yang W. Zinc isotope evidence for a largescale carbonated mantle beneath Eastern China. *Earth Planet Sci Lett* 2016;444:169–78.
- [11] Tian HC, Yang W, Li SG, Ke S, Chu ZY. Origin of low $\delta^{26}\text{Mg}$ basalts with EM-I component: evidence for interaction between enriched lithosphere and carbonated asthenosphere. *Geochim Cosmochim Acta* 2016;188:93–105.
- [12] Li SG, Yang W, Ke S, Meng X, Tian H, Xu L, et al. Deep carbon cycles constrained by a large-scale mantle Mg isotope anomaly in Eastern China. *Natl Sci Rev* 2017;4(1):111–20.
- [13] Hofmann AW. A store of subducted carbon beneath Eastern China. *Natl Sci Rev* 2017;4(1):2.
- [14] Su BX, Hu Y, Teng FZ, Xiao Y, Zhou XH, Sun Y, et al. Magnesium isotope constraints on subduction contribution to Mesozoic and Cenozoic East Asian continental basalts. *Chem Geol* 2017;466:116–22.
- [15] Wang XJ, Chen LH, Hofmann AW, Mao FG, Liu JQ, Zhong Y, et al. Mantle transition zone-derived EM1 component beneath NE China: geochemical evidence from Cenozoic potassic basalts. *Earth Planet Sci Lett* 2017;465:16–28.
- [16] Liu D, Zhao Z, Zhu DC, Niu Y, Widom E, Teng FZ, et al. Identifying mantle carbonatite metasomatism through Os–Sr–Mg isotopes in Tibetan ultrapotassic rocks. *Earth Planet Sci Lett* 2015;430:458–69.
- [17] Ke S, Teng FZ, Li SG, Gao T, Liu SA, He Y, et al. Mg, Sr, and O isotope geochemistry of syenites from northwest Xinjiang, China: tracing carbonate recycling during Tethyan oceanic subduction. *Chem Geol* 2016;437:109–19.
- [18] Liu F, Li X, Wang G, Liu Y, Zhu H, Kang J, et al. Marine carbonate component in the mantle beneath the southeastern Tibetan Plateau: evidence from magnesium and calcium isotopes. *J Geophys Res Solid Earth* 2017;122:9729–44.
- [19] Tian HC, Yang W, Li SG, Ke S. Could sedimentary carbonates be recycled into the lower mantle? Constraints from Mg isotopic composition of Emeishan basalts. *Lithos* 2017;292–293:250–61.
- [20] Cheng Z, Zhang Z, Hou T, Santosh M, Chen L, Ke S, et al. Decoupling of Mg–C and Sr–Nd–O isotopes traces the role of recycled carbon in magnesiocarbonatites from the Tarim Large Igneous Province. *Geochim Cosmochim Acta* 2017;202:159–78.
- [21] Cheng Z, Zhang Z, Xie Q, Hou T, Ke S. Subducted slab-plume interaction traced by magnesium isotopes in the northern margin of the Tarim Large Igneous Province. *Earth Planet Sci Lett* 2018;489:100–10.

- [22] Wang SJ, Teng FZ, Scott JM. Tracing the origin of continental HIMU-like intraplate volcanism using magnesium isotope systematics. *Geochim Cosmochim Acta* 2016;185:78–87.
- [23] Hoang THA, Choi SH, Yu Y, Pham TH, Nguyen KH, Ryu JS. Geochemical constraints on the spatial distribution of recycled oceanic crust in the mantle source of late Cenozoic basalts, Vietnam. *Lithos* 2018;296:382–95.
- [24] Biscaye PE, Kolla V, Turekian KK. Distribution of calcium carbonate in surface sediments of the Atlantic Ocean. *J Geophys Res* 1976;81:2595–603.
- [25] Brec'evic' L, Nöthig-Laslo V, Kralj D, Popovic' S. Effect of divalent cations on the formation and structure of calcium carbonate polymorphs. *J Chem Soc, Faraday Trans* 1996;92:1017–22.
- [26] McDonough WF, Sun SS. The composition of the Earth. *Chem Geol* 1995;120(3–4):223–53.
- [27] Reeder RJ, Lamble GM, Northrup PA. XAFS study of the coordination and local relaxation around Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , and Ba^{2+} trace elements in calcite. *Am Mineral* 1999;84(7–8):1049–60.
- [28] Turekian KK, Wedepohl KH. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol Soc Am Bull* 1961;72(2):175–92.
