第 40 卷 第 2 期
2018 年 3 月

地 球 科 学 与 环 境 学 报
Journal of Earth Sciences and Environment

Vol. 40 No. 2
Mar. 2018

杨瑞钰,李高军,陈 骏. 大陆地壳风化亏损的碳循环限定[J]. 地球科学与环境学报,2018,40(2):155-161.
YANG Rui-yu,LI Gao-jun,CHEN Jun. Carbon Cycle Restrained Quantification of Weathering Depletion in Making Continental Crust [J]. Journal of Earth Sciences and Environment,2018,40(2):155-161.

大陆地壳风化亏损的碳循环限定

杨瑞钰,李高军,陈 骏

(南京大学 表生地球化学教育部重点实验室,江苏 南京 210023)

摘 要:大陆地壳安山质成分的形成原因一直是学界关注的问题。地表风化作用可将易溶元素自大陆地壳淋滤至海洋进入洋壳,并随俯冲作用返回地幔,因此,风化作用可能是安山质大陆地壳的形成原因之一。但是风化作用在大陆地壳成分演化过程中的实际贡献难以量化。大陆风化通量受控于地幔 CO_2 排气作用,基于碳循环可以间接计算大陆地壳风化亏损。采用 Hofmann 地幔两阶段熔融模型限定大陆地壳原始组成,通过大陆沉积 $CaCO_3$ 的总量以及大陆地壳风化过程中 Mn、Fe、Mg、Na、P、Li 及 Sr 等 7 种元素含量与 Ca 含量的比值计算各易溶元素的风化通量。结果表明,这 7 种元素的大陆风化通量恰好匹配大陆地壳中各自的风化亏损量,风化作用在大陆地壳成分演化过程中具有重要影响。

关键词:元素地球化学;大陆地壳;大陆风化;碳循环;元素平衡;易溶元素;地幔熔融;安山质成分

中图分类号:P595;P591.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-6561(2018)02-0155-07

Carbon Cycle Restrained Quantification of Weathering Depletion in Making Continental Crust

YANG Rui-yu, LI Gao-jun, CHEN Jun

(Key Laboratory of Surficial Geochemistry of Ministry of Eductation, Nanjing University, Nanjing 210023, Jiangsu, China)

Abstract: The cause leading to the andesitic composition of the continental crust is enigmatic. Soluble elements are leached out by chemical weathering from continents to oceans, and return to mantle through subduction, hence, continental weathering may be one possible explanation for the formation of andesitic continental crust. However, the contribution of weathering process remains difficult to be quantitatively constrained. As continental weathering is primarily controlled by $p(CO_2)$, the deficit of continental weathering can be indirectly calculated by carbon cycle restraint. The two-stage mantle melting model proposed by Hofmann was used to constrain the primary composition of the continental crust; specifically, based on total continental calcite in sediments, and Mn, Fe, Mg, Na, P, Li, Sr corresponding to their molar ratios with Ca in weathering process following the elemental mass balance, the weathering fluxes were calculated. The results show that the depletion of the above 7 elements is consistent with their fluxes during weathering process, suggesting chemical weathering may have major impacts on the compositional evolution of the continental crust.

Key words: element geochemistry; continental crust; continental weathering; carbon cycle;

收稿日期:2017-12-18;**修回日期:**2018-02-09 **投稿网址:**http://jese.chd.edu.cn/
基金项目:国家自然科学基金项目(41730101)
作者简介:杨瑞钰(1993-),女,甘肃永靖人,理学博士研究生,E-mail:yangry1210@163.com。

elemental mass balance; soluble element; mantle melting; andesitic composition

0 引 言

现代大陆地壳的平均成分为安山质(SiO_2含量(质量分数,下同)为57%～64%,具有U、Th、K、轻稀土元素等富集与Mg、Fe等亏损的特征)[1]。原始大陆地壳(PUCC)形成于地幔部分熔融,大量实验岩石学与野外证据均表明地幔部分熔融只能产生玄武质地壳[1-3],如洋中脊玄武岩(MORB)和地幔柱(洋岛、大火成岩省)玄武岩。大陆地壳不相容元素的富集可用Hofmann地幔两阶段熔融模型[4]来解释,即原始大陆地壳从原始地幔(PM)中分离时不相容元素主要进入地壳。现代洋中脊玄武岩来自亏损地幔(DM),因此,其不相容元素含量低于大陆地壳。在此过程中,相容元素与中度不相容元素在地幔中的含量并未随着大陆地壳的分离而发生显著改变,大陆地壳与洋中脊玄武岩中相容元素与中度不相容元素的含量应大致相当[4]。然而对元素含量的实测结果表明,现代大陆地壳Mg、Fe、Ca、Ni、Co、Cr、Mn等相比于现代洋中脊玄武岩均呈现明显的亏损。因此,探索上部大陆地壳中Mg、Fe等亏损的原因成为认识大陆地壳从原始的玄武质成分向安山质成分转化的关键[1-3,5-7]。

