

俯冲带脱碳和固碳作用过程

朱建江¹, 张立飞², 张璐³

(1. 中国地质科学院地质研究所 自然资源部深地动力学重点实验室, 北京 100037; 2. 北京大学 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871; 3. 北京高压科学研究中心, 北京 100094)

摘要: 俯冲带作为联系地表和地球深部系统的纽带, 不仅是将地表碳带入地球深部的主要通道, 也是地表物质和地球深部物质发生交换的重要场所。俯冲作用可以将地表碳以有机碳或无机碳酸盐矿物等形式带入地球深部, 再通过火山作用或去气作用返回到地表系统。俯冲带深部碳循环控制着地表碳通量变化, 对于研究全球气候变化和地球宜居环境具有重要意义。本文结合前人的相关研究成果, 综合探讨了俯冲带的脱碳机制及固碳作用过程。俯冲带脱碳机制主要有变质反应脱碳、流体溶解脱碳和熔融作用脱碳。从俯冲板块释放的含碳流体不一定会迁移返回地表, 有一部分含碳流体在迁移演化过程中会和围岩发生反应, 形成不易迁移的其他含碳相(碳酸盐、石墨或金刚石)而重新固存在俯冲板块以及上覆地幔楔中(固碳作用), 进而影响碳在不同储库中的含量变化, 在计算俯冲带释放碳通量时需要考虑这一过程的影响。

关键词: 碳循环; 俯冲带; 脱碳机制; 固碳作用; 碳酸盐

中图分类号: P595; P542.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)05-0952-13

Decarbonation and carbonation processes in the subduction zone

ZHU Jian-jiang¹, ZHANG Li-fei² and ZHANG Lu³

(1. Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics of Ministry of Natural Resources, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Science, Beijing 100037, China; 2. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, MOE, Peking University, Beijing 100871, China; 3. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Beijing 100094, China)

Abstract: As a link between the earth's surface and its deep interior, the subduction zone is the primary tool to bring surface carbon into the deep earth and the principal place to exchange surface and in-depth materials. Subduction can bring surface carbon into the deep earth in organic carbon or inorganic carbonate minerals and then return to the surface system through volcanism or degassing. The deep carbon cycle in the subduction zone controls the surface carbon flux, which is of great significance for studying global climate change and the earth's habitability. This paper discusses the mechanism of carbonation and decarbonation in the subduction zone. The decarbonation mechanism includes decarbonizing metamorphic reaction, carbon dissolution, and melting decarbonizing. Carbon bearing fluids released from the subducting plate may not always migrate back to the surface. Some of them will react with the surrounding rocks (carbonation) to form other solid carbon phases (carbonate, graphite, or diamond), sequestered in the subducting plate and overlying mantle wedge. This process will affect the carbon fluxes in different reservoirs and should be considered when the carbon flux released from the subduction zone is calculated.

Key words: carbon cycle; subduction zone; decarbonation mechanism; carbonation; carbonate

收稿日期: 2021-02-05; 接受日期: 2021-05-02; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42002060, 41802070); 自然资源部深地动力学重点实验室自主研究课题(J1901-23); 科技部重点研发计划项目(2019YFA0708501)

作者简介: 朱建江(1990-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事变质地质学研究, E-mail: zhuji@pku.edu.cn。

网络首发时间: 2021-06-17; 网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20210616.1655.004.html>

Fund support: National Natural Science Foundation of China (42002060, 41802070); Foundation of Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics of Ministry of Natural Resources (J1901-23); National Basic Research Program of China(2019YFA0708501)

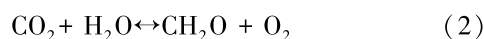
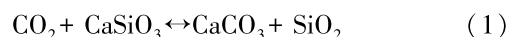
地球系统碳循环影响着气候变化、生态平衡、能源替代以及环境恢复等和人类生存息息相关的科学问题(Dasgupta, 2013; Hazen and Schiffries, 2013)。前人对全球碳循环的研究主要聚焦在大气圈、水圈以及浅层地壳等地表系统(Hazen and Schiffries, 2013),近年来的研究发现地球深部的碳含量可能占到整个地球的90%以上,然而相对于地表碳循环,地球深部碳循环的研究却依然非常有限(Javoy, 1997; Hilton *et al.*, 2002; Hazen and Schiffries, 2013; 张立飞等, 2017; Cheng *et al.*, 2017, 2018)。从长期来看,地球表层碳循环系统和地球深部碳循环系统具有密切的联系,俯冲带变质作用是连接地表系统和地球深部系统最为关键的地质作用,对研究地球深部碳循环具有重要的意义(Berner, 2003; Dasgupta, 2013; Plank and Manning, 2019)。

前人研究表明,进入俯冲带中的碳主要以有机碳或碳酸盐矿物的形式赋存在沉积物、蚀变洋壳以及超基性岩中,然后随着洋壳板块一起俯冲进入地球深部(Alt and Teagle, 1999; Kelemen and Manning, 2015)。进入俯冲带中的含碳岩石的变质作用控制着其中含碳相的转变过程,进而控制着俯冲板块的脱碳作用过程(Bebout, 2007; Bebout *et al.*, 2013; Dasgupta, 2013)。越来越多的研究表明,进入俯冲带中的碳主要通过脱碳反应(Molina and Poli, 2000; Kerrick and Connolly, 2001a, 2001b; Connolly, 2005; Gorman *et al.*, 2006; Cook-Kollars *et al.*, 2014)、溶解作用(Frezzotti *et al.*, 2011; Ague and Nicolescu, 2014; Facq *et al.*, 2014; Sverjensky *et al.*, 2014; Kelemen and Manning, 2015)以及熔融作用(Poli, 2015; Skora *et al.*, 2015)活化形成C-O-H流体而迁移进入上覆地幔楔,最终折返回地表。然而,这些含碳流体在俯冲带中是如何迁移演化的,目前仍不是很清楚。有研究表明含碳流体在俯冲带中可以通过流体-岩石相互作用沉淀出碳酸盐矿物(Scambelluri *et al.*, 2016; Piccoli *et al.*, 2016, 2018; Sieber *et al.*, 2018);此外,含碳流体在一定的氧化还原条件下还可以沉淀出石墨固存在俯冲板块中(Galvez *et al.*, 2013; Vitale Brovarone *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2020)。从俯冲板块释放的含碳流

体不一定像前人认为的那样都可以进入上覆地幔楔并返回地表(Kelemen and Manning, 2015),有一部分碳在含碳流体迁移演化过程中会和围岩发生反应,形成不易迁移的其他含碳相而重新沉淀在俯冲板块中。因此俯冲带的脱碳作用以及固碳作用共同控制着俯冲带碳通量释放,在地质历史上调节着大气CO₂浓度,影响着全球气候变化和地球宜居环境。本文将重点阐述俯冲带的脱碳和固碳作用过程,并探讨其对俯冲带碳通量释放的影响。

1 进入俯冲带中的碳

地表碳在进入俯冲带之前主要进行着地表系统碳循环,包括大气圈、生物圈、水圈和地表岩石圈之间的循环(图1, Berner, 2003; Hönisch *et al.*, 2012)。可以用如下2个简单反应来归纳碳在地表系统不同圈层中的循环过程(Berner, 2003):



反应(1)向右进行代表地表硅酸盐的风化过程,这一过程可以将大气中的CO₂转变为碳酸盐矿物固存在岩石中。在水流作用下岩石中的碳酸盐可以发生溶解形成Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、CO₃²⁻等离子,被河流带入海洋中。反应(1)向左进行代表碳酸盐矿物通过变质分解反应将岩石圈中的碳又重新释放到大气中。反应(2)向右进行,代表生物光合作用将大气中的CO₂转化为生物有机体,生物埋藏之后大部分转变为干酪根,部分可进一步转变为石油、煤以及石墨。反应(2)向左进行代表有机物暴露到地表后发生氧化,有机碳形成CO₂重新回到大气圈。地表系统的碳进入海洋后,大部分以碳酸盐矿物或者有机物形式沉积在洋底沉积物中,也可以通过海水热液蚀变进入大洋地壳和大洋地幔中,这些固存在洋底沉积物、大洋地壳和大洋地幔中的碳最终会随着洋壳俯冲进入地球深部(Plank and Manning, 2019)。