- [29] Salters VJM, Stracke A. Composition of the depleted mantle. *Geochem Geophys Geosyst* 2004;5:5.
- [30] Li JL, Klemd R, Gao J, Meyer M. Compositional zoning in dolomite from lawsonite-bearing eclogite (SW Tianshan, China): evidence for prograde metamorphism during subduction of oceanic crust. *Am Mineral* 2014;99(1):206–17.
- [31] Teng FZ, Li WY, Ke S, Marty B, Dauphas N, Huang S, et al. Magnesium isotopic composition of the Earth and chondrites. *Geochim Cosmochim Acta* 2010;74(14):4150–66.
- [32] Fantle MS, Tipper ET. Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: implications for development of a Ca isotope proxy. *Earth Sci Rev* 2014;129:148–77.
- [33] Pichat S, Douchet C, Albarède F. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth Planet Sci Lett* 2003;210:167–78.
- [34] Liu SA, Wu H, Shen SZ, Jiang G, Zhang S, Lv Y, et al. Zinc isotope evidence for intensive magmatism immediately before the end-Permian mass extinction. *Geology* 2017;45:343–6.
- [35] Wang ZZ, Liu SA, Liu J, Huang J, Xiao Y, Chu ZY, et al. Zinc isotope fractionation during mantle melting and constraints on the Zn isotope composition of Earth's upper mantle. *Geochim Cosmochim Acta* 2017;198:151–67.
- [36] Chen C, Liu Y, Feng L, Foley SF, Zhou L, Ducea MN, et al. Calcium isotope evidence for subduction-enriched lithospheric mantle under the northern North China Craton. *Geochim Cosmochim Acta* 2018;238:55–67.
- [37] Ionov DA, Qi YH, Kang JT, Golovin AV, Oleinikov OB, Zheng W, et al. Calcium isotopic signatures of carbonatite and silicate metasomatism, melt percolation and crustal recycling in the lithospheric mantle. *Geochim Cosmochim Acta* 2019;248(1):1–13.
- [38] Kang JT, Ionov DA, Liu F, Zhang CL, Golovin AV, Qin LP, et al. Calcium isotopic fractionation in mantle peridotites by melting and metasomatism and Ca isotope composition of the Bulk Silicate Earth. *Earth Planet Sci Lett* 2017;474:128–37.
- [39] Huang S, Farkaš J, Jacobsen SB. Calcium isotopic fractionation between clinopyroxene and orthopyroxene from mantle peridotites. *Earth Planet Sci Lett* 2010;292(3–4):337–44.
- [40] Kang JT, Zhu HL, Liu YF, Liu F, Wu F, Hao YT, et al. Calcium isotopic composition of mantle xenoliths and minerals from Eastern China. *Geochim Cosmochim Acta* 2016;174:335–44.
- [41] Amini M, Eisenhauer A, Böhm F, Holmden C, Kreissig K, Hauff F, et al. Calcium isotopes ($d_{44}/40\text{Ca}$) in MPI-DING reference glasses, USGS rock powders and various rocks: evidence for Ca isotope fractionation in terrestrial silicates. *Geostand Geoanal Res* 2009;33(2):231–47.
- [42] Doucet LS, Mattioli N, Ionov DA, Debouge W, Golovin AV. Zn isotopic heterogeneity in the mantle: a melting control? *Earth Planet Sci Lett* 2016;451:232–40.
- [43] Sossi PA, Nebel O, O'Neill HSC, Moynier F. Zinc isotope composition of the Earth and its behaviour during planetary accretion. *Chem Geol* 2018;477:73–84.
- [44] Wang SJ, Teng FZ, Li SG. Tracing carbonate-silicate interaction during subduction using magnesium and oxygen isotopes. *Nat Commun* 2014;5:5328.
- [45] Pokrovsky BG, Mavromatis V, Pokrovsky OS. Co-variation of Mg and Ca isotopes in late Precambrian carbonates of the Siberian Platform: a new tool for tracing the change in weathering regime? *Chem Geol* 2011;290(1):67–74.
- [46] Geske A, Zorlu J, Richter D, Buhl D, Niedermayr A, Immenhauser A. Impact of diagenesis and low grade metamorphism on isotope ($\delta^{26}\text{Mg}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and elemental (Ca, Mg, Mn, Fe and Sr) signatures of Triassic sabkha dolomites. *Chem Geol* 2012;332:45–64.