针对现代上部大陆地壳中Mg、Fe等亏损的原因,目前存在内生作用和表生作用两种假说。其中,以内生作用为基础的假说主要涉及两种机制:一是在早期地球高热流值条件下,地幔橄榄岩或其他岩石的部分熔融可直接产生TTG(英云闪长质-奥长花岗质-花岗闪长质)成分的中酸性岩浆[8-15];二是原始玄武质大陆地壳在俯冲带或地壳内部再次分异,形成酸性岩浆和镁铁质残留组分[1,3,5,16-19]。长英质岩浆上升形成大陆地壳以及高密度镁铁质难熔组分(榴辉岩)通过拆沉返回地幔在上述两种机制中均有发生。榴辉岩的拆沉可以解释现代大陆地壳中Mg、Fe、Ti、Y、Ni、Nb、Ta及重稀土元素等的亏损[20-21],但无法解释Na、P、Ca等的亏损[16]。表生作用假说认为现代上部大陆地壳中Mg、Fe等的亏损与风化淋滤作用有关[2]。在地表风化作用下,Na、Ca、Mg、Li等易溶元素通过河流或地下水被带入海洋,经热液反应进入洋壳或成为化学沉积岩,最后经俯冲作用返回地幔,而诸如Si、Al等难溶元素则相对在大陆地壳中不断富集[22-25]。

如上所述,内生作用与表生作用都可以导致现代大陆地壳中Mg、Fe等的丢失,但如何量化其中风化作用的贡献鲜有报道。近期有少数学者对此开展了研究:Lee等基于Li、Mg循环的相似性以及地球各个储库中Li与Mg含量比值,计算出大陆地壳中约20%的Mg通过风化作用流失进入海洋[26];Liu等利用Li同位素研究得出约45%的大陆地壳物质通过风化作用流失进入海洋[22]。但是,这两项研究可能存在以下问题:①使用现代岛弧玄武岩(亏损地幔部分熔融产物)作为原始大陆地壳,其不相容元素(如Li)含量可能远低于真正的原始大陆地壳(原始地幔部分熔融产物);②均假设海洋中Li与Mg一样通过热液反应进入蚀变洋壳而返回地幔,但在高温热液反应中洋壳更大程度上是释放Li而非吸收Li[27-28];③文献[22]并未考虑到在海洋环境中高温和低温条件下黏土矿物形成所对应的Li同位素分馏存在巨大差别[29]。

大陆风化的驱动因子是火山CO_2气体排放量的变化[30-31],因此,可以通过碳循环平衡模型中地幔CO_2排气通量间接量化化学风化作用在大陆地壳由原始玄武质成分向现代安山质成分演化过程中的实际贡献。本文采用Hofmann地幔两阶段熔融模型[4]限定大陆地壳的原始组成,通过大陆沉积$CaCO_3$总量以及大陆地壳风化过程中Mn、Fe、Mg、Na、P、Li及Sr等7种元素含量与Ca含量的比值计算各易溶元素的风化通量,将大陆风化亏损弥补于现代平均上部大陆地壳成分,并与原始大陆地壳成分作对比。

1 成分限定及元素平衡计算

1.1 初始大陆地壳成分限定

许多研究者通常使用现代岛弧玄武岩或现代洋壳成分作为原始大陆地壳成分,但其不相容元素(如Li)的含量可能远低于真正的原始大陆地壳中对应元素的含量[22,26]。现代俯冲带岛弧岩浆大部分为安山质,岛弧火山挥发分中CO_2的碳同位素比值与$n(CO_2)/n(^3He)$值($n(\cdot)$为元素或化合物物质的量)表明,其来源主要是俯冲沉积碳酸盐以及有机碳,因此,岛弧岩浆有再循环大陆地壳的加入[32-33]。现代洋壳成分明显亏损不相容元素,是亏损地幔再熔融形成的,也不能真实地代表原始地壳。因此,本文采用Hofmann地幔两阶段熔融模型[4],假设原始大陆地壳自原始地幔分异形成后,亏损地幔再分异

