

俯冲板片的脱碳机制及通量估算:问题与进展

*HPSTAR
1539-2022兰春元^{1,2} 陶仁彪^{1**} 张立飞² 郭顺³LAN ChunYuan^{1,2}, TAO RenBiao^{1**}, ZHANG LiFei² and GUO Shun³

1. 北京高压科学研究中心, 北京 100094

2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

3. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

1. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research (HPSTAR), Beijing 100094, China

2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

3. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2022-01-03 收稿, 2022-02-22 改回.

Lan CY, Tao RB, Zhang LF and Guo S. 2022. Carbon releasing mechanisms and flux estimation in subducting slabs: Problems and progress. *Acta Petrologica Sinica*, 38(5):1523–1540, doi:10.18654/1000-0569/2022.05.16

Abstract More than 98% of the global carbon is stored in the Earth's mantle and the core. The carbon in the Earth's interior could release to the surface by various magmatism, while the carbon on the surface can enter the Earth's interior along with the subduction of plates. Subducting slabs cannot carry all the stored carbon into the deep Earth. Different decarbonization mechanisms will release carbon out of the slabs during the subducting process. The carbon releasing mechanism and the flux in the subduction zones have profound impacts on the concentration of CO₂ in the Earth's surface system which could change the habitability of the Earth. Here we summarized five decarbonization mechanisms: metamorphic decarbonization, carbonate dissolution, carbonate melting, sediments diapirism, and redox reaction. On the other hand, the carbon releasing fluxes in the subduction zones are still controversial at present. Therefore, we also reviewed the research progress and the problems for decarbonization mechanism and their flux estimation in the subduction zones to inspire new research methods to make a breakthrough of the deep carbon cycle in subduction zones in the future.

Key words Subduction zones; Decarbonization mechanisms; Decarbonization flux; Geological observation; Thermodynamic calculation; High-temperature and high-pressure experiments

摘要 地球 98% 以上的碳赋存在地球深部地幔和地核中。地球深部储库(地幔和地核)中的碳以各类岩浆作用释放到地表,而地球表层系统(大气圈、水圈、生物圈)中的碳又可以伴随板块俯冲作用进入地球深部地幔。然而俯冲过程中不同的脱碳机制会将俯冲板片中部分乃至全部碳带出板片,而后经由岛弧岩浆作用、流体扩散作用等途径返回地表。因此,板片俯冲过程中的脱碳机制及其通量深刻地影响了地质时间尺度中地表系统的二氧化碳浓度,进而改变地球的宜居性。本文总结了目前主流观点认可的五种俯冲板片脱碳机制:变质反应脱碳、流体溶解脱碳、熔融脱碳、底辟脱碳和氧化还原脱碳。另一方面,目前对于俯冲板片各种脱碳机制对应的脱碳效率还有很大的争议,因此本文进一步梳理了板片俯冲过程中不同脱碳机制相关的通量估算的研究进展与存在的问题,建议将来综合多种方法对比研究俯冲带碳循环问题,以期在俯冲带深部碳循环过程和通量方面取得突破性进展。

关键词 俯冲带;脱碳机制;脱碳通量;地质观察;热力学计算;高温高压实验

中图法分类号 P595;P599

* 本文受国家重点研发计划项目(2019YFA0708501)和国家自然科学基金重大研发计划重点支持项目(92158206)联合资助。

第一作者简介: 兰春元,男,1997年生,博士生,矿物学、岩石学、矿床学专业,E-mail: lancy@pku.edu.cn

** 通讯作者: 陶仁彪,男,1984年生,研究员,研究方向为高温高压实验岩石学、深部碳循环,E-mail: renbiao.tao@hpstar.ac.cn

碳作为重要的物质与能量的载体在地球各圈层系统之间流动,碳元素在不同储库之间的往复运移被称作碳循环(Berner, 1991; Berner and Caldeira, 1997)。不同圈层碳循环周期的时间尺度各不相同,地表生态系统(大气圈、水圈、生物圈)中的碳循环周期为数天到数千年,而在深部地幔乃至地核之间碳循环周期为数百万年乃至数亿年(Lee *et al.*, 2019),因此在地球 46 亿年的演化过程中,具有不同循环周期的碳储库之间不断的耦合与解耦,造就了碳在地球系统各圈层演变的多样性(Eguchi *et al.*, 2020; Bauska *et al.*, 2021)。地球表层系统(海洋、大气、生物圈、表层土壤、大洋沉积物等支撑生命活动的部分)中的碳浓度对生态系统的演化具有重要影响,现今人类面对的气候与环境问题就被认为是进入工业时代以来过度排放的温室气体(如 CO_2)超过了地球自身的调节能力,打破了地表系统原有的碳收支平衡造成的(Duffy and Duffy, 2021)。