- [47] Riechelmann S, Buhl D, Schröder-Ritzrau A, Riechelmann D, Richter D, Vonhof H, et al. The magnesium isotope record of cave carbonate archives. *Clim Past* 2012;8(6):1849–67.
- [48] Higgins JA, Schrag DP. Records of Neogene seawater chemistry and diagenesis in deep-sea carbonate sediments and pore fluids. *Earth Planet Sci Lett* 2012;357:386–96.
- [49] Higgins JA, Schrag DP. The Mg isotopic composition of Cenozoic seawater—evidence for a link between Mg-clays, seawater Mg/Ca, and climate. *Earth Planet Sci Lett* 2015;416:73–81.
- [50] Blättler CL, Miller NR, Higgins JA. Mg and Ca isotope signatures of authigenic dolomite in siliceous deep-sea sediments. *Earth Planet Sci Lett* 2015;419:32–42.
- [51] Yang W, Teng FZ, Zhang HF. Chondritic magnesium isotopic composition of the terrestrial mantle: a case study of peridotite xenoliths from the North China Craton. *Earth Planet Sci Lett* 2009;288(3):475–82.
- [52] Bourdon B, Tipper ET, Fitoussi C, Stracke A. Chondritic Mg isotope composition of the Earth. *Geochim Cosmochim Acta* 2010;74(17):5069–83.
- [53] von Strandmann PAP, Elliott T, Marschall HR, Coath C, Lai YJ, Jeffcoate AB, et al. Variations of Li and Mg isotope ratios in bulk chondrites and mantle xenoliths. *Geochim Cosmochim Acta* 2011;75:5247–68.
- [54] Huang F, Zhang Z, Lundstrom CC, Zhi X. Iron and magnesium isotopic compositions of peridotite xenoliths from Eastern China. *Geochim Cosmochim Acta* 2011;75:3318–34.
- [55] Liu SA, Teng FZ, Yang W, Wu F. High-temperature inter-mineral magnesium isotope fractionation in mantle xenoliths from the North China Craton. *Earth Planet Sci Lett* 2011;308(1):131–40.
- [56] Xiao Y, Teng FZ, Zhang HF, Yang W. Large magnesium isotope fractionation in peridotite xenoliths from eastern North China Craton: product of melt-rock interaction. *Geochim Cosmochim Acta* 2013;115:241–61.
- [57] An Y, Huang JX, Griffin W, Liu C, Huang F. Isotopic composition of Mg and Fe in garnet peridotites from the Kaapvaal and Siberian Cratons. *Geochim Cosmochim Acta* 2017;200:167–85.
- [58] Huang J, Chen S, Zhang XC, Huang F. Effects of melt percolation on Zn isotope heterogeneity in the mantle: constraints from peridotite massifs in Ivrea-Verbano Zone, Italian Alps. *J Geophys Res Solid Earth* 2018;123(4):2706–22.
- [59] Hulett SRW, Simonetti A, Rasbury ET, Hemming NG. Recycling of subducted crustal components into carbonatite melts revealed by boron isotopes. *Nat Geosci* 2016;9:904–8.
- [60] Fantle MS, DePaolo DJ. Variations in the marine Ca cycle over the past 20 million years. *Earth Planet Sci Lett* 2005;237(1):102–17.
- [61] Higgins JA, Schrag DP. Constraining magnesium cycling in marine sediments using magnesium isotopes. *Geochim Cosmochim Acta* 2010;74(17):5039–53.
- [62] Le Roux V, Lee CA, Turner SJ. Zn/Fe systematics in mafic and ultramafic systems: implications for detecting major element heterogeneities in the Earth's mantle. *Geochim Cosmochim Acta* 2010;74(9):2779–96.
- [63] Wang SJ, Teng FZ, Li SG, Hong JA. Magnesium isotopic systematics of mafic rocks during continental subduction. *Geochim Cosmochim Acta* 2014;143:34–48.
- [64] Liu SA, Teng FZ, He YS, Ke S, Li SG. Investigation of magnesium isotope fractionation during granite differentiation: implication for Mg isotopic composition of the continental crust. *Earth Planet Sci Lett* 2010;297:646–54.
- [65] Teng FZ, Li WY, Rudnick RL, Gardner LR. Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering. *Earth Planet Sci Lett* 2010;300(1):63–71.
- [66] Pons ML, Debret B, Bouilhol P, Delacour A, Williams H. Zinc isotope evidence for sulfate-rich fluid transfer across subduction zones. *Nat Commun* 2016;7:13794.