形成现代洋中脊玄武岩，从而确定原始大陆地壳的成分。

根据 Hofmann 地幔两阶段熔融模型[4]，原始大陆地壳与原始地幔元素 i 的含量(C_i)为

$$\frac{C_i^{PM}}{C_i^{PUCC}} = f_1 + D_i(1 - f_1) \tag{1}$$

式中：C_i^{PM} 为原始地幔元素 i 的含量；C_i^{PUCC} 为原始大陆地壳元素 i 的含量；f_1 为原始地幔分离原始大陆地壳时的部分熔融程度；D_i 为元素 i 的配分系数。

经过部分熔融分离出原始大陆地壳后，原始地幔演化为亏损地幔，其元素组成与原始地幔的关系为

$$\frac{C_i^{PM}}{C_i^{DM}} = \frac{f_1 + D_i(1 - f_1)}{D_i} \tag{2}$$

式中：C_i^{DM} 为亏损地幔元素 i 的含量。

现代洋中脊玄武岩来自亏损地幔部分熔融，其元素组成与原始地幔的关系为

$$\frac{C_i^{PM}}{C_i^{MORB}} = \frac{[f_1 + D_i(1 - f_1)][f_2 + D_i(1 - f_2)]}{D_i} \tag{3}$$

式中：C_i^{MORB} 为现代洋中脊玄武岩元素 i 的含量；f_2 为亏损地幔分离洋壳时的部分熔融程度。

结合式(1)、(2)，可以推导出原始大陆地壳与现代洋中脊玄武岩元素含量的比值关系为

$$\frac{C_i^{PUCC}}{C_i^{MORB}} = \frac{f_2 + D_i(1 - f_2)}{D_i} \tag{4}$$

式(3)、(4)可以描述原始大陆地壳、现代洋中脊玄武岩、原始地幔三者的元素组成关系(图 1)。

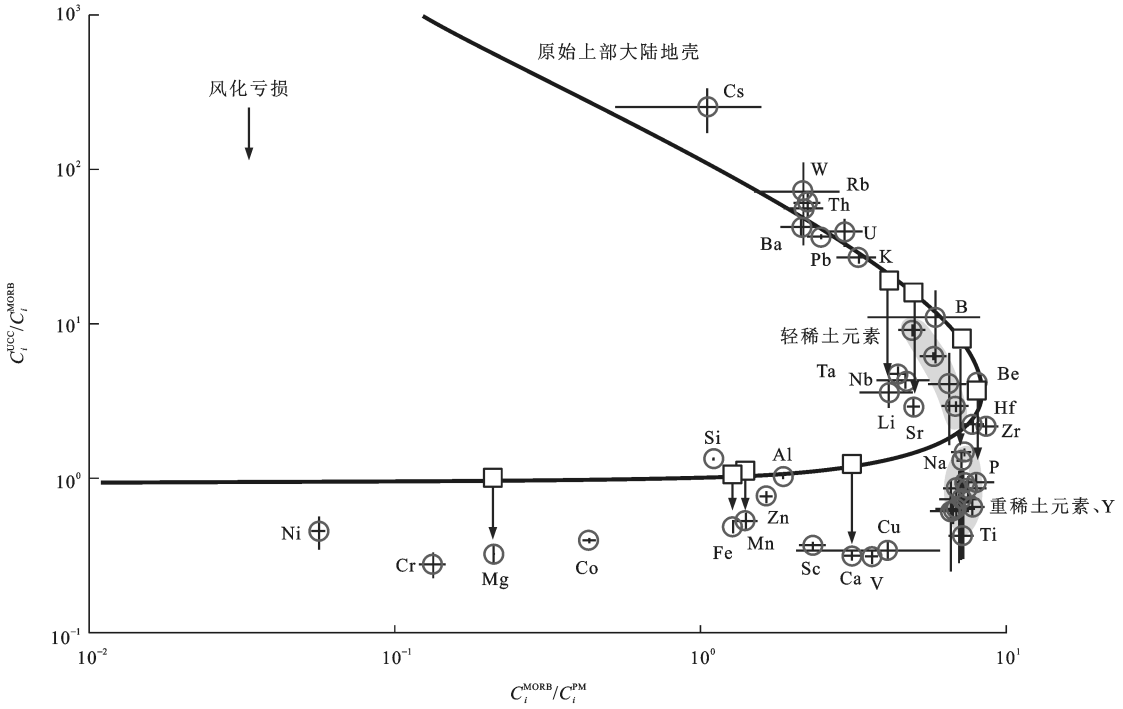
1.2　基于碳循环的元素平衡计算

自 3.8 Ga 以来，地幔释放 CO_2 的来源包括洋中脊(占 85%以上)、岛弧火山、洋岛火山以及地幔柱事件。据原始未去气岩浆中 $n(CO_2)/n(Nd)$ 值，计算出地球累计排放 CO_2 气体通量为 22×10^{21} mol[34-35]。它们通过硅酸盐风化或生物光合作用转化为碳酸盐矿物或有机碳，保存在大陆地壳或通过俯冲作用返回地幔。硅酸盐风化与生物光合作用反应化学平衡式分别为