地球深部圈层(地幔和地核)占据了地球 99% 以上的体积和质量,因此地球深部物质和能量循环过程可能是控制地质时间尺度地表环境变化的主要因素(Mao and Mao, 2020)。以碳为例,地球深部碳储库包含地球总碳量的 98% 以上(DePaolo, 2015),因此地球深部圈层中的长期碳循环过程对地表生态系统及其碳循环有重要影响(Dasgupta, 2013; Aiuppa *et al.*, 2021)。俯冲作用和各类岩浆作用是连接地表和地球深部碳循环的关键地质过程(Dasgupta, 2013)。尽管不同的俯冲带和岩浆中碳的赋存形式和通量具有明显的不均一性,但是有估算表明现今俯冲碳输入(Input)和岩浆碳支出(Output)通量却基本维持平衡(Plank and Manning, 2019)。俯冲作用可以将洋壳及其上部沉积物中的含碳物质(碳酸盐、有机质等)携带进入地球内部(Berner, 2003),但是在俯冲的过程中,由于俯冲板片的温度和压力的升高以及流体作用,伴随含碳物质的分解与转变,俯冲板片会经历一系列脱碳作用,进入流体或熔体中的碳最终会伴随岛弧岩浆作用、流体渗透作用等方式返回地表(Kelemen and Manning, 2015);剩余的碳随板片俯冲进入地幔深部,从而导致地幔岩石地球化学性质的空间差异(Hofmann, 2017; Mason *et al.*, 2017)。

俯冲板片的脱碳方式与脱碳通量一直以来都是科学家们长期关注的前沿科学问题,前人已经针对这两个科学问题展开了长达 20 多年的讨论(Kerrick and Connolly, 1998; Dasgupta *et al.*, 2004; Kelemen and Manning, 2015; Plank and Manning, 2019)。通过岩石学和地球化学观察、热力学计算模拟、高温高压实验等多种研究手段,前人提出了俯冲带主要存在五种脱碳机制:变质反应脱碳、流体溶解脱碳、熔融脱碳、底辟脱碳、氧化还原脱碳(图 1; Kelemen and Manning, 2015; 张立飞等, 2017; Plank and Manning, 2019),但是目前对每种脱碳机制的脱碳通量估算却差别极大,如 Kerrick and Connolly (1998, 2001a)认为变质反应脱碳只出现在具有较高地温梯度的俯冲带中,而 Gorman *et al.* (2006)和 Stewart

and Ague (2020)认为变质反应脱碳构成全球岛弧火山释放碳的主体;Gorce *et al.* (2019)认为溶解脱碳相对于变质反应脱碳可以忽略,而 Kelemen and Manning (2015)和 Farsang *et al.* (2021b)均认为溶解脱碳通量应与变质反应脱碳通量数量级相当或者更大。由于不同俯冲带的地温梯度以及俯冲起始物质成分差异,Plank and Manning (2019)认为要针对不同俯冲带的特定条件,考虑不同的脱碳机制,分别计算脱碳通量,而不应该以一个统一的模型解释全球所有俯冲带的脱碳行为。基于以上研究现状,本文综述了目前俯冲带主要的脱碳机制以及相关脱碳通量的研究现状,提出当前研究的难点与问题,以期获得新的研究成果与突破。

1 俯冲板片脱碳机制

俯冲板片中的脱碳机制主要有五种:变质反应脱碳、流体溶解脱碳、熔融脱碳、底辟脱碳、氧化还原脱碳(图 1)。以下将逐一论述不同脱碳机制的研究进展和存在的问题。

1.1 俯冲板片变质反应脱碳

1.1.1 变质反应脱碳机制及其存在证据

碳酸盐矿物在洋底蚀变过程中主要以方解石的形式赋存于沉积物和蚀变洋壳中(图 1),由于流体改造或者局部体系富镁也会出现少量白云石或者菱镁矿(Plank and Langmuir, 1998; Alt and Teagle, 1999)。碳酸盐矿物在俯冲升温升压过程中与富硅矿物反应生成相对贫硅矿物并伴随着碳酸盐矿物分解与二氧化碳释放的过程,被称为变质反应脱碳作用(Fischer *et al.*, 2019; Stewart *et al.*, 2019)。碳酸盐矿物的变质脱碳温度一般会随着压力的升高而增加;另外一方面,变质反应脱碳过程中也会涉及到含水矿物参与反应,俯冲脱水和脱碳反应可能会同时发生(图 2)。碳酸盐矿物的脱碳温度与其成分也有很大的关系,方解石在无水体系中可以一直稳定到基性岩固相线,因此碳酸钙在无水条件下对变质反应脱碳的贡献十分有限。相对来说,菱镁矿、白云石等镁质碳酸盐矿物的高温稳定性低于碳酸钙,更容易在升温以及热液交代的过程中发生变质反应脱碳(Irving and Wyllie, 1975)。碳酸盐矿物脱碳分解的温度随着压力的降低以及其它组分的加入(例如:水、石英、氟化钙等)会急剧降低(Carter and Dasgupta, 2018)。

碳酸盐化橄榄岩体系高温高压实验产物中碳酸盐矿物分解产生的气孔直接表明变质反应脱碳作用的发生(Hammouda *et al.*, 2021),但是由于天然样品的长时间热平衡以及缓慢的退变质作用,大多数情况下这些孔隙被后期地质过程改造而不能保留下来,只有接触变质过程能够提供一些变质脱碳证据。Lee *et al.* (2013)提出岩浆接触区域变质产生的变质反应脱碳是陆缘弧的主要脱碳方式,而对于经历俯冲高压乃至超高压变质的岩石往往只保留一些局部的间接证据:如硬柱石的形成表明需要大量低压含钙矿物的分解