1.1 洋底沉积物中的碳

洋底沉积物沉积于洋壳之上,包含有不同类型的含碳相。其中有机碳来自于陆壳以及海洋中有机物的搬运沉积,无机碳酸盐矿物来自于海水中Ca²⁺、

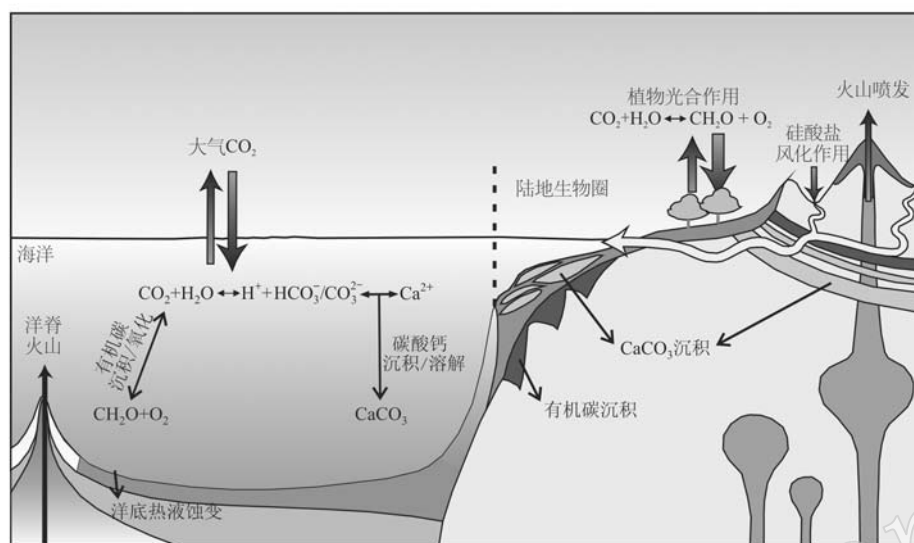


图1 地表系统碳循环过程示意图(据 Hönisch *et al.*, 2012 修改)

Fig. 1 Schematic diagram showing the carbon cycle process of the earth's surface system (modified after Hönisch *et al.*, 2012)

Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 等离子的再沉积过程。此外,一些海洋中的有机体(例如颗石藻和有孔虫)可以利用海水里的 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 合成 CaCO_3 壳体和骨骼,是洋底碳酸盐矿物沉积的重要来源,Plank 等(2019)计算表明 100 m 厚的浮游生物化石软泥层所含碳的量和其下覆洋壳的含碳量相当。洋底沉积物中的碳含量在空间上具有很大的差异性,碳酸盐矿物的沉淀受到碳酸盐补偿深度(carbonate compensation depth, CCD)的影响,在 CCD 界线之上可以沉淀碳酸盐,而在 CCD 界线之下则发生碳酸盐的溶解作用(Doney *et al.*, 2009; Hönisch *et al.*, 2012; Zeebe, 2012; Boudreau *et al.*, 2018)。CCD 界线的深度在地质历史上是变化的,其受到海洋酸化、陆源风化作用、生物钙化等多种因素的影响(Doney *et al.*, 2009; Boudreau *et al.*, 2018)。现代大洋的 CCD 大概是在 5 000 m 附近,在局部生物活动强烈地区 CCD 界线可以更深(Plank and Manning, 2019),然而在新生代早期以及白垩纪时期,海洋 CCD 界线普遍较浅($<3\ 500\text{ m}$) (Van Andel *et al.*, 1975; Pälike *et al.*, 2012)。现今俯冲板块的平均年龄大概是在 70 Ma (Syracuse and Abers, 2006),这一时期 CCD $<3\ 500\text{ m}$,因此深部洋底沉积物中将缺失碳酸盐矿物,这也解释了为什么在汤加、阿留申群岛中部和 Kuriles-Kamchatka 海沟处俯冲洋壳沉积物中缺失碳酸盐,而在生物繁盛的美国中部海岸以及洋底较浅的新西兰海岸俯冲洋壳沉积物中富含碳酸盐矿物(Plank and Manning, 2019)。

海洋中的有机物残体容易发生氧化而分解,因此需要快速的堆积埋藏才能保存在洋底沉积物中。深海冲积扇是沉积有机物的理想环境,一方面河流带来了大量的陆源有机物以及营养元素,有利于有机生命的大量繁殖;另一方面深海冲积扇提供了沉积物快速堆积的条件,有利于有机物的沉积保存(Galy *et al.*, 2007)。相比于深海冲积扇,洋底其他大部分地区沉积物中缺乏有机物(D'Hondt *et al.*, 2015)。关于俯冲洋壳沉积物中碳的含量前人做了大量的研究,Kelemen 等(2015)在总结前人工作基础上,计算表明通过洋壳沉积物携带进入俯冲带中的碳含量为每年 13 ~ 23 Mt。基于 Kelemen 等(2015)的研究工作,最近部分学者对洋壳沉积物携带碳的能力进行了重新估算,Clift (2017)计算表明洋壳沉积物每年可以携带大约 60 Mt 的碳进入俯冲带,其中有机碳占 20%。Dutkiewicz 等(2018)基于碳酸盐补偿深度模型计算得出了相似的碳含量(57 Mt/年)。

1.2 洋壳中的碳

洋壳在洋中脊形成之后,在向洋脊两边扩张的过程中通过低温热液蚀变可以在洋壳中沉淀出碳酸盐矿物。洋壳上部火山岩部分由于渗透率和孔隙度高,有利于热液循环流动,低温($<100^\circ\text{C}$)热液流体和洋壳反应会使基质矿物发生蚀变转变成黏土矿物、沸石和碳酸盐矿物,并填充在空隙中(Staudigel *et al.*, 1989; Alt and Teagle, 1999; Gillis and Coogan, 2011)。大洋钻探岩芯研究数据表明蚀变洋壳中沉

淀的碳酸盐矿物主要为钙质碳酸盐(方解石和文石)(Staudigel *et al.*, 1989; Alt and Teagle, 1999; Gillis *et al.*, 2011)。洋壳中沉淀钙质碳酸盐主要有3种机制:①海水中的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 沿着孔隙进入洋壳并结合沉淀形成钙质碳酸盐;②海水中的Mg离子和玄武质洋壳中的Ca交换,释放出Ca离子和海水中的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 反应形成钙质碳酸盐;③洋底风化反应,海水中的 CO_2 和玄武质洋壳中溶解的钙硅酸盐反应形成钙质碳酸盐(Alt and Teagle, 1999)。

许多学者通过研究不同地区不同形成时代的大洋钻探岩芯中的碳含量,对洋壳的固碳能力进行了估算。根据大西洋洋壳岩芯钻孔417/418(110 Ma)的数据,Staudigel等(1989)估算洋壳每年固定碳量为26.4~34.8 Mt。随后,Alt等(1999)综合分析了形成于不同时代的洋壳岩芯钻孔504/896(6 Ma)、843(110 Ma)、801(165 Ma)中的碳酸盐含量,推算洋壳每年平均可以固定40.8 Mt的碳;此外,该研究还发现随着深度的增加,洋壳中碳酸盐矿物的含量逐渐降低,洋壳中的碳酸盐矿物大部分形成于洋壳上部火山岩部分,并且形成时代老的洋壳(165~110 Ma)相比年轻的洋壳(6 Ma)含有更多的碳酸盐矿物。Gillis等(2011)在前人研究数据基础上,对7个新的洋壳岩芯钻孔进行了详细的碳含量分析,发现白垩纪形成的洋壳比新生代的洋壳含有更多的碳酸盐,可能是由于白垩纪的洋底比新生代的洋底有更高热液蚀变温度,促进洋底玄武岩蚀变释放更多的Ca离子,从而在洋壳中沉淀更多的碳酸盐矿物;经过估算,新生代洋壳每年平均可以固定5.4 Mt碳,而白垩纪洋壳每年可以固定25.2~34.8 Mt碳。Kelemen等(2015)综合前人的大洋钻探岩芯数据,将洋壳等效为一个均匀的剖面(从下到上分别为5 000 m 辉长岩、1 200 m 席状岩墙、200 m 过渡带、300 m 下部火山岩和300 m 上部火山岩),估算洋壳每年的固碳量为22~29 Mt。最近,Li等(2019)对取自不同大洋钻探岩芯不同部位的73块蚀变洋壳样品(覆盖了洋壳从下到上不同部位)进行了详细的碳氧同位素和碳含量分析,发现年老的洋壳相对年轻洋壳更富集重的碳同位素,并且含有更多的碳酸盐矿物;洋壳中碳酸盐矿物形成温度一般小于100℃,形成温度大于100℃的碳酸盐矿物大多是在后期构造扰动过程中加进去的,在计算大洋平均碳含量时应该去掉这部分的干扰;因此,该研究在Kelemen等