$$CaSiO_3 + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2SiO_3 \tag{5}$$

$$CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2 \tag{6}$$

根据碳同位素平衡，硅酸盐风化与有机碳埋藏吸收大气 CO_2 的比例在构造时间尺度上非常稳定，其中约 77% 的 CO_2 通过硅酸盐风化转化为碳酸盐[36-37]。因此，自 3.8 Ga 以来共形成了 17×10^{21} mol 的碳酸盐，其中约 7.9×10^{21} mol 保留在上部大陆地壳的沉积地层中，其余部分则通过俯冲作用进入下地壳或返回地幔[34,41]。碳酸盐的平均 $n(Mg)/$



C_i^{UCC} 为上部大陆地壳元素 i 的含量；空心圆圈为实测数据，其中现代洋中脊玄武岩与原始地幔成分引自文献[38]、[39]，上部大陆地壳成分引自文献[40]；黑实线为假设上部大陆地壳 Zr、Hf、Th、Ba 等(不受风化作用影响)含量与原始大陆地壳一致的 Hofmann 地幔两阶段熔融模型[4]拟合结果，得到两阶段部分熔融程度分别为 0.8%和 7.0%

图 1　硅酸盐上部大陆地壳、现代洋中脊玄武岩、原始地幔元素组成关系

Fig. 1　Elementary Relationship Among Upper Continental Crust, Mid-ocean Ridge Basalt and Primitive Mantle

n(Ca)值约为 0.35[42-43]，因此，风化作用累计消耗了大约 13×10^{22} mol 的 Ca。其中，若计算过程中假设 $CaCO_3$ 均来自上部大陆地壳风化，则 Ca 的总风化通量会远超过硅酸盐上部大陆地壳相对于原始玄武质上部大陆地壳 Ca 的损失(假设上部大陆地壳深度为 10 km，体积为 1.5×10^{18} m^3，密度为 2.7×10^3 $kg\cdot m^{-3}$)。因此，假设 40%的 Ca 由洋壳风化[44-45]提供，剩余 60%来自大陆地壳风化，即能说明上部大陆地壳 Ca 的亏损。

对于被计算元素 Mn、Fe、Mg、Na、P、Li 及 Sr 来说，本文采取两种方法估算其在深时风化过程中与 Ca 元素的相对比值。

(1)Mn、Fe 在氧化条件下难溶于水，其风化迁移能力有限，但在地球早期还原大气和海洋环境中，Mn^{2+}、Fe^{2+}溶解性强，可以形成碳酸盐、沉积岩或者通过热液进入洋壳[46]。因此，地球早期还原环境下的风化作用可能是大陆地壳中 Mn、Fe 等亏损的重要原因。假设 Mn 在海洋中主要以碳酸盐沉积，碳酸盐平均 n(Mn)/n(Ca)值可以作为地质历史中累计风化产物的 n(Mn)/n(Ca)值。根据中国黄土中碎屑碳酸盐组成，上部大陆地壳中碳酸盐的平均 n(Mn)/n(Ca)值为 8.5×10^{-3}，该比值略低于上部大陆地壳岩石比值(约 15×10^{-3})，反映出 Mn 相对较弱的风化迁移能力[47]。根据 Mn、Fe 的相似性，由 Mn 的风化淋失量以及岩石的n(Fe)/n(Mn)值(约 52)，可以计算出地球还原环境下大陆风化导致的 Fe 相对于 Ca 的丢失量为 0.44。

(2)直接采用上部大陆地壳硅酸盐风化后溶解于河流中的各个易溶元素含量与 Ca 含量的比值来限定其风化亏损。本文数据主要基于 Gaillardet 等汇总的全球 60 条最大河流中各易溶元素的含量[42]，运用逆解法排除雨水、大气、碳酸盐以及蒸发岩对溶解物质的相对贡献，特别区分出河流溶解物质中大陆硅酸盐风化的贡献，据此得到大陆硅酸盐风化溶解质中 n(Mg)/n(Ca)值为 0.69[42]，n(Na)/n(Ca)值为 2.9[42]，n(Li)/n(Ca)值为 7.8×10^{-3}[42,48]，n(Sr)/n(Ca)值为 8.6×10^{-3}[42]。对于元素 P 来说，区分河流溶解物中 P 的来源难度较大，且存在农业施肥等人类活动的干扰，很难直接通过测量河流 P 通量确定大陆风化 P 通量。由于海洋 P 通量主要受控于大陆硅酸盐岩石中磷灰石的风化[49]，所以利用平均上部大陆地壳硅酸盐中 n(P)/n(Ca)值(3.3×10^{-2})来代表风化过程中 n(P)/n(Ca)值[50]。最后，采用各项比值以及 Ca 的累计风化通量可分别计算各元素的累计风化通量。