- [67] Inglis EC, Debret B, Burton KW, Millet MA, Pons ML, Dale CW, et al. The behaviour of iron and zinc stable isotopes accompanying the subduction of mafic oceanic crust: a case study from Western Alpine Ophiolites. *Geochem Geophys Geosyst* 2017;18(7):2562–79.
- [68] Little SH, Vance D, McManus J, Severmann S. Key role of continental margin sediments in the oceanic mass balance of Zn and Zn isotopes. *Geology* 2016;44:207–10.
- [69] Chen H, Savage PS, Teng FZ, Helz RT, Moynier F. Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth. *Earth Planet Sci Lett* 2013;369:34–42.
- [70] Sun Y, Teng F, Ying JF, Su BX, Hu Y, Fan QC, et al. Magnesium isotopic evidence for ancient subducted oceanic crust in LOMU-like potassium-rich volcanic rocks. *J Geophys Res Solid Earth* 2017;122(10):7562–72.
- [71] Kim JI, Choi SH, Koh GW, Park JB, Ryu JS. Petrogenesis and mantle source characteristics of volcanic rocks on Jeju Island, South Korea. *Lithos* 2019;326–327:476–90.
- [72] Tian HC, Yang W, Li SG, Ke S, Duan XZ. Low $\delta^{26}\text{Mg}$ volcanic rocks of Tengchong in Southwestern China: a deep carbon cycle induced by supercritical liquids. *Geochim Cosmochim Acta* 2018;240:191–219.
- [73] Wang ZZ, Liu SA, Chen LH, Li SG, Zeng G. Compositional transition in natural alkaline lavas through silica-undersaturated melt–lithosphere interaction. *Geology* 2018;46(9):771–4.
- [74] Wang XJ, Chen LH, Hofmann AW, Hanyu T, Kawabata H, Zhong Y, et al. Recycled ancient ghost carbonate in the Pitcairn mantle plume. *Proc Natl Acad Sci USA* 2018;115(35):8682–7.
- [75] Debret B, Bouilhol P, Pons ML, Williams H. Carbonate transfer during the onset of slab devolatilization: new insights from Fe and Zn stable isotopes. *J Petrol* 2018;59(6):1145–66.
- [76] Shen J, Li SG, Wang SJ, Teng FZ, Li QL, Liu YS. Subducted Mg-rich carbonates into the deep mantle wedge. *Earth Planet Sci Lett* 2018;503:118–30.
- [77] Zhao X, Zhang Z, Huang S, Liu Y, Li X, Zhang H. Coupled extremely light Ca and Fe isotopes in peridotites. *Geochim Cosmochim Acta* 2017;208:368–80.
- [78] Schiller M, Paton C, Bizzarro M. Calcium isotope measurement by combined HR-MC-ICPMS and TIMS. *J Anal At Spectrom* 2012;27:38–49.
- [79] Zhao D, Yu S, Ohtani E. East Asia: seisotectonics, magmatism and mantle

- dynamics. *J Asian Earth Sci* 2011;40(3):689–709.
- [80] Green DH. Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions. *Earth Planet Sci Lett* 1973;19(1):37–53.
- [81] Jaques AL, Green DH. Anhydrous melting of peridotite at 0–15 kb pressure and the genesis of tholeiitic basalts. *Contrib Mineral Petrol* 1980;73 (3):287–310.
- [82] Teng FZ. Magnesium isotope geochemistry. *Rev Mineral Geochem* 2017;82 (1):219–87.
- [83] Handler MR, Baker JA, Schiller M, Bennett VC, Yaxley GM. Magnesium stable isotope composition of Earth's upper mantle. *Earth Planet Sci Lett* 2009;282 (1–4):306–13.
- [84] Dauphas N, Teng FZ, Arndt NT. Magnesium and iron isotopes in 2.7 Ga Alexo komatiites: mantle signatures, no evidence for Soret diffusion, and identification of diffusive transport in zoned olivine. *Geochim Cosmochim Acta* 2010;74(11):3274–91.
- [85] Zhong Y, Chen LH, Wang XJ, Zhang GL, Xie LW, Zeng G. Magnesium isotopic variation of oceanic island basalts generated by partial melting and crustal recycling. *Earth Planet Sci Lett* 2017;463:127–35.
- [86] Zhang J, Liu Y, Ling W, Gao S. Pressure-dependent compatibility of iron in garnet: insights into the origin of ferropicritic melt. *Geochim Cosmochim Acta* 2017;197:356–77.