(2015)模型的基础上,考虑上述因素的影响,估算出洋壳每年的固碳量为18 Mt。

综上所述,可以总结出如下规律:①随着深度的增加,洋壳中碳酸盐矿物的含量逐渐降低,洋壳中的碳酸盐矿物大部分形成于洋壳上部火山岩部分;②形成年龄老的洋壳比年轻的洋壳含有更多的碳酸盐矿物;③在低温热液蚀变条件下(<100℃),更高的热液蚀变温度有利于洋壳玄武岩中Ca的释放,从而促进钙质碳酸盐的沉积;④年轻的洋壳相对年老洋壳更富集轻的碳同位素(Staudigel *et al.*, 1989; Alt and Teagle, 1999; Gillis and Coogan, 2011; Li *et al.*, 2019; Plank and Manning, 2019)。

1.3 大洋地幔橄榄岩中的碳

大洋地幔橄榄岩位于洋壳下面,当海水沿着裂隙或断裂进入大洋地幔橄榄岩后会发生水化和碳酸盐化,形成碳酸盐化蛇纹岩(Kelemen *et al.*, 2011)。大洋地幔橄榄岩碳酸盐化过程主要发生在扩张洋脊和海沟位置(Kelemen *et al.*, 2011; Alt *et al.*, 2013)。洋壳在扩张洋脊附近会形成一系列的张性断裂,海水沿着张性断裂进入大洋地幔,可以使大洋地幔橄榄岩发生碳酸盐化作用,此外也可以沉淀出碳酸盐矿物填充在橄榄岩孔隙和裂隙中(Alt *et al.*, 2013)。大洋地幔橄榄岩的碳酸盐化作用多发生于慢速扩张洋脊附近,然而,大部分洋壳岩石圈形成于快速扩张洋脊,慢速扩张洋脊形成占比较少,因此大洋地幔橄榄岩在扩张洋脊环境通过碳酸盐化作用固定的碳量远低于洋壳固定的碳量(Alt *et al.*, 2013; Kelemen and Manning, 2015)。在海沟附近,由于俯冲洋壳板块的弯曲,会使得大洋板块在弯折处形成大量的断裂构造,地震图像显示这些断裂可以延伸至大洋地幔深处(Grevemeyer *et al.*, 2018)。海水沿着这些裂隙下渗,会使大洋地幔发生蛇纹石化作用,通过俯冲作用将大量的水带入地球深部(Parai and Mukhopadhyay, 2012; Cai *et al.*, 2018)。然而,有研究者认为俯冲大洋板块在海沟弯折处能够形成碳酸盐化蛇纹岩缺乏天然样品的佐证,因为断裂引起的破碎带同样可以导致地震波速的减弱,形成类似蛇纹岩的地震波速图像(Plank and Manning, 2019)。此外,即使海水可以沿着断裂下渗进入大洋地幔,海水经过长距离下渗运输(>5 km),能够到达大洋地幔的海水量很有限,其中的碳含量也很少(Alt *et al.*, 2013)。因此大洋板块在海沟弯折处通过大洋地幔橄榄岩固定的碳量有限(Kelemen and Manning,

2015; Plank and Manning, 2019)。Alt 等(2013)和 Kelemen 等(2015)对大洋地幔橄榄岩的固碳量进行了估算,结果分别为 1.3 Mt/年和 4~15 Mt/年,均小于洋壳和洋底沉积物的固碳量。

2 俯冲带脱碳作用过程

大洋板块进入俯冲带后,随着温度压力的升高会发生一系列的变质反应。俯冲板块中含碳岩石的变质作用控制着其中含碳相的转变过程,进而控制着俯冲板块的脱碳作用过程(Bebout, 2007; Bebout *et al.*, 2013; Dasgupta, 2013)。关于俯冲板块的脱碳机制,前人做了大量的研究,主要可以归纳为 3 种机制:变质反应脱碳、流体溶解脱碳、熔融作用脱碳。

2.1 变质反应脱碳

通常认为大洋板块在俯冲变质过程中,由于温度、压力的升高,碳酸盐矿物和硅酸盐矿物会发生变质反应并释放出 CO_2 。Molina 等(2000)较早利用高温高压实验探讨蚀变洋壳俯冲过程含碳相的变质演化过程,实验结果表明随着压力的升高,蚀变洋壳中的碳酸盐矿物会发生方解石-白云石-菱镁矿的相转变,其中方解石、白云石和菱镁矿稳定的压力范围分别是 $p < 1.4 \text{ GPa}$ 、 $1.4 \text{ GPa} \leq p \leq 1.8 \text{ GPa}$ 和 $p > 1.8 \text{ GPa}$ 。脱碳反应只发生在低压高温条件下,也即非常高的俯冲地热梯度(例如,早期年轻洋壳低角度缓慢俯冲),在高压低温条件下蚀变洋壳可以发生脱水反应,但几乎不发生脱碳反应(Molina and Poli, 2000)。Kerrick 等(2001a)利用相平衡计算模拟了蚀变洋壳沿着冷俯冲和热俯冲地热梯度(Peacock and Wang, 1999)俯冲过程中的脱挥发分作用,计算结果表明洋壳俯冲过程脱水和脱碳是不耦合的。热俯冲作用下,洋壳玄武岩中的水在弧前几乎可以全部脱出去,然而这一过程伴随的脱碳作用很有限;冷俯冲作用下,洋壳既不发生脱水作用也不发生脱碳作用;当洋壳沿着中间地热梯度俯冲时,脱水作用主要发生在岛弧深处,但几乎不发生脱碳反应。接着,Kerrick 等(2001b)对洋壳上部沉积物进行了相平衡模拟,结果表明硅质灰岩在俯冲带环境下几乎不发生脱水脱碳反应;富水泥灰岩热俯冲过程中岩石体系中的水和碳在弧前位置几乎可以全部脱出去,然而冷俯冲过程几乎不发生脱水脱碳反应;在 80~180 km 深度,地热梯度线和 H_2O 、 CO_2 等值线基本平行(图 2),洋壳

沉积物在这一深度几乎不会发生脱碳反应。

此外,Kerrick 等(1998)利用相平衡模拟对洋壳下部的蚀变地幔橄榄岩(碳酸盐化蛇纹岩)进行了脱碳脱水作用的研究,结果表明当板块沿着高温地热梯度线俯冲时,碳酸盐化蛇纹岩中的水基本都脱掉了,这些脱出的水为岛弧岩浆提供了大量的流体,但这一过程只发生少量的脱碳作用(质量分数约 1.5%),仍有大量的碳可以随着碳酸盐化蛇纹岩进入深部地幔(~200 km);当板块沿着低温地热梯度俯冲时,到岛弧深度碳酸盐化蛇纹岩几乎不发生脱碳脱水反应。前人对 3 类俯冲大洋岩石圈岩石相平衡模拟结果表明,板块沿着高温地热梯度俯冲时,3 类岩石可以脱出大量的水以及有限的 CO_2 ,沿着低温地热梯度俯冲时,3 类岩石几乎不发生脱水和脱碳反应(Kerrick and Connolly, 1998, 2001a, 2001b)。然而,这些结论都是基于封闭体系下的相平衡模拟,开放体系相平衡模拟表明富水流体的加入可以促进脱碳反应的进行(Connolly, 2005; Gorman *et al.*, 2006; 朱建江等, 2018; Tian *et al.*, 2019a, 2019b),但通过脱碳反应释放的 CO_2 量仍低于岛弧火山以及弧前去气作用释放的碳量,因此需要其他的脱碳机制来解释不足的碳释放量。

前人在研究俯冲带变质反应脱碳机制时,不论是通过实验还是相平衡模拟计算,都是假定脱出的含碳流体是以 H_2O 和 CO_2 为主的氧化性流体(如上所述)。最近的研究发现在西南天山榴辉岩中含有碳氢化合物的流体包裹体(Tao *et al.*, 2018),并且在碳酸盐化榴辉岩中存在大量富石墨的榴辉岩相脉体(Zhu *et al.*, 2020);Song 等(2009)在早古生代祁连造山带中的方辉橄榄岩中发现大量的 $\text{CH}_4 + \text{C} + \text{H}_2$ 流体包裹体,通过对这些流体包裹体的 C、He、Ne 和 Ar 同位素分析表明这些还原性流体可能是俯冲洋壳脱水脱碳形成的流体;Vitale Brovarone 等(2017, 2020)在俯冲带变质蛇纹碳酸盐中发现大量无机成因甲烷;这些都表明俯冲带氧化还原状态并不一定像前人所认为的都是相对氧化的,也存在还原性的含碳流体。因此,大洋板块俯冲变质作用过程中,可以通过氧化还原反应将碳酸盐矿物转变成易迁移的碳氢化合物,从而将俯冲带中碳以还原性流体脱出进而交代地幔楔产生岛弧岩浆作用。关于俯冲带中这些还原性流体是如何形成和演化的?它们有什么特殊性质?对俯冲带释放碳的贡献有多大?这些问题都需要进一步的研究。