2 计算结果

现代洋中脊玄武岩与原始地幔成分有较好的实测数据[38-39]。下部大陆地壳可代表未分异原始大陆地壳，但其成分并未得到很好的限定[40]。因此，本文假设现代上部大陆地壳中 Zr、Hf、Th、Ba 等(不受风化作用影响)的含量与原始大陆地壳一致，即可通过式(3)、(4)拟合得出 f_1 与 f_2 值分别为 0.8%和 7.0%，从而计算出其他元素的原始成分。计算结果见图 1。原始大陆地壳与洋中脊玄武岩相比明显富集不相容元素(如 K、Pb、Cs、Rb、Ba、U、Th、Nb、Ta、Li、Sr、Zr、Hf、轻稀土元素等)，但是其中大部分元素仍然不能够刚好匹配现代上部大陆地壳组成。另外，一些相容元素或中度不相容元素本应与现代洋壳相等，但是其中 Ni、Cr、Mg、Co、Fe、Mn、Ca 等却在现代大陆地壳中大量亏损。根据由碳酸盐估算得到 Ca 的累计风化通量及深时大陆硅酸盐风化中各元素含量与 Ca 含量的比值，Mn、Fe、Na、P、Li、Sr 含量的计算结果见图 1 中方块所示。将现代上部大陆地壳成分与风化亏损的计算结果一并相加则恰好匹配了大陆地壳原始成分。

3 讨 论

本文对于大陆地壳成分演化建立的概念模型中，元素质量平衡方程为

$$X_{CW}C_{CW}+X_{TER}C_{TER}+X_{MUCC}C_{MUCC}=C_{PUCC} \quad (7)$$

式中：X_j 为地质储库 j 的含量；C_j 为元素在地质储库 j 中的含量；j 为 CW 表示大陆硅酸盐风化亏损，j 为 TER 表示俯冲进入地幔的上部大陆地壳物质，j 为 MUCC 表示现代上部大陆地壳，j 为 PUCC 表示原始上部大陆地壳。

在通过 C 释放通量计算大陆风化通量时，大量 C 进入俯冲带[51-52]，其最大的不确定性来自于板块构造启动后 C 在俯冲带的行为[53-55]。C 的具体俯冲效率(即进入地幔与留存在其他深部储库的 C 之比)具有极大的不确定性[52]。因此，为限定本计算中 Ca 含量的起始值，本文暂不考虑俯冲效应，对 $CaCO_3$ 设定了较简单的定量关系(其他元素计算结果的衡量标准也基于此)。其表达式为

$$X_{CW}C_{CW}+X_{MUCC}C_{MUCC}=C_{PUCC} \quad (8)$$

对于大陆硅酸盐风化所产生 $CaCO_3$ 的限定，本文考虑的 $CaCO_3$ 并非全部来自大陆硅酸盐风化，还有一部分来自洋壳风化。因此，假设 40%的 Ca 由

洋壳风化提供[44-45]，剩余 60%来自大陆地壳风化。另外，风化产生的 $CaCO_3$ 无法全部保留在现代大陆地壳，其中较大比例已经俯冲返回地幔，因此，假定不计 $CaCO_3$ 俯冲效应等式即成立的情况下，计算结果显示所有风化活性元素几乎都能够匹配现代上部大陆地壳相对于原始成分的亏损。考虑到已通过俯冲作用再循环进入地幔的实际大陆风化通量，真实的风化作用应当更强。同时，现代大陆地壳整体也经历了俯冲消减作用，部分陆源风化产物已经俯冲返回地幔。在此意义上，本文基于式(8)中现代上部大陆地壳中 $CaCO_3$ 的平均成分作计算，得到的碳酸盐风化通量是被高估的。