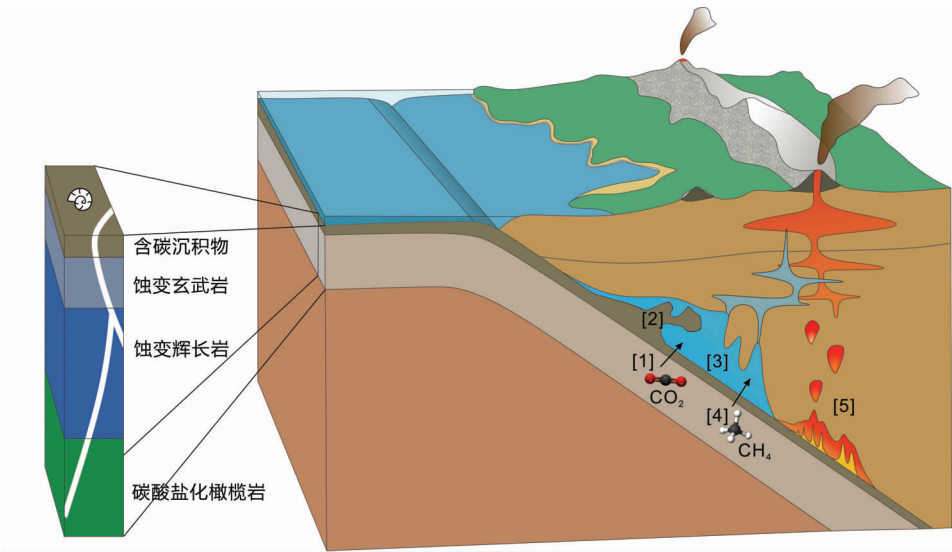


图1 俯冲板片脱碳机制模式图

以不同类型进入俯冲带的碳将通过以下5种主要方式脱出板片：(1) 变质反应脱碳；(2) 底辟脱碳；(3) 流体溶解脱碳；(4) 氧化还原脱碳；(5) 熔融脱碳

Fig.1 The model of decarbonization mechanism in subduction zones

There are 5 important decarbonation mechanisms to release carbon from subducting slabs: (1) metamorphic decarbonization; (2) diapirism of carbon-bearing metasediments; (3) dissolution decarbonization; (4) redox decarbonization; (5) carbonate melting

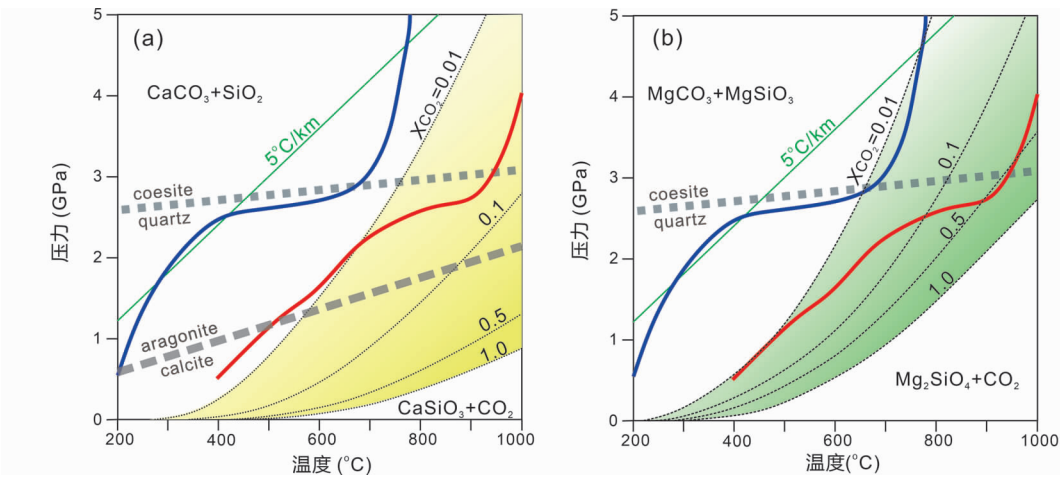


图2 俯冲泥质岩、基性岩与超基性岩体系中发生的典型变质脱碳反应

(a) 泥质岩和基性岩体系中钙质碳酸盐矿物变质反应脱碳边界随着流体中二氧化碳活度的变化；(b) 超基性岩体系中镁质碳酸盐矿物变质反应脱碳边界随着流体中二氧化碳活度的变化。本图使用 Perple_x 与 Holland and Powell (2011) 数据库计算变质反应边界。典型的俯冲带地温梯度曲线（蓝色和红色）来自 Syracuse *et al.* (2010)

Fig.2 The *P-T* boundaries of metamorphic decarbonation reactions in different composition systems

(a) the *P-T* boundaries of decarbonation reactions in pelites and basalts systems changing with the activity of CO₂; (b) the *P-T* boundaries of decarbonation reactions in peridotites system changing with the activity of CO₂. These diagrams were calculated by Perple_x with Holland and Powell (2011) database. Red and blue lines are the pressure-temperature paths of the subducting slab surface (Syracuse *et al.* , 2010)

来提供 Ca^{2+} ，这些钙离子曾经被认为是来自于碳酸钙的分解反应，比如：叶腊石 + 方解石 + H_2O = 硬柱石 + 石英 + CO_2 ，这些反应在提供钙离子的同时，也会发生变质反应脱碳 (Lefevre *et al.* , 2020)。目前热力学计算以及同位素示踪研究表明俯冲沉积物会通过变质反应脱除 10% ~ 20% 的碳，