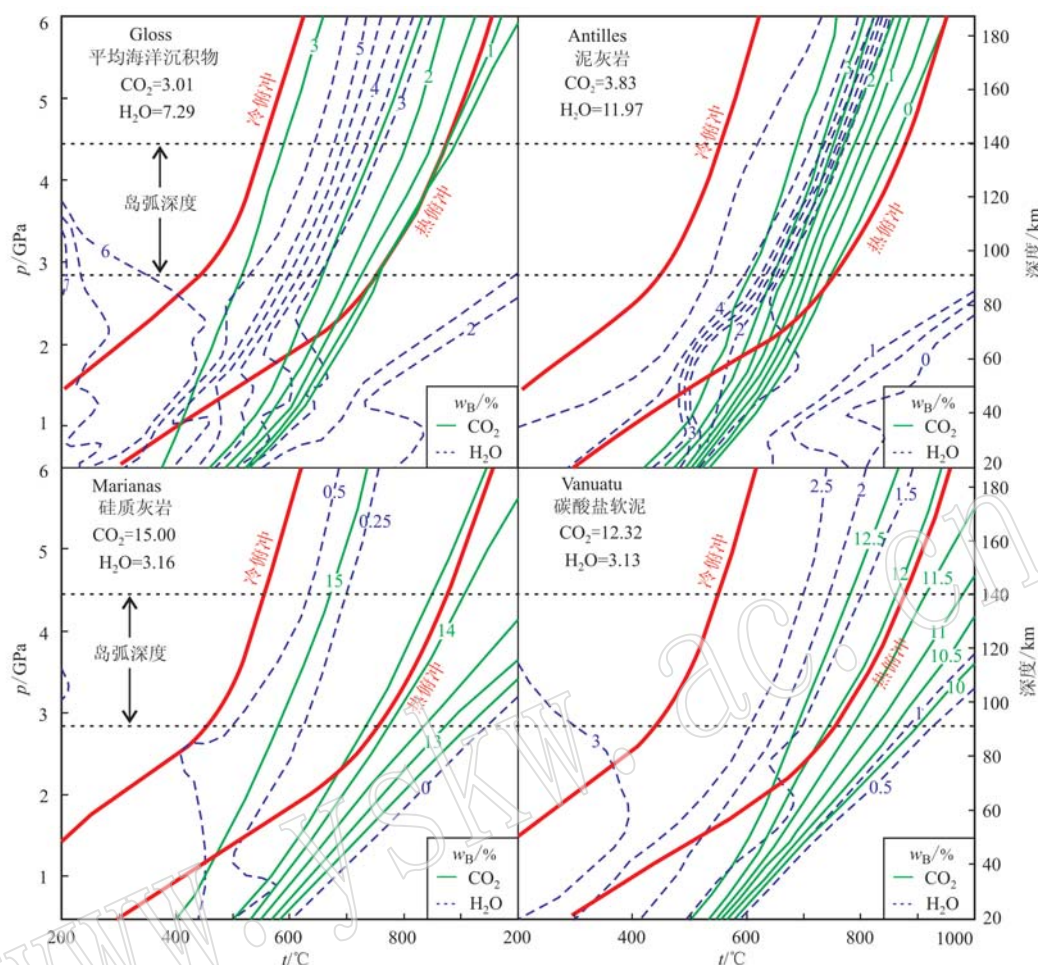


图2 不同洋壳沉积物变质作用过程中水含量以及CO₂含量变化(据 Kerrick and Connolly, 2001a 修改)

Fig. 2 Quality percentages of H₂O and CO₂ for different marine sediment bulk rock compositions during metamorphism

(modified after Kerrick and Connolly, 2001a)

红色实线代表冷俯冲和热俯冲地热梯度线

The solid red lines represent the cold and hot geotherms for subduction zones

2.2 流体溶解脱碳

相平衡模拟表明洋壳岩石通过变质反应脱出的碳很有限,远比岛弧火山释放的CO₂少,Kerrick等(2001a, 2001b)提出在俯冲带可能存在流体溶解碳酸盐这种脱碳机制。近年来,越来越多的野外岩石学证据也支持这一结论。Frezzotti等(2011)在阿尔卑斯超高压岩石的石榴子石中发现了含金刚石的流体包裹体,并在流体中还发现有HCO₃⁻、CO₃²⁻等离子,提出金刚石是从含碳流体中沉淀结晶出来的,进一步证实俯冲带变质过程中碳酸盐矿物可以被溶解形成HCO₃⁻、CO₃²⁻等含碳流体(Frezzotti *et al.*, 2011, 2014)。Ague等(2014)在希腊Syros和Tinos岛的高压变质带中观察到了大理岩溶解脱碳的直接证据,

该研究表明在俯冲带中,变质流体在流经碳酸盐岩时,会引起碳酸盐的溶解和硅酸盐沉淀,从而形成碳酸盐溶解通道(图3)。Ague等(2014)进一步通过质量平衡计算得出,通过脱碳反应脱碳,只有1.6%~3.7%的碳可以从大理岩原岩中脱出去;然而通过溶解作用脱碳,从原岩中脱出去的碳可达22%~35%,远远高于变质反应脱出的碳量。洋壳在俯冲变质作用过程中会脱出大量的流体,这些流体在迁移过程中可以溶解大量的碳酸盐矿物,因此通过溶解脱碳的机制可以为岛弧岩浆提供足够的碳量。

流体溶解脱碳机制也得到了高温高压下碳酸盐矿物溶解度实验的验证。碳酸盐矿物溶解度实验(Newton and Manning, 2002; Caciagli and Manning,

2003)表明在压力大于 0.6 GPa 时,方解石在水中的溶解度随着温度的升高而升高,和在低压时的情况相反,而且方解石在水中的溶解度主要受压力控制,随着压力的增加而增加。理论计算也表明随着温度压力的增加,方解石/文石在水溶液中的溶解度会显著增加(Kelemen and Manning, 2015)。上述高温高

压实验模拟研究大多聚焦在钙质碳酸盐矿物的溶解度实验,然而蚀变洋壳在俯冲变质作用过程中,其中的碳酸盐矿物会转变成高压的碳酸盐矿物相(白云石或者菱镁矿),因此富镁碳酸盐矿物的溶解度及其对俯冲带流体溶解脱碳作用的影响需做进一步研究。

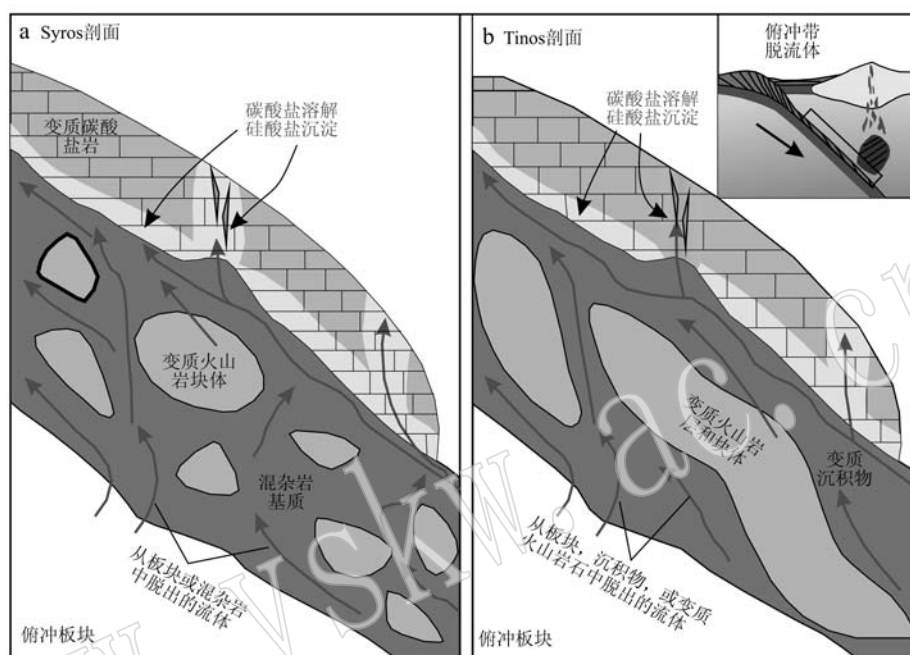


图3 俯冲带流体溶解脱碳模式图(据 Ague and Nicolescu, 2014 修改)