综上所述，$CaCO_3$ 大量存在于海洋沉积物中，尤其是远洋沉积物[56]。在俯冲过程中，深海玄武岩与生物成因沉积物相较于陆源碎屑沉积物更易在沉积地层底部经历成岩压实作用导致密度更大，更易发生选择性俯冲[57]。因此，陆源风化产物更不易被俯冲带入地幔，而是对大陆地壳的形成演化提供物质贡献。大量海洋沉积的碳酸盐俯冲效率远大于陆源碎屑物质，使得式(8)中采用现代上部大陆地壳中 $CaCO_3$ 平均成分进行计算会产生碳酸盐风化的高估。但由于俯冲作用造成大陆风化的低估远大于现代上部大陆地壳成分的高估，从而整体上基于碳循环中元素含量比值计算得出各元素的风化通量是被低估的。

4　结　语

(1)从碳循环的角度出发，由 3.8 Ga 以来 CO_2 排气总量估算出最终保留在上部大陆地壳中的 $CaCO_3$ 总量，从而得到 Ca 在大陆地壳的风化亏损通量。在此基础上，利用风化过程中各元素含量与 Ca 含量的比值，计算出其余风化易溶元素通过风化过程产生的亏损。结果表明，硅酸盐大陆地壳中 Mn、Fe、Mg、Na、P、Li 和 Sr 等 7 种元素的风化通量正好与大陆地壳中相应元素的亏损相匹配，大陆风化很可能直接导致了现代大陆地壳中易溶元素的亏损。

(2)选取 Hofmann 地幔两阶段熔融模型来限定原始大陆地壳成分，相比于岛弧岩浆物质，更准确地限定了中度不相容元素与相容元素在原始大陆地壳中的初始值。

(3)由于 Ca 的俯冲效率相比于其他元素最高，风化成因 $CaCO_3$ 的低估远大于俯冲作用造成的现代大陆地壳剩余组分偏低而导致的相对风化通量的高估，风化作用在大陆地壳成分演化过程中的真正贡献可能更高。

参 考 文 献：

References：

[1] RUDNICK R L. Making Continental Crust[J]. Nature, 1995, 378: 571-578.

[2] ALBAREDE F. The Growth of Continental Crust[J]. Tectonophysics, 1998, 296(1/2): 1-14.

[3] HAWKESWORTH C J, KEMP A I S. The Differentiation and Rates of Generation of the Continental Crust[J]. Chemical Geology, 2006, 226(3/4): 134-143.

[4] HOFMANN A W. Chemical Differentiation of the Earth: the Relationship Between Mantle, Continental Crust, and Oceanic Crust[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1988, 90(3): 297-314.

[5] NIU Y L, ZHAO Z D, ZHU D C, et al. Continental Collision Zones Are Primary Sites for Net Continental Crust Growth: A Testable Hypothesis[J]. Earth-science Reviews, 2013, 127: 96-110.

[6] 王孝磊. 花岗岩研究的若干新进展与主要科学问题[J]. 岩石学报, 2017, 33(5): 1445-1458.
WANG Xiao-lei. Some New Research Progresses and Main Scientific Problems of Granitic Rocks[J]. Acta Petrologica Sinica, 2017, 33(5): 1445-1458.

[7] 黄士春，郑永飞. 地幔地球化学：洋岛玄武岩制约[J]. 中国科学：地球科学, 2017, 47(10): 1125-1152.
HUANG Shi-chun, ZHENG Yong-fei. Mantle Geochemistry: Insights from Ocean Island Basalts[J]. Science China: Earth Sciences, 2017, 47(10): 1125-1152.

[8] DRUMMOND M S, DEFANT M J. A Model for Trondhjemite-tonalite-dacite Genesis and Crustal Growth via Slab Melting: Archean to Modern Comparisons[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1990, 95(B13): 21503-21521.

[9] MARTIN H. Effect of Steeper Archean Geothermal Gradient on Geochemistry of Subduction-zone Magmas[J]. Geology, 1986, 14(9): 753-756.

[10] ROZEL A B, GOLABEK G J, JAIN C, et al. Continental Crust Formation on Early Earth Controlled by Intrusive Magmatism[J]. Nature, 2017, 545: 332-335.

[11] O'NEIL J, CARLSON R W. Building Archean Cratons from Hadean Mafic Crust[J]. Science, 2017, 355: 1199-1202.

[12] JOHNSON T E, BROWN M, GARDINER N J, et al. Earth's First Stable Continents Did Not Form by Subduction[J]. Nature, 2017, 543: 239-242.

[13] CAMPBELL I H, DAVIES D R. Raising the Conti-

nental Crust[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2017, 460: 112-122.

[14] BAKER D R, SOFONIO K. A Metasomatic Mechanism for the Formation of Earth's Earliest Evolved Crust [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2017, 463: 48-55.