即碳酸盐矿物并没有经历明显变质反应脱碳 (Stewart *et al.* , 2019)。因此变质反应脱碳被认为主要出现在一些特殊的局部成分域中，例如喜马拉雅造山带富水不纯大理岩被认为发生变质脱碳反应：钾长石 + 白云石 + H_2O = 金云母 + 方解石 + CO_2 (Kerrick and Caldeira, 1998)，在地壳浅部硅和水活度

较高的地方压力为 0.1 ~ 0.7 GPa 时也可能发生脱碳反应:白云石 + 石英 + H_2O = 透闪石 + 方解石 + CO_2 (Ague, 2000)。

1.1.2 俯冲大洋板片不同岩石体系中的变质反应脱碳

1.1.2.1 含碳沉积物的变质反应脱碳

大洋含碳沉积物可以分成 6 种类型:灰岩、燧石岩、硅质软泥、浊积岩、陆源沉积物和远洋沉积物,其中碳的主要赋存形式包括碳酸盐矿物与有机碳 (Plank and Langmuir, 1998)。全球平均大洋沉积物 (GLOSS) 的成分经常被作为大洋沉积物的代表成分 (Plank and Langmuir, 1998)。Kerrick and Connolly (2001a) 最先使用吉布斯自由能最小化的热力学方法分别计算了 GLOSS、硅质灰岩以及泥灰岩组分的热力学平衡相图来讨论俯冲带变质反应脱碳过程,相图显示当压力大于 3 GPa 时,变质脱碳反应相边界与多数俯冲地温梯度近乎平行,因此变质泥质岩只有在极高的地温梯度下,才有可能发生有效的变质脱碳反应。全岩成分中二氧化碳和水等成分的含量对于岩石脱碳程度和俯冲带脱碳通量都有很大影响 (Gorce *et al.*, 2019; Stewart *et al.*, 2019)。俯冲带条件下含碳量为 20% ~ 30% 的岩石具有最高的变质反应脱碳程度,而含碳量最高的灰岩变质反应脱碳程度却很低;含碳量低于 20% 的沉积物,例如燧石岩虽然脱碳程度很高,但由于其整体含碳量很低,因此单位质量岩石的脱碳量十分有限 (Stewart and Ague, 2020)。

大洋沉积物中也含有大量有机碳 (Plank and Langmuir, 1998)。海洋生物以及部分陆源生物碎屑会与大洋沉积物一起被洋壳携带进入俯冲带。海洋生物沉积物一般以脂肪类和蛋白质化合物为主,随着埋藏温度压力的升高发生腐泥化作用,产生 I 型或者 II 型干酪根;而陆源碎屑中有一定量高等植物碎屑,以纤维素为主,随着埋藏温度与压力的升高会发生腐殖化作用产生 III 型干酪根 (Buseck and Beyssac, 2014)。三种类型的干酪根由于有机物结构和元素含量的差异导致其成熟趋势略有差别,一般来说 I 型干酪根的氢含量多于氧含量,而 III 型干酪根的氧含量多于氢含量。干酪根会在低压下小于 300℃ 的条件下裂解,即连接芳香片层的杂原子官能团和桥键等断裂,产生小分子有机物如甲烷、乙烷等,当温度大于 300℃ 时,干酪根会向石墨转变,形成石墨晶体或者渦层状石墨。然而,目前对俯冲带高温高压条件下干酪根热分解过程的研究较少,有机物在高温高压下稳定性的研究是目前研究重点,一般认为在高温高压下烷烃可以稳定存在,在高压下有机碳随着温度的升高最终会转变为石墨乃至金刚石 (Yang *et al.*, 2021)。最近,关于阿尔卑斯高压变质蛇纹岩中的有机碳与无机碳的同位素研究表明,无机碳在俯冲过程中脱碳程度可以高达 90%,而有机碳的同位素特征与洋底蚀变有机物相同,因此有机碳在俯冲过程可能没有经历明显脱碳 (Bouilhol *et al.*, 2022)。