Fig. 3 Schematic diagram illustrating CO₂ release by fluid dissolution in subduction zone (modified after Ague and Nicolescu, 2014)

在变质碳酸盐岩中沿着接触带、褶皱转换带、脉体和其他流体通道会有碳酸钙溶解和硅酸盐矿物沉淀

dissolution of CaCO₃ and precipitation of silicates in metacarbonate rocks along contacts, fold hinges, veins and other conduits

2.3 熔融作用脱碳

随着洋壳俯冲深度的增加,温度也随着地温梯度逐渐增加,当温度超过碳酸盐化变质岩的熔融温度时,俯冲板块中的含碳相将会以熔融的方式脱出俯冲板片,交代上覆地幔并返回地表(Hammouda, 2003; Dasgupta and Hirschmann, 2010; Dasgupta, 2013; Poli, 2015)。在地球深部,含碳(碳酸盐矿物、石墨、金刚石或碳化合物)地幔岩石减压或氧化还原熔融形成碳酸盐熔体被认为是地球深部碳迁移返回地表的主要方式(Dasgupta and Hirschmann, 2010; Dasgupta, 2013; Stagno *et al.*, 2013; Stagno, 2019)。俯冲进入地球深部的碳酸盐化洋壳形成碳酸盐熔体交代地幔,可能也是导致地球内部物理化学性质不均一性的主要原因(Dasgupta, 2013)。

Zhang 等(2012)对前人碳酸盐化榴辉岩和橄榄岩熔融实验进行了归纳总结,表明碳酸盐化榴辉岩

的固相线和体系中 $Ca^{\#} [Ca / (Ca + Mg + Fe_T)]$ 、碱金属、Fe、CO₂ 以及 H₂O 含量有关。体系中 $Ca^{\#}$ 越高,固相线温度越高;相反,体系中碱金属含量的增加会降低碳酸盐化榴辉岩的固相线温度;此外,体系中 Fe、CO₂ 和 H₂O 的增加可以显著的降低碳酸盐化榴辉岩的初始熔融温度。碳酸盐化橄榄岩的熔融除了受到温度压力的影响外,还受到氧逸度的影响,既可以在氧化条件下发生熔融,也可以通过氧化还原熔融形成碳酸盐熔体(Zhang *et al.*, 2012)。前人大量实验表明俯冲洋壳形成碳酸盐熔体的温度很高,在 3~5 GPa 压力范围内,最小熔融温度高达 1 000 ~ 1 100℃(Yaxley and Green, 1994; Hammouda, 2003; Dasgupta *et al.*, 2004; Yaxley and Brey, 2004; Grassi and Schmidt, 2011; Kiseeva *et al.*, 2012; Tumati *et al.*, 2013)。因此,按照 Peacock 等(1999)的地热梯度模型,不论沿着冷的还是热的地热梯度线,俯冲的

蚀变大洋岩石圈在弧前及岛弧深度都不会形成碳酸盐熔体,熔融脱碳对岛弧岩浆释放碳贡献很有限。然而,Litasov等(2013)实验研究发现少量碱金属的加入可以显著的降低碳酸盐化硅酸盐地幔的熔融温度(降幅可达400~500℃),例如含Na碳酸盐在3 GPa压力条件下其熔融温度可低至750℃。因此,在岛弧深度含碱金属的碳酸盐化洋壳中的碳也可能会以碳酸盐熔体的形式迁移进入地幔楔,最终通过岛弧岩浆释放。近年来,Poli(2015, 2016)对富水的碳酸盐化辉长岩进行高温高压熔融实验发现,相比前人碳酸盐化榴辉岩熔融实验,碳酸盐化辉长岩全岩组分更富集钙组分,可以显著降低形成含水碳酸盐熔体的温度,在岛弧深度(~120 km)压力条件下,富钙含水碳酸盐熔体的形成温度可低至870~900℃。由于辉长岩是洋壳的重要组成部分,并且在洋底蚀变过程中很容易发生水化及碳酸盐化作用(详见上文1.2部分),因此熔融脱碳也是俯冲板块在岛弧深度释放碳的重要机制。定量估算俯冲板块熔融脱碳对岛弧岩浆释放碳量的贡献还需要进一步的研究工作。

3 俯冲带固碳作用过程

固碳作用在地表系统很常见,例如硅酸盐风化(反应1),生物光合作用(反应2)。进入俯冲带中的碳大部分也是通过固碳作用将大气中的碳转换进入岩石体系,然后循环进入地球深部(Berner, 2003)。相比地表固碳作用,俯冲带高温高压条件下的固碳作用研究相对较少(Piccoli *et al.*, 2016, 2018; Scambelluri *et al.*, 2016; Sieber *et al.*, 2018; Stewart *et al.*, 2019)。和地表硅酸盐风化反应相似,俯冲带固碳作用也可以简化为反应(1)向右进行。当含CO₂的流体交代硅酸盐岩石时,会和硅酸盐中的阳离子反应形成新的碳酸盐矿物,这一反应过程受硅酸盐组分(基性和超基性岩容易和含碳流体反应形成碳酸盐矿物)和温度压力条件的影响。

俯冲板块上覆地幔楔是发生固碳作用(碳酸盐化)的理想场所(Falk and Kelemen, 2015; Piccoli *et al.*, 2016, 2018; Scambelluri *et al.*, 2016)。俯冲的大洋岩石圈通过脱碳反应、溶解作用和熔融作用释放的含碳流体进入上覆地幔楔,很容易和地幔楔中的超基性岩发生碳酸盐化反应(Sieber *et al.*, 2018)。Sieber等(2018)实验研究表明超基性岩的

碳酸盐化作用主要发生在低温条件下(< 700℃),并且温度越低,碳酸盐化程度越高,因此地幔楔固碳作用主要发生在弧前位置,在岛弧深处的高温环境不利于地幔楔的碳酸盐化作用。Scambelluri等(2016)通过对意大利西阿尔卑斯高压蛇绿碳酸盐固碳作用的研究,估算弧前地幔楔每年可以固定1.62~4.85 Mt碳。Peng等(2020)在西南天山高压-超高压变质带中发现大量经历高压变质作用蛇绿碳酸盐,是洋壳俯冲变质释放的含碳流体交代蛇纹石化橄榄岩形成的,表明俯冲的大洋地幔橄榄岩也可以发生固碳作用。Piccoli等(2016, 2018)在阿尔卑斯科西嘉岛折返的高压变质地体中发现有大量交代成因的榴辉岩相大理岩,以及交代成因的碳酸盐脉体,研究结果表明俯冲洋壳变质脱出的富水流体可以溶解碳酸盐形成含碳流体,这些含碳流体在俯冲板片迁移过程中和硅酸盐反应又可以重新沉淀出碳酸盐。此外,有研究表明俯冲带含碳流体在一定的氧化还原条件下还可以沉淀出石墨固存在俯冲板块中(Galvez *et al.*, 2013; Vitale Brovarone *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2020),从而被俯冲板块带入地球更深部。因此,从俯冲板块释放的含碳流体不一定像前人认为的那样都可以进入上覆地幔楔并返回地表(Kelemen and Manning, 2015),有一部分碳在含碳流体迁移演化过程中会和围岩发生反应,形成不易迁移的其他含碳相而重新固存在俯冲板块中,在计算俯冲带释放碳通量时需要考虑这一过程的影响。Zhu等(2020)在西南天山超高压变质带中的碳酸盐榴辉岩中发现富石墨的榴辉岩相脉体,质量平衡计算表明富石墨榴辉岩相脉体中除了有石墨的沉淀外,还有碳酸盐矿物的富集沉淀。这表明俯冲带中含碳流体迁移演化是一个复杂的过程,可能受到温度、压力及氧逸度等多种因素的影响。因此,需要限定含碳流体在不同温度、压力和氧逸度条件下的物理化学性质,从而更好的限定俯冲带含碳流体的迁移演化过程。

4 地球深部碳循环通量

4.1 返回地表的碳通量

地球深部的碳主要通过洋中脊、岛弧火山、陆内火山及其他去气作用返回地表(Dasgupta, 2013; Kelemen and Manning, 2015; Plank and Manning, 2019)。有许多研究者对不同构造环境释放的碳通