- [87] Huang J, Zhang XC, Chen S, Tang L, Wörner G, Yu H, et al. Zinc isotopic systematics of Kamchatka–Aleutian arc magmas controlled by mantle melting. *Geochim Cosmochim Acta* 2018;238:85–101.
- [88] Caroff M, Maury RC, Guille G, Cotten J. Partial melting below Tubuai (Austral Islands, French Polynesia). *Contrib Mineral Petrol* 1997;127:369–82.
- [89] Dasgupta R, Hirschmann MM. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide. *Nature* 2006;440(7084):659–62.
- [90] Li SG, Wang Y. 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. *Sci China Earth Sci* 2018;61:853–68.
- [91] Sobolev AV, Hofmann AW, Kuzmin DV, Yaxley GM, Arndt NT, Chung SL, et al. The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science* 2007;316:412–7.
- [92] Liu JQ, Ren ZY, Nichols ARL, Song MS, Qian SP, Zhang Y, et al. Petrogenesis of Late Cenozoic basalts from north Hainan Island: constraints from melt inclusions and their host olivines. *Geochim Cosmochim Acta* 2015;152:89–121.
- [93] Pan D, Spanu L, Harrison B, Sverjensky DA, Galli G. Dielectric properties of water under extreme conditions and transport of carbonates in the deep Earth. *Proc Natl Acad Sci USA* 2013;110(17):6646–50.
- [94] Frezzotti ML, Selverstone J, Sharp ZD, Compagnoni R. Carbonate dissolution during subduction revealed by diamond-bearing rocks from the Alps. *Nat Geosci* 2011;4:703–6.
- [95] Kushiro I, Satake H, Akimoto S. Carbonate-silicate reactions at high pressures and possible presence of dolomite and magnesite in upper mantle. *Earth Planet Sci Lett* 1975;28:116–20.
- [96] Boulard E, Pan D, Galli G, Liu Z, Mao WL. Tetrahedrally coordinated carbonates in Earth's lower mantle. *Nat Commun* 2015;6:6311.
- [97] Longpré MA, Stix J, Klügel A, Shimizu N. Mantle to surface degassing of carbon- and sulphur-rich alkaline magma at El Hierro, Canary Islands. *Earth Planet Sci Lett* 2017;460:268–80.
- [98] Boudoire G, Rizzo AL, Di Muro A, Grassa F, Liuzzo M. Extensive CO₂ degassing in the upper mantle beneath oceanic basaltic volcanoes: first insights from Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island). *Geochim Cosmochim Acta* 2018;235:376–401.
- [99] Aubaud C, Pineau F, Hékinian R, Javoy M. Degassing of CO₂ and H₂O in submarine lavas from the Society hotspot. *Earth Planet Sci Lett* 2005;235:511–27.
- [100] Barry PH, Hilton DR, Füre E, Halldórsson SA, Grönvold K. Carbon isotope and abundance systematics of Icelandic geothermal gases, fluids and subglacial basalts with implications for mantle plume-related CO₂ fluxes. *Geochim Cosmochim Acta* 2014;134:74–99.
- [101] Richter FM, Watson EB, Mendybaev RA, Teng FZ, Janney PE. Magnesium isotope fractionation in silicate melts by chemical and thermal diffusion. *Geochim Cosmochim Acta* 2008;72(1):206–20.
- [102] Dominguez G, Wilkins G, Thiemens MH. The Soret effect and isotopic fractionation in high-temperature silicate melts. *Nature* 2011;473:70.
- [103] Huang F, Chakraborty P, Lundstrom CC, Holmden C, Glessner JJG, Kieffer SW, et al. Isotope fractionation in silicate melts by thermal diffusion. *Nature* 2010;464:396–400.
- [104] Teng FZ, Dauphas N, Helz RT, Gao S, Huang S. Diffusion-driven magnesium and iron isotope fractionation in Hawaiian olivine. *Earth Planet Sci Lett* 2011;308(3–4):317–24.
- [105] Sio CKI, Dauphas N, Teng FZ, Chaussidon M, Helz R, Roskosz M. Discerning crystal growth from diffusion profiles in zoned olivine by in situ Mg–Fe isotopic analyses. *Geochim Cosmochim Acta* 2013;123:302–21.
- [106] Lai YJ, von Strandmann PAP, Dohmen R, Takazawa E, Elliott T. The influence of melt infiltration on the Li and Mg isotopic composition of the Horoman Peridotite Massif. *Geochim Cosmochim Acta* 2015;164:318–32.