1.1.2.2 蚀变洋壳变质反应脱碳

新生洋壳在扩张过程中与海水长时间接触会发生蚀变,含碳海水与大洋玄武岩及辉长岩发生水岩相互作用,经历水

化及碳酸盐化,从而产生碳酸盐化蚀变洋壳 (Alt and Teagle, 1999),经俯冲过程的高温高压改造形成碳酸盐化榴辉岩 (Lü *et al.*, 2014)。俯冲高温高压变质过程中,原有的方解石/文石通过与硅酸盐矿物的 Mg-Ca 交换,主要碳酸盐矿物转变为白云石-铁白云石、菱镁矿-菱铁矿等富镁铁相 (Tao *et al.*, 2018a)。碳酸盐矿物的相转变主要受控于温压条件以及全岩成分或者局部成分域 (沈晓洁和张立飞, 2009)。绿辉石、白云石与石英共生的矿物组合指示的其稳定的最低压力为 2 GPa,白云石分解成为菱镁矿反应的发生被认为是除了柯石英、金刚石以外的第三个超高压变质的标志 (Zhang *et al.*, 2002; Tao *et al.*, 2018b)。但白云石分解为菱镁矿反应的压力受控于白云石固溶体中的铁含量,铁含量的升高会显著降低该反应发生的压力 (Tao *et al.*, 2014)。同时,在俯冲蚀变大洋壳中,文石、白云石等碳酸盐矿物会由于变质脱碳反应的发生而分解释放二氧化碳。Kerrick and Connolly (2001b) 对含碳大洋中脊玄武岩体系进行热力学计算,结果表明冷俯冲带和平均地温梯度俯冲带无明显脱碳,因此认为俯冲带变质脱碳不足以作为大多数岛弧岩浆中碳的来源。如图 2a 所示,基性岩体系中碳酸钙矿物与石英发生变质脱碳反应生成硅灰石与二氧化碳,这一反应的温压条件受流体中二氧化碳的活度影响,二氧化碳活度越高,发生变质脱碳的温度越高。另外,其它类似有水参与的变质脱碳反应也可能发生,如石英 + 白云石 + 钠长石 + H_2O = 文石 + 蓝闪石 + CO_2 (Stewart and Ague, 2020)。

1.1.2.3 蚀变大洋岩石圈地幔变质反应脱碳

洋壳深部岩石圈地幔也会在洋壳形成以及扩张的过程中发生明显的蚀变作用,尤其是在俯冲初始阶段板片弯折会产生张性深大断裂,导致大量海水进入大洋岩石圈地幔,形成碳酸盐化蛇纹岩 (Gerya *et al.*, 2021)。Kerrick and Connolly (1998) 使用包含碳酸钙的滑石与蛇纹石两种成分来模拟碳酸盐化蛇纹岩体系沿着不同地热梯度俯冲过程中脱水 and 脱碳情况,他们发现在低压下碳酸盐的存在形式是白云石,高压下为菱镁矿。沿着较冷的俯冲带,大部分水会在弧前及弧下深度脱除,但是碳却可以保留在俯冲板片中,随着板片一起俯冲到超过 200 km 的深部地幔;而对于热的俯冲带,水会在弧前深度被完全脱除,橄榄石的形成消耗含镁碳酸盐矿物。如图 2b 所示碳酸盐化超基性岩体系中镁质碳酸盐矿物会与辉石反应生成橄榄石并产生二氧化碳,此反应发生的温压条件受流体中二氧化碳活度影响,过高的二氧化碳活度会抑制反应的发生。

1.2 俯冲板片流体溶解脱碳作用

1.2.1 流体溶解脱碳机制及其存在证据

岩石学和地球化学的研究表明碳酸盐矿物可以在俯冲过程中发生溶解 (Frezza *et al.*, 2012)。水在高温高压下依旧可以保持较大的介电常数,各类矿物 (如碳酸盐) 在这样的流体中容易电离,因而具有较高的溶解度 (Manning and

Frezzotti, 2020)。含碳矿物中的碳由于水岩相互作用,以分子、离子、络合物的形式溶解进入流体相,并伴随流体的释放而脱离板片的过程被称为溶解脱碳(Kelemen and Manning, 2015; Manning and Frezzotti, 2020)。俯冲带高压变质岩中流体包裹体具有固、液、气三相,其中固体子晶矿物主要为氯化物、水化硅酸盐矿物、碳酸盐矿物等,因此俯冲带高压-超高压流体的特征被概括为具有 C-O-H 组分的盐水溶液,并且其中会溶解一部分 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等含有造岩元素的离子(Manning, 2004; Frezzotti and Ferrando, 2015)。Frezzotti *et al.* (2011)、Frezzotti (2019)使用拉曼光谱对 Lago di Cignana 超高压变质地体深俯冲大洋变质沉积物中流体包裹体进行研究,发现含碳流体相主要为含碳矿物溶解产生的碳酸根离子和碳酸氢根离子,没有明显的 CO_2 分子,流体包裹体中子晶矿物为水化碳酸盐矿物和金刚石。Ferrando *et al.* (2017)对 Brossasco-Isasca 地体的不纯大理岩的研究表明白云石、透辉石、镁橄榄石环带中尖锐并且凹形的接触边界是由于碳酸盐矿物和硅酸盐矿物溶解造成的,并以此将白云石变质过程分为四期,其中两期为溶解过程,白云石环带成分研究表明在溶解阶段的白云石具有相对低 CaCO_3 和高 MgCO_3 特征。Ague and Nicolescu (2014)对高压不纯大理岩的研究认为流体会溶解碳酸盐矿物并引起硅酸盐的沉淀,溶解脱碳效率可以高达 22% ~ 35%。