量进行了估算,例如: Marty 等(1998)通过岩浆挥发分中 $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ 值估算洋中脊每年释放的碳含量为 15.6 ~ 37.2 Mt,岛弧每年释放的碳量大约为 30 Mt;而陆内火山作用释放的碳量为 2.4 ~ 36 Mt。同样地,Resing 等(2004)利用洋中脊热液中 $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ 值估算洋中脊的碳通量为 6~24 Mt/年。Dasgupta 等(2010)研究表明通过大洋中脊、洋岛和岛弧岩浆作用每年释放的碳通量分别为: 12~60 Mt、1.2 ~ 30 Mt 和 18 ~ 37 Mt。Kelemen 等(2015)综合前人数据,对地球不同构造环境释放的碳通量进行了进一步的修订,其结果表明通过洋中脊和洋岛火山作用释放的碳通量为 8 ~ 42 Mt/年,从岛弧火山释放的碳通量为 18 ~ 43 Mt/年,和 Dasgupta 等(2010)的结果相似。近年来,Le Voyer 等(2019)通过直接分析大洋中脊未发生去气作用的玄武岩熔体玻璃中的 CO_2 含量,比较准确地限定出洋中脊释放的碳通量为 16 Mt/年,和 Tucker 等(2018)通过碳-稀有气体去气模型得出的结果相似。此外,Carn 等(2017)利用卫星技术准确测量了岛弧火山和陆内火山释放的 S 含量,结合 Aiuppa 等(2019)获得的 CO_2/S 值数据,Werner 等(2019)对岛弧火山作用和陆内火山及去气作用每年释放的碳通量进行了重新估算,结果分别为 23 Mt/年和 40 Mt/年。

可以看出,随着卫星技术的发展以及对火山喷出气体的直接监测,能够获得的碳释放通量也越来越精确(Carn *et al.*, 2017; Tucker *et al.*, 2018; Aiuppa *et al.*, 2019; Werner *et al.*, 2019)。Plank 等(2019)总结了进入地球深部和返回地表的碳通量(图4)。最新的估算表明从地球深部返回地表的碳为 79 ± 9 Mt/年,其中从洋中脊和岛弧释放的碳通量相似,但都少于陆内火山及去气作用释放的碳通量。每年俯冲进入地球内部的碳为 82 ± 14 Mt,和释放的碳通量基本相似,其中洋壳沉积物(57~60 Mt/年)携带碳的能力最强,是蚀变洋壳(18~25 Mt/年)的两倍,远大于洋壳下覆橄榄岩的碳含量(1.3~10 Mt/年)。

4.2 俯冲带碳通量变化

大量研究表明每年通过俯冲作用进入地球深部的碳量和释放回地表的碳量基本相等(如上所述),因此,地表系统和地球深部系统碳循环似乎是一个平衡的过程,地表大气中 CO_2 的含量应该也可以维持不变。然而,实际情况并不是这样的,自从地球出现板块俯冲以来,地表 CO_2 含量也发生过剧烈的波动(Lyons *et al.*, 2014)。引起地表 CO_2 含量变化的

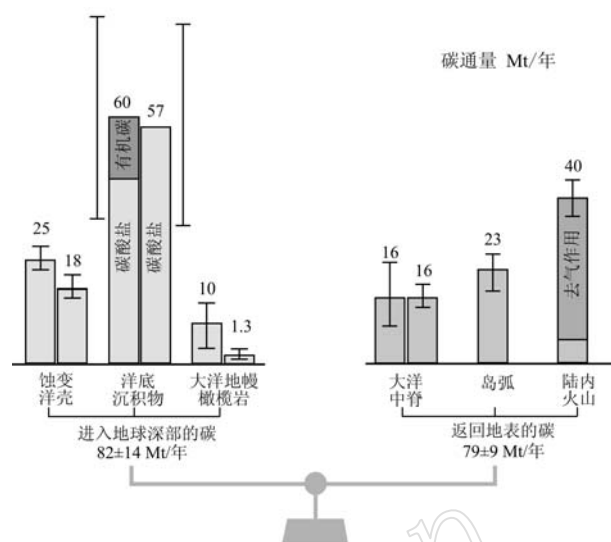


图4 进入地球深部碳通量和返回地表碳通量平衡模式图
(据 Plank and Manning, 2019 修改)

Fig. 4 Model diagram of carbon flux balance for inputting and outputting of deep earth (modified after Plank and Manning, 2019)

原因多样(Lyons *et al.*, 2014; Lee *et al.*, 2016; Eguchi *et al.*, 2020),本文重点论述俯冲带脱碳作用对全球碳通量的影响。

随着大洋板块俯冲进入地球深部的碳主要通过脱碳反应、溶解作用和熔融作用释放(详见文中第2部分论述),Kelemen 等(2015)通过钙质碳酸盐的高温高压溶解度实验以及碳酸盐矿物溶解度理论计算表明俯冲带中绝大部分含碳相在变质作用过程中可以被俯冲带流体溶解并带出俯冲板块进入上覆地幔楔,只有少部分会俯冲进入更深的地幔。这些含碳流体并不都会通过岛弧火山或去气作用释放到地表,通过流体-岩石相互作用,含碳流体中大部分碳会在上覆地幔楔固存下来,使得地幔岩石圈中的碳含量逐渐升高(Kelemen and Manning, 2015; Stewart and Ague, 2020)。从洋中脊、洋岛和陆内火山释放的碳可能并不是来源于俯冲循环的碳,而是地球深部原始碳(Stewart and Ague, 2020)。如果俯冲板块中的碳不能循环进入深部地幔,那么深部地幔会逐渐亏损碳,从洋中脊、洋岛和陆内火山释放的碳会越来越少;假定每年进入俯冲带中的碳通量不变,从岛弧释放的碳通量也不变,由于洋中脊、洋岛和陆内火山释放碳通量的减少会导致地表大气中的 CO_2 含量越来越低,大部分碳会固存在地球岩石圈中,使地球变得越来越冷(Stewart and Ague, 2020)。然而,

Kelemen 等(2015)对俯冲带脱碳量的估算主要是基于方解石溶解度数据的计算,俯冲带高压条件下碳酸盐以白云石和菱镁矿为主,目前还缺乏这些碳酸盐矿物在高温高压条件下的溶解度实验(张立飞等, 2017; 刘勇胜等, 2019)。Stewart 等(2020)所观察到的富水流体交代作用可能也只是代表俯冲板片局部地区特征,例如俯冲隧道或流体通道附近,并不能代表整个俯冲带都具备这样的条件。Li 等(2017)发现中国东部新生代玄武岩具有很轻的 Mg 同位素 ($\delta^{26}\text{Mg} = -0.60\text{‰} \sim -0.30\text{‰}$),其所反映的大陆软流圈地幔镁同位素异常区和地震层析成像揭示的西太平洋俯冲板片在地幔过渡带滞留的分布区一致,表明俯冲板片可以将大量富镁碳酸盐带到地幔过渡带和对流上地幔,并非都会脱出俯冲板片进入上覆地幔楔。这项研究表明富镁碳酸盐中的镁可以被带入地幔过渡带,然而定量估算有多少碳被带入地幔过渡带尚未可知。Cheng 等(2017)发现塔里木二叠纪碳酸岩 C-Mg 同位素和 Sr-Nd-O 同位素具有解耦现象,结合俯冲碳酸盐相变实验结果推测,俯冲碳酸盐可能进入下地幔。另外,俯冲带中不同含碳相之间的迁移转化过程受到温度、压力、氧逸度、流体活度等多种因素共同制约,这些不同含碳相在俯冲带的迁移效率如何? 有多少碳可以被带入地球深部? 有多少可以返回地表? 回答这些问题需要我们进一步探讨俯冲带的脱碳机制以及含碳流体迁移演化过程,从而更加精确地限定俯冲带碳通量的变化。

5 结语

俯冲带深部碳循环控制着不同储库碳通量的变化,影响着地表气候环境的变化。其中俯冲带脱碳作用和固碳作用是控制俯冲带中碳循环演化的关键因素,决定着俯冲带中有多少碳可以循环进入深部地幔,有多少碳可以释放返回地表。通过本文综述,总结出如下几个重要的结论:

(1) 大洋岩石圈的固碳作用可以从洋壳形成一直持续到俯冲,洋壳沉积物是固存碳的主要物质,其次是洋壳和大洋地幔橄榄岩。洋壳碳酸盐矿物的含量随着深度的增加逐渐降低,洋壳中的碳酸盐矿物大部分形成于洋壳上部的火山岩部分,并且形成年龄老的洋壳比年轻的洋壳含有更多的碳酸盐矿物。

(2) 俯冲带中的脱碳机制主要有变质反应脱碳、流体溶解脱碳以及熔融作用脱碳,但是不同脱碳

机制的效率还不是很清楚,需要进一步结合天然样品研究和实验模拟来定量估算俯冲带不同脱碳机制的脱碳效率。

(3) 从俯冲板块释放的含碳流体不一定会迁移返回地表,有一部分含碳流体在迁移演化过程中会和围岩发生反应,形成不易迁移的其他含碳相(碳酸盐、石墨或金刚石)而重新固存在俯冲板块以及上覆地幔楔中,在计算俯冲带释放碳通量时需要考虑这一过程的影响。

(4) 俯冲带脱碳作用以及固碳作用共同控制着俯冲带碳通量释放,在地质历史上调节着大气 CO_2 浓度,影响着全球气候变化和地球宜居环境。

致谢 匿名审稿人对本文提出了许多建设性的修改意见和建议,对论文质量的提高很有帮助,在此表示诚挚的感谢!