[15] HASTIE A R, FITTON J G, BROMILEY G D, et al. The Origin of Earth's First Continents and the Onset of Plate Tectonics[J]. Geology, 2016, 44(10): 855-858.

[16] LEE C T A, ANDERSON D L. Continental Crust Formation at Arcs, the Arclogite "Delamination" Cycle, and One Origin for Fertile Melting Anomalies in the Mantle[J]. Science Bulletin, 2015, 60(13): 1141-1156.

[17] ROMAN A, JAUPART C. The Fate of Mafic and Ultramafic Intrusions in the Continental Crust[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2016, 453: 131-140.

[18] GAZEL E, HAYES J L, HOERNLE K, et al. Continental Crust Generated in Oceanic Arcs[J]. Nature Geoscience, 2015, 8(4): 321-327.

[19] 程华冬,黄金水. 榴辉岩下地壳拆沉的数值模拟[J]. 中国科学:地球科学, 2017, 47(1): 82-94.
CHENG Hua-dong, HUANG Jin-shui. Numerical Simulation on the Detachement of Eclogitic Lower Crust[J]. Science China: Earth Sciences, 2017, 47(1): 82-94.

[20] STEPANOV A S, HERMANN J. Fractionation of Nb and Ta by Biotite and Phengite: Implications for the "Missing Nb Paradox"[J]. Geology, 2013, 41(3): 303-306.

[21] RUDNICK R L, BARTH M, HORN I, et al. Rutile-bearing Refractory Eclogites: Missing Link Between Continents and Depleted Mantle[J]. Science, 2000, 287: 278-281.

[22] LIU X M, RUDNICK R L. Constraints on Continental Crustal Mass Loss via Chemical Weathering Using Lithium and Its Isotopes[J]. PNAS, 2011, 108(52): 20873-20880.

[23] 苟龙飞,金章东,贺茂勇. 锂同位素示踪大陆风化:进展与挑战[J]. 地球环境学报, 2017, 8(2): 89-102.
GOU Long-fei, JIN Zhang-dong, HE Mao-yong. Using Lithium Isotopes Traces Continental Weathering: Progresses and Challenges[J]. Journal of Earth Environment, 2017, 8(2): 89-102.

[24] 虎贵朋,韦刚健,马金龙,等. 粤北碳酸盐岩化学风化过程中的元素地球化学行为[J]. 地球化学, 2017, 46(1): 33-45.
HU Gui-peng, WEI Gang-jian, MA Jin-long, et al. Mobilization and Re-distribution of Major and Trace Elements During the Process of Moderate Weathering of Carbonates in Northern Guangdong, South China [J]. Geochimica, 2017, 46(1): 33-45.

[25] 何德涛,刘勇胜,陈春飞. 俯冲作用过程中沉积碳酸盐岩的深部地幔再循环:证据和作用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2017, 36(2): 228-236.
HE De-tao, LIU Yong-sheng, CHEN Chun-fei. The Deep Mantle Recycling of Sedimentary Carbonate During Subduction Process: Evidence and Effect[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2017, 36(2): 228-236.

[26] LEE C T A, MORTON D M, LITTLE M G, et al. Regulating Continent Growth and Composition by Chemical Weathering[J]. PNAS, 2008, 105(13): 4981-4986.

[27] SEYFRIED W E, JANECKY D R, MOTTL M J. Alteration of the Oceanic Crust: Implications for Geochemical Cycles of Lithium and Boron[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(3): 557-569.

[28] STOFFYNEGLI P, MACKENZIE F T. Mass Balance of Dissolved Lithium in the Oceans[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(4): 859-872.

[29] LI G J, WEST A J. Evolution of Cenozoic Seawater Lithium Isotopes: Coupling of Global Denudation Regime and Shifting Seawater Sinks[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2014, 401: 284-293.

[30] WALKER J C G, HAYS P B, KASTING J F. A Negative Feedback Mechanism for the Long-term Stabilization of Earths Surface Temperature[J]. Journal of Geophysical Research, 1981, 86: 9776-9782.

[31] BERNER R A, LASAGA A C, GARRELS R M. The Carbonate-silicate Geochemical Cycle and Its Effect on Atmospheric Carbon Dioxide over the Past 100 Million Years[J]. American Journal of Science, 1983, 283(7): 641-683.

[32] SHAW A M, HILTON D R, FISCHER T P, et al. Contrasting He-C Relationships in Nicaragua and Costa Rica: Insights into C Cycling Through Subduction Zones[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 214(3/4): 499-513.

[33] SANO Y, MARTY B. Origin of Carbon in Fumarolic Gas from Island Arcs[J]. Chemical Geology, 1995, 119(1/2/3/4): 265-274.