1.2.2 高温高压实验确定碳酸盐矿物的溶解度

实验是研究碳酸盐矿物溶解度最直接的方法。早期由于实验方法的限制,人们主要聚焦于常压下方解石或白云石的溶解过程,前人通过滴定法研究了常压高温下碳酸钙在不同体系中的溶解度以及溶解过程中 pH 和含碳流体相的变化(Garrels *et al.*, 1961; Reardon and Langmuir, 1974)。Fein and Walther (1987)利用水热高压釜在 0.3 GPa 下测量了方解石在纯水中的溶解度,发现在 0.1 ~ 0.2 GPa 下碳酸钙的溶解度随着温度的升高而降低,但是当压力为 0.3 GPa 时,碳酸钙的溶解度在温度从 550℃ 升高到 600℃ 的过程中显著升高。Caciagli and Manning (2003)利用活塞圆筒研究了在 1.6 GPa、800℃ 以内方解石在纯水中的溶解度,发现随着压力的增加,方解石在水中的溶解度升高。Facq *et al.* (2014)利用金刚石压腔结合拉曼光谱研究了 CaCO_3 在压力小于 6 GPa 范围内的溶解行为,并使用深部水模型(DEW model)计算了 CaCO_3 的溶解度。如图 3 所示,应用相似方法的计算结果表明方解石或文石在水中的溶解度会随压力升高而增加(Kelemen and Manning, 2015)。之后,Facq *et al.* (2016)对比研究了高温高压下文石在纯水以及 NaCl 水溶液中的溶解度,结果表明水中盐度的增加可以明显促进碳酸钙的溶解。最近,Farsang *et al.* (2021a, b)利用 DAC 结合同步辐射 XRF 以及 XANES 研究了 MnCO_3 和 ZnCO_3 在高温高压下的溶解过程,结果表明碳酸盐矿物的溶解度一般随着压力的升高而增大,不同碳酸盐矿物之间差别明显。但是由于 X 射线激发 k-edge 信号的强弱与原子质量相关,因此,这个研究中同步辐射 XRF 只

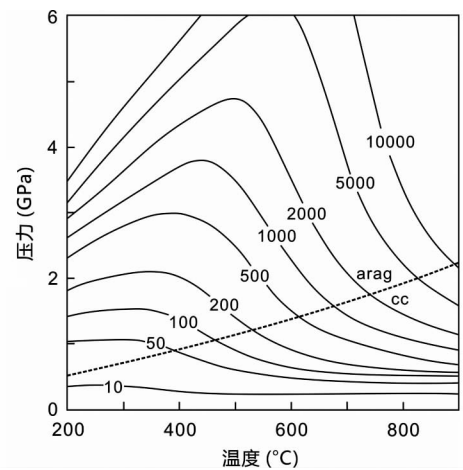


图3 由 DEW 模型计算得到的碳酸钙在俯冲带流体中的溶解度等值线(据 Kelemen and Manning, 2015 修改)其中 arag 为文石(aragonite),cc 为方解石(calcite),图中等值线数值的单位为 mg/kg(即 1×10^{-6})

Fig. 3 The solubility contour of CaCO_3 in the aqueous fluids from the subduction zones based on thermodynamic calculation by the DEW model (modified after Kelemen and Manning, 2015)

能实现大原子序数元素的浓度的测定,例如 Mn、Zn 等,而对于 MgCO_3 和 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 等金属元素原子序数较小的碳酸盐矿物则采用目视体积法测定,该方法存在巨大的误差,甚至低于目视溶解度的检测限(Farsang *et al.*, 2021b)。菱铁矿含有变价元素 Fe,因此碳酸铁的溶解过程伴随化合价的变化,菱铁矿与水反应时,低压高温条件下(300℃)能生成大量含有还原性碳的有机物(McCollom, 2003)。Marocchi *et al.* (2011)利用金刚石压腔原位拉曼分析方法研究了菱铁矿在水中 400℃ 与 720 ~ 1150 MPa 条件下的溶解行为,并发现了甲醛(HCOH)、甲酸(HCOOH)等低分子有机物质的形成。以上的实验模拟研究重点关注了碳酸盐矿物在纯水体体系下的溶解,但是实际俯冲带的流体中会有硅酸盐矿物溶解产生的流体组分以及各种盐类,目前有实验表明氯化物可以提高碳酸盐矿物的溶解度(Farsang *et al.*, 2021a),同时 MgSiC^+ 这种包含 Si 与 C 络合物的出现也能够极大地提高碳酸盐矿物的溶解度(Tumiati *et al.*, 2017; Tiraboschi *et al.*, 2018)。

1.2.3 俯冲板片流体溶解脱碳的计算限定

流体溶解脱碳计算的开端是水流体 HKF 状态方程的建立(Helgeson, 1969; Helgeson and Kirkham, 1974a, b, 1976)。DEW model 通过拓展 HKF 状态方程(Sverjensky, 2014a),给出离子、有机物、络合物以及各种分子在高温高压下的热力学参数,并计算包含这些流体相的化学反应在高温高压下的自由能变与平衡常数,是目前解决高温高压水岩相互作用问题最好的方案。近年来,经过一系列实验的标定,DEW model 的温度和压力适用范围分别可达 1000℃ 和 6 GPa

(Sverjensky *et al.*, 2014a, b; Huang and Sverjensky, 2019; Sverjensky, 2019)。Pan *et al.* (2013)使用第一性原理分子动力学方法限定了不同成分碳酸盐电离成为碳酸根与金属阳离子反应的平衡常数,但是由于碳酸盐水解过程中含碳相的复杂性,此结果不能直接作为溶解度的参考。