References

- Ague J J and Nicolescu S. 2014. Carbon dioxide released from subduction zones by fluid-mediated reactions[J]. *Nature Geoscience*, 7(5): 355~360.
- Aiuppa A, Fischer T P, Plank T, *et al.* 2019. CO_2 flux emissions from the Earth's most actively degassing volcanoes, 2005~2015[J]. *Scientific Reports*, 9(1): 5 442.
- Alt J C and Teagle D A H. 1999. The uptake of carbon during alteration of ocean crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10): 1 527~1 535.
- Alt J C, Schwarzenbach E M, Fröh-Green G L, *et al.* 2013. The role of serpentinites in cycling of carbon and sulfur: Seafloor serpentinization and subduction metamorphism[J]. *Lithos*, 178: 40~54.
- Bebout G E. 2007. Metamorphic chemical geodynamics of subduction zones [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 260(3~4): 373~393.
- Bebout G E, Agard P, Kobayashi K, *et al.* 2013. Devolatilization history and trace element mobility in deeply subducted sedimentary rocks: Evidence from Western Alps HP/UHP suites[J]. *Chemical Geology*, 342: 1~20.
- Berner R A. 2003. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition[J]. *Nature*, 426(6 964): 323~326.
- Boudreau B P, Middelburg J J and Luo Y. 2018. The role of calcification in carbonate compensation[J]. *Nature Geoscience*, 11(12): 894~900.
- Caciagli N C and Manning C E. 2003. The solubility of calcite in water at 6~16 kbar and 500~800°C [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146(3): 275~285.
- Cai C, Wiens D A, Shen W, *et al.* 2018. Water input into the Mariana

- subduction zone estimated from ocean-bottom seismic data [J]. *Nature*, 563: 389.
- Carn S A, Fioletov V E, McLinden C A, *et al.* 2017. A decade of global volcanic SO₂ missions measured from space[J]. *Scientific Reports*, 7: 44 095.
- Cheng Z G, Zhang Z C, Hou T, *et al.* 2017. Decoupling of Mg-C and Sr-Nd-O isotopes traces the role of recycled carbon in magnesiocarbonates from the Tarim Large Igneous Province[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 202: 159~178.
- Cheng Z G, Zhang Z C, Xie Q H, *et al.* 2018. Subducted slab-plume interaction traced by magnesium isotopes in the northern margin of the Tarim Large Igneous Province[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 489: 100~110.
- Clift P D. 2017. A revised budget for Cenozoic sedimentary carbon subduction[J]. *Reviews of Geophysics*, 55: 97~125.
- Connolly J A D. 2005. Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(1~2): 524~541.
- Cook-Kollars J, Bebout G E, Collins N C, *et al.* 2014. Subduction zone metamorphic pathway for deep carbon cycling: I. Evidence from HP/UHP metasedimentary rocks, Italian Alps[J]. *Chemical Geology*, 386: 31~48.
- Dasgupta R. 2013. Ingassing, storage, and outgassing of terrestrial carbon through geologic time[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 183~229.
- Dasgupta R and Hirschmann M M. 2010. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 298(1~2): 1~13.
- Dasgupta R, Hirschmann M M and Withers A C. 2004. Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 227: 73~85.
- D'Hondt S, Inagaki F, Zarikian C A, *et al.* 2015. Presence of oxygen and aerobic communities from sea floor to basement in deep-sea sediments[J]. *Nature Geoscience*, 8: 299~304.
- Doney S C, Fabry V J, Feely R A, *et al.* 2009. Ocean acidification: The other CO₂ problem[J]. *Annual Review of Marine Science*, 1: 169~192.
- Dutkiewicz A, Müller R D, Cannon J, *et al.* 2018. Sequestration and subduction of deep-sea carbonate in the global ocean since the Early Cretaceous[J]. *Geology*, 47: 91~94.
- Eguchi J, Seales J and Dasgupta R. 2020. Great Oxidation and Lomagundi events linked by deep cycling and enhanced degassing of carbon [J]. *Nature Geoscience*, 13(1): 71~76.
- Facq S, Daniel I, Montagnac G, *et al.* 2014. In situ Raman study and thermodynamic model of aqueous carbonate speciation in equilibrium with aragonite under subduction zone conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 132: 375~390.
- Falk E S and Kelemen P B. 2015. Geochemistry and petrology of listvenite in the Samail ophiolite, Sultanate of Oman: Complete carbonation of peridotite during ophiolite emplacement[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 160: 70~90.
- Frezzotti M L, Huizenga J M, Compagnoni R, *et al.* 2014. Diamond formation by carbon saturation in C-O-H fluids during cold subduction of oceanic lithosphere[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 143: 68~86.
- Frezzotti M L, Selverstone J, Sharp Z D, *et al.* 2011. Carbonate dissolution during subduction revealed by diamond-bearing rocks from the Alps[J]. *Nature Geoscience*, 4(10): 703~706.
- Galvez M E, Beyssac O, Martinez I, *et al.* 2013. Graphite formation by carbonate reduction during subduction[J]. *Nature Geoscience*, 6(6): 473~477.
- Galy V, France-Lanord C, Beyssac O, *et al.* 2007. Efficient organic carbon burial in the Bengal fan sustained by the Himalayan erosional system[J]. *Nature*, 450(7 168): 407~410.
- Gillis K M and Coogan L A. 2011. Secular variation in carbon uptake into the ocean crust[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 302: 385~392.
- Gorman P J, Kerrick D M and Connolly J A D. 2006. Modeling open system metamorphic decarbonation of subducting slabs[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7: Q04007.
- Grassi D and Schmidt M W. 2011. The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth[J]. *Journal of Petrology*, 4: 765~789.
- Grevemeyer I, Ranero C R and Ivandic M. 2018. Structure of oceanic crust and serpentinization at subduction trenches[J]. *Geosphere*, 14: 395~418.
- Hammouda T. 2003. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 214(1~2): 357~368.
- Hazen R M and Schiffrics C M. 2013. Why deep carbon? [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 1~6.
- Hönisch B, Ridgwell A, Schmidt D N, *et al.* 2012. The geological record of ocean acidification[J]. *Science*, 335(6 072): 1 058~1 063.
- Hilton D R, Fischer T P and Marty B. 2002. Noble gases and volatile recycling at subduction zones[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47(1): 319~370.
- Javoy M. 1997. The major volatile elements of the Earth: Their origin, behavior, and fate[J]. *Geophysical Research Letters*, 24(2): 177~180.
- Kelemen P B and Manning C E. 2015. Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(30): 3 997~4 006.