[34] HAYES J M, WALDBAUER J R. The Carbon Cycle and Associated Redox Processes Through Time[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 2006, 361: 931-950.

[35] SAAL A E, HAURI E H, LANGMUIR C H, et al. Vapour Undersaturation in Primitive Mid-ocean-ridge Basalt and the Volatile Content of Earth's Upper Mantle[J]. Nature, 2002, 419: 451-455.

[36] LI G J, ELDERFIELD H. Evolution of Carbon Cycle over the Past 100 Million Years[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 103: 11-25.

[37] DERRY L A, FRANCE-LANORD C. Neogene Growth of the Sedimentary Organic Carbon Reservoir[J]. Paleoceanography, 1996, 11(3): 267-275.

[38] WHITE W M, KLEIN E M. Composition of the Oceanic Crust[J]. Treatise on Geochemistry: Second Edition, 2014, 4: 457-496.

[39] PALME H, O'NEILL H S C. Cosmochemical Estimates of Mantle Composition[J]. Treatise on Geochemistry: Second Edition, 2014, 3: 1-39.

[40] RUDNICK R L, GAO S. Composition of the Continental Crust[J]. Treatise on Geochemistry: Second Edition, 2014, 4: 1-51.

[41] SUN W D, HAWKESWORTH C J, YAO C, et al. Carbonated Mantle Domains at the Base of the Earth's Transition Zone[J]. Chemical Geology, 2017, 478: 69-75.

[42] GAILLARDET J, DUPRE B, LOUVAT P, et al. Global Silicate Weathering and CO_2 Consumption Rates Deduced from the Chemistry of Large Rivers [J]. Chemical Geology, 1999, 159(1/2/3/4): 3-30.

[43] LI G J, CHEN J, CHEN Y. Primary and Secondary Carbonate in Chinese Loess Discriminated by Trace Element Composition[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 103: 26-35.

[44] ALT J C, TEAGLE D A H. The Uptake of Carbon During Alteration of Ocean Crust[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(10): 1527-1535.

[45] WALLMANN K. Controls on the Cretaceous and Cenozoic Evolution of Seawater Composition, Atmospheric CO_2 and Climate[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(18): 3005-3025.

[46] GASCHNIG R M, RUDNICK R L, MCDONOUGH W F, et al. Onset of Oxidative Weathering of Continents Recorded in the Geochemistry of Ancient Glacial Diamictites[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2014, 408: 87-99.

[47] GAILLARDET J, VIERS J, DUPRE B. Trace Elements in River Waters[J]. Treatise on Geochemistry: Second Edition, 2014, 7: 195-235.

[48] HUH Y, CHAN L H, ZHANG L B, et al. Lithium and Its Isotopes in Major World Rivers: Implications for Weathering and the Oceanic Budget[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(12): 2039-2051.

[49] GUIDRY M W, MACKENZIE F T. Apatite Weathering and the Phanerozoic Phosphorus Cycle[J]. Geology, 2000, 28(7): 631-634.

[50] 李高军. 晚新生代海洋磷循环模拟[J]. 第四纪研究, 2010, 30(3): 506-514.
LI Gao-jun. Modeling the Late Cenozoic Marine Phosphorus Cycle[J]. Quaternary Sciences, 2010, 30(3): 506-514.

[51] SCAMBELLURI M, BEBOUT G E, BELMONTE D, et al. Carbonation of Subduction-zone Serpentinite (High-pressure Ophicarbonate; Ligurian Western Alps) and Implications for the Deep Carbon Cycling[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2016, 441: 155-166.

[52] KELEMEN P B, MANNING C E. Reevaluating Carbon Fluxes in Subduction Zones, What Goes Down, Mostly Comes Up[J]. PNAS, 2015, 112(30): E3997-E4006.

[53] SPANDLER C, PIRARD C. Element Recycling from Subducting Slabs to Arc Crust: A review[J]. Lithos, 2013, 170/171: 208-223.

[54] DASGUPTA R. Ingassing, Storage, and Outgassing of Terrestrial Carbon Through Geologic Time[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2013, 75(1): 183-229.

[55] BURTON M R, SAWYER G M, GRANIERI D. Deep Carbon Emissions from Volcanoes[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2013, 75(1): 323-354.

[56] CALDEIRA K. Enhanced Cenozoic Chemical Weathering and the Subduction of Pelagic Carbonate[J]. Nature, 1992, 357: 578-581.

[57] MOORE J C. Selective Subduction[J]. Geology, 1975, 3(9): 530-532.