目前以碳酸盐矿物溶解度为基础计算俯冲带流体溶解脱碳通量的研究有以下三种:(1)以低压(小于1GPa)实验结果外延作为高温高压下的溶解度(Caciagli and Manning, 2003)。然而,Gorce *et al.* (2019)的计算结果表明以此方法计算的溶解脱碳通量远小于变质反应脱碳通量,因此他们将溶解脱碳的结果忽略;(2)以原位体积法测算白云石与菱铁矿的溶解度,进行温压外推后与全球俯冲带水通量模型耦合计算俯冲带溶解脱碳通量为27Mt C/yr(Farsang *et al.*, 2021b);(3)以DEW model为基础计算碳酸钙的溶解度,如图3所示,以蛇纹石全部脱水释放的水量结合相对应温压下的碳酸钙溶解度,计算全球俯冲带溶解脱碳通量为37Mt C/yr(Kelemen and Manning, 2015)。Farsang *et al.* (2021b)与Kelemen and Manning(2015)结果的差距主要来自于不同研究使用脱水通量以及碳酸盐矿物的种类、含量与溶解度不同。

1.3 俯冲板片熔融脱碳作用

1.3.1 成分对熔融温度的影响

碳酸盐矿物的熔融实验表明碳酸盐端元组分的熔点一般随着阳离子的不同而变化,特别是碳酸盐固溶体的共晶点具有最低的熔融温度可能控制了复杂体系的固相线(Shatskiy *et al.*, 2016)。同等压力下,碳酸钠与碳酸钾的熔点比碳酸钙低200℃,菱铁矿在压力小于3GPa时会首先随着温度升高发生分解生成氧化镁与二氧化碳。菱铁矿的熔融可以分为两个区域:在压力小于7GPa时,随着温度的升高,在800~1200℃温度范围内,菱铁矿首先经历分解反应生成磁铁矿+石墨+二氧化碳,在温度大于1200℃时三者形成熔体(Weidner, 1983; Tao *et al.*, 2013);在压力高于7GPa、温度大于1400℃时,碳酸铁首先经历熔融形成熔体,碳酸铁熔体中可能也存在歧化分解反应(Tao *et al.*, 2013)。

碳酸盐化硅酸岩熔融实验的全岩成分可分为三类:碳酸盐化橄榄岩、碳酸盐化榴辉岩、含碳沉积物,它们三者的SiO₂-MgO-CaO-Na₂O-K₂O含量差异较大,三种成分实验的固相线如图4所示,其中熔融温度最低的是含碳沉积物,其次为碳酸盐化榴辉岩、最高为碳酸盐化橄榄岩,这可以归结为实验起始物的主要成分对固相线的继承性(Shahar *et al.*, 2021; Shatskiy *et al.*, 2022)。对于挥发分来说,H₂O会明显降低熔点(Durand *et al.*, 2015),而全岩中CO₂含量的升高对熔点的影响有不同观点:升高熔点(Dasgupta and Hirschmann, 2006; Duncan and Dasgupta, 2014)与降低熔点(Hammouda and Keshav, 2015);全岩成分中Na、K含量升高,会使得亚固相线矿物组合中更容易出现碳酸钠和碳酸钾

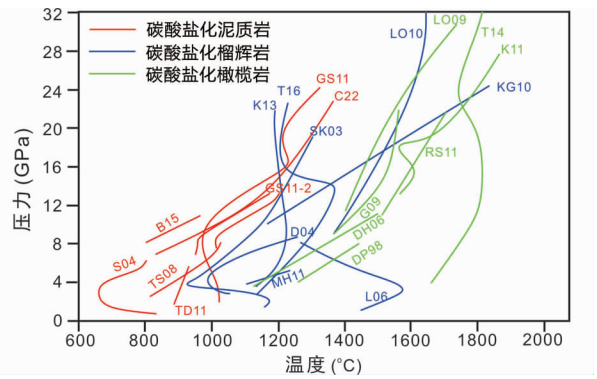


图4 碳酸盐化硅酸岩体系高温高压实验固相线

红色是泥质岩体系、蓝色是基性岩体系、绿色是超基性岩体系。泥质岩:B15 (Brey *et al.*, 2015), S04 (Schmidt *et al.*, 2004), TS08 (Thomsen and Schmidt, 2008), TD11 (Tsuno and Dasgupta, 2011), GS11 (Grassi and Schmidt, 2011b), GS11-2 (Grassi and Schmidt, 2011a), C22 (Chen *et al.*, 2022); 榴辉岩:K13 (Kiseeva *et al.*, 2013), T16 (Thomson *et al.*, 2016), D04 (Dasgupta *et al.*, 2004), MH11 (Martin and Hammouda, 2011), LO10 (Litasov and Ohtani, 2010), LO6 (Luth, 2006), KG10 (Keshav and Gudfinnsson, 2010); 橄榄岩:DP98 (Dalton and Presnall, 1998), DH06 (Dasgupta and Hirschmann, 2006), G09 (Ghosh *et al.*, 2009), RS11 (Rohrbach and Schmidt, 2011), K11 (Keshav *et al.*, 2011), LO09 (Litasov and Ohtani, 2009), T14 (Thomson *et al.*, 2014)

Fig. 4 The solidus of carbonated silicates in different composition systems

The red lines, the blue lines and the green lines are solidus of carbonated pelites, carbonated basalts or eclogites, carbonated peridotites, respectively