- Kelemen P B, Matter J, Streit E E, *et al.* 2011. Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: Natural processes and recipes for enhanced, in situ CO₂ capture and storage[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39(1): 545~576.
- Kerrick D M and Connolly J A D. 1998. Subduction of ophicarbonates and recycling of CO₂ and H₂O[J]. *Geology*, 26(4): 375~378.
- Kerrick D M and Connolly J A D. 2001a. Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle[J]. *Nature*, 411(6 835): 293~296.
- Kerrick D M and Connolly J A D. 2001b. Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: Implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 189(1~2): 19~29.
- Kiseeva E S, Yaxley G M, Hermann J, *et al.* 2012. An experimental study of carbonated eclogite at 3.5~5.5 GPa—implications for silicate and carbonate metasomatism in the cratonic mantle[J]. *Journal of Petrology*, 53: 727~759.
- Le Voyer M L, Hauri E H, Cottrell E, *et al.* 2019. Carbon fluxes and primary magma CO₂ contents along the global mid-ocean ridge system [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20: 1 387~1 424.
- Lee C T A, Yeung L Y, McKenzie N R, *et al.* 2016. Two-step rise of atmospheric oxygen linked to the growth of continents[J]. *Nature Geoscience*, 9(6): 417~424.
- Li K, Li L, Pearson D G, *et al.* 2019. Diamond isotope compositions indicate altered igneous oceanic crust dominates deep carbon recycling [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 516: 190~201.
- 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[J]. *National Science Review*, 4(1): 111~120.
- Litasov K D, Shatskiy A, Ohtani E, *et al.* 2013. Solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle[J]. *Geology*, 41(1): 79~82.
- Liu Yongsheng, Chen Chunfei, He Detao, *et al.* 2019. Deep carbon cycle in subduction zones [J]. *Science China Earth Sciences*, 62(11): 1 764~1 782.
- Lyons T W, Reinhard C T and Planavsky N J. 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere[J]. *Nature*, 506(7 488): 307~315.
- Marty B and Tolstikhin I N. 1998. CO₂ fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes[J]. *Chemical Geology*, 145: 233~248.
- Molina J F and Poli S. 2000. Carbonate stability and fluid composition in subducted oceanic crust: An experimental study on H₂O-CO₂-bearing basalts[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 176(3~4): 295~310.
- Newton R C and Manning C E. 2002. Experimental determination of calcite solubility in H₂O-NaCl solutions at deep crust/upper mantle pressures and temperatures: Implications for metasomatic processes in shear zones[J]. *American Mineralogist*, 87(10): 1 401~1 409.
- Pälike H, Lyle M W, Nishi H, *et al.* 2012. A Cenozoic record of the equatorial Pacific carbonate compensation depth [J]. *Nature*, 488: 609~614.
- Parai R and Mukhopadhyay S. 2012. How large is the subducted water flux? New constraints on mantle regassing rates[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 317~318: 396~406.
- Peacock S M and Wang K. 1999. Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: Examples from Southwest and Northeast Japan[J]. *Science*, 286(5 441): 937~939.
- Peng W G, Zhang L F, Menzel M D, *et al.* 2020. Multistage CO₂ sequestration in the subduction zone: Insights from exhumed carbonated serpentinites, SW Tianshan UHP belt, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270: 218~243.
- Piccoli F, Brovarone A V and Ague J J. 2018. Field and petrological study of metasomatism and high-pressure carbonation from lawsonite eclogite-facies terrains, Alpine Corsica[J]. *Lithos*, 304~307: 16~37.
- Piccoli F, Brovarone A V, Beyssac O, *et al.* 2016. Carbonation by fluid-rock interactions at high-pressure conditions: Implications for carbon cycling in subduction zones[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 445: 146~159.
- Plank T and Manning C E. 2019. Subducting carbon [J]. *Nature*, 574(7 778): 343~352.
- Poli S. 2015. Carbon mobilized at shallow depths in subduction zones by carbonatitic liquids[J]. *Nature Geoscience*, 8(8): 633~636.
- Poli S. 2016. Melting carbonated epidote eclogites: Carbonatites from subducting slabs[J]. *Progress in Earth and Planetary Science*, 3: 27.
- Resing J A, Lupton J E, Feely R A, *et al.* 2004. CO₂ and ³He in hydrothermal plumes: Implications for mid-ocean ridge CO₂ flux [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 226: 449~464.
- Scambelluri M, Bebout G E, Belmonte D, *et al.* 2016. Carbonation of subduction-zone serpentinite (high-pressure ophicarbonate; Ligurian Western Alps) and implications for the deep carbon cycling[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 441: 155~166.
- Sieber M J, Hermann J and Yaxley G M. 2018. An experimental investigation of C-O-H fluid-driven carbonation of serpentinites under forearc conditions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 496: 178~188.
- Skora S, Blundy J, Brooker R, *et al.* 2015. Hydrous phase relations and trace element partitioning behaviour in calcareous sediments at subduction-zone conditions[J]. *Journal of Petrology*, 56(5): 953~980.
- Song S, Su L, Niu Y, *et al.* 2009. CH₄ inclusions in orogenic harzburgite: Evidence for reduced slab fluids and implication for redox melt-

- ing in mantle wedge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (6): 1 737~1 754.
- Stagno V. 2019. Carbon, carbides, carbonates and carbonatitic melts in the Earth's interior[J]. *Journal of the Geological Society*, 176: 375~387.
- Stagno V, Ojwang D O, McCammon C A, *et al.* 2013. The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior [J]. *Nature*, 493(7 430): 84~88.
- Staudigel H, Hart S R, Schmincke H, *et al.* 1989. Cretaceous ocean crust at DSDP Sites 417 and 418: Carbon uptake from weathering versus loss by magmatic outgassing[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 3 091~3 094.
- Stewart E M and Ague J J. 2020. Pervasive subduction zone devolatilization recycles CO₂ into the forearc[J]. *Nature Communications*, 11 (1): 6 220.
- Stewart E M, Ague J J, Ferry J M, *et al.* 2019. Carbonation and decarbonation reactions: Implications for planetary habitability [J]. *American Mineralogist*, 104(10): 1 369~1 380.
- Sverjensky D A, Stagno V and Huang F. 2014. Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle [J]. *Nature Geoscience*, 7(12): 909~913.
- Syracuse E M and Abers G A. 2006. Global compilation of variations in slab depth beneath arc volcanoes and implications[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(5): Q05017.
- Tao R B, Zhang L F, Tian M, *et al.* 2018. Formation of abiotic hydrocarbon from reduction of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239: 390~408.
- Tian M, Katz R F and Jones D W R. 2019a. Devolatilization of subducting slabs, Part I: Thermodynamic parameterization and open system effects [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20 (12): 5 667~5 690.
- Tian M, Katz R F, Jones D W R, *et al.* 2019b. Devolatilization of subducting slabs, Part II: Volatile fluxes and storage[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20(12): 6 199~6 222.
- Tucker J M, Mukhopadhyay S and Gonnermann H M. 2018. Reconstructing mantle carbon and noble gas contents from degassed mid-ocean ridge basalts[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 496: 108~119.
- Tumati S, Fumagalli P, Tiraboschi C, *et al.* 2013. An experimental study on COH-bearing peridotite up to 3. 2 GPa and implications for crust-mantle recycling[J]. *Journal of Petrology*, 54: 453~479.
- Van Andel T H V. 1975. Mesozoic/Cenozoic calcite compensation depth and the global distribution of calcareous sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 26: 187~194.
- Vitale Brovarone A V, Martinez I, Elmaleh A, *et al.* 2017. Massive production of abiotic methane during subduction evidenced in metamorphosed ophicarbonates from the Italian Alps[J]. *Nature Communications*, 8: 14 134.
- Vitale Brovarone A V, Sverjensky D A, Piccoli F, *et al.* 2020. Subduction hides high-pressure sources of energy that may feed the deep subsurface biosphere[J]. *Nature Communications*, 11(1): 3 880.
- Werner C, Fischer T, Aiuppa A, *et al.* 2019. Carbon dioxide emissions from subaerial volcanic regions[A]. Orcutt B N, *et al.* In *Deep Carbon: Past to Present*[C]. Cambridge University Press, 188~236.
- Yaxley G M and Brey G P. 2004. Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2. 5 to 5. 5 GPa: Implications for petrogenesis of carbonatites[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146: 606~619.
- Yaxley G and Green D H. 1994. Experimental demonstration of refractory carbonate-bearing eclogite and siliceous melt in the subduction regime[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 128: 313~325.
- Zeebe R E. 2012. History of seawater carbonate chemistry, atmospheric CO₂, and ocean acidification [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40: 141~165.
- Zhang Lifei, Tao Renbiao and Zhu Jianjiang. 2017. Some problems of deep carbon cycle in subduction zone[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 36(2): 185~196 (in Chinese with English abstract).
- Zhang P F, Tang Y J, Hu Y, *et al.* 2012. Review of melting experiments on carbonated eclogite and peridotite: Insights into mantle metasomatism[J]. *International Geology Review*, 54(12): 1 443~1 455.
- Zhu Jianjiang, Zhang Lifei and Lü Zeng. 2018. Metamorphic evolution and decarbonation of the carbonates in the altered oceanic basalt during the subduction process[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 37 (3): 404~416(in Chinese with English abstract).
- Zhu J J, Zhang L F, Tao R B, *et al.* 2020. The formation of graphite-rich eclogite vein in S. W. Tianshan (China) and its implication for deep carbon cycling in subduction zone [J]. *Chemical Geology*, 533: 119 430.

附中文参考文献

- 刘勇胜, 陈春飞, 何德涛, 等. 2019. 俯冲带地球深部碳循环作用 [J]. *中国科学: 地球科学*, 49(12): 1 982~2 003.
- 张立飞, 陶仁彪, 朱建江. 2017. 俯冲带深部碳循环: 问题与探讨 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 36(2): 185~196.
- 朱建江, 张立飞, 吕 增. 2018. 蚀变洋壳玄武岩俯冲过程中含碳矿物相变质演化及脱碳作用的研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 37(3): 404~416.