(Thomson *et al.*, 2016),这些离子半径大的阳离子碳酸盐矿物的固相线要低于二价碱金属碳酸盐矿物,因此Na、K的加入会明显降低碳酸盐化硅酸岩体系的固相线(Dasgupta and Hirschmann, 2007a; Litasov *et al.*, 2013),反之体系中CaO、MgO组分含量的增加会使得熔点高的碳酸盐矿物稳定导致固相线温度升高(Zhang *et al.*, 2012),但对于纯碳酸钙体系加入氧化钙会由于降低二氧化碳活度而使得固相线降低(Foustoukos and Mysen, 2015)。因此当多因素叠加影响时,尤其对于成分复杂的体系,固相线的偏移受控于影响最大的因素,比如富Ca的碳酸盐化榴辉岩在饱水条件下3GPa时的熔融温度会下降到900℃,说明在中等地温梯度俯冲带中富水的碳酸盐化榴辉岩就可以发生熔融(Poli, 2015)。

1.3.2 碳酸盐化硅酸岩体系的固相线回弯

碳酸盐化橄榄岩的固相线在相对低压条件下会发生明显弯曲,这被认为主要由以下两种原因导致:(1)碳酸岩熔体与硅酸岩熔体的不混溶造成固相线回弯,如图5a所示;(2)变质反应中的不变点与相边界形态造成固相线回弯,如图5b所示(Hammouda and Keshav, 2015)。而在高压下碳酸盐化泥质岩和玄武岩体系随着压力的升高,熔融温度升高,但是

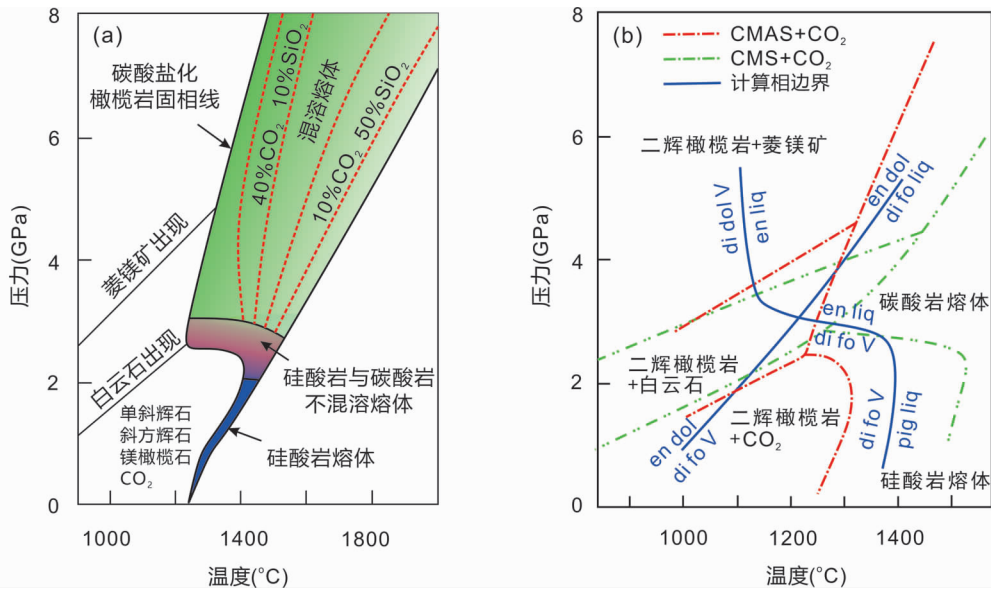


图5 低压下固相线回弯原因的示意图(据 Hammouda and Keshav, 2015 修改)

(a) 碳酸岩熔体与硅酸盐熔体不混溶;(b) 变质反应相边界与不变点. 其中 en 为顽火辉石 (enstatite)、di 为透辉石 (diopside)、dol 为白云石 (dolomite)、fo 为镁橄榄石 (forsterite)、liq 为熔体 (liquid)、pig 为易变辉石 (pigeonite)、V 为气体

Fig. 5 The reasons for ledge in carbonated silicate solidus (modified after Hammouda and Keshav, 2015)

(a) the immiscibility between carbonatitic melt and silicate melt; (b) reaction boundaries and finite point

也存在固相线回弯,一般出现的压力范围为 10 ~ 20GPa。固相线回弯会导致地幔绝热曲线与固相线相交,这表明在地幔中,当碳以正四价碳酸盐矿物的形式存在时,可能普遍存在碳酸盐矿物熔融的现象 (Dasgupta *et al.*, 2004; Hammouda and Keshav, 2015)。对于高压下固相线回弯产生的原因,不同的研究根据体系成分与亚固相线矿物特征给出不同的解释:例如在富 K 的泥质岩体系中,碳酸钾作为亚固相线矿物时固相线温度较低,K-Hollandite 的出现会导致碳酸盐矿物转变为碳酸钙,因此固相线向高温一侧弯曲导致熔融温度升高 (Grassi and Schmidt, 2011a, b);碳酸盐榴辉岩体系在 13GPa 附近,固相线温度在一个很小的压力范围之内减少大约 200℃,这是由于富钠辉石向贫钠辉石转变,导致亚固相线碳酸盐矿物变成低熔点碳酸钠造成的 (Thomson *et al.*, 2016)。亚固相线温压下富钠、富钾碳酸盐矿物的出现,会降低碳酸岩熔体产生的固相线,同时当不同成分碳酸盐矿物形成固溶体时,随着成分的改变会出现熔点比端元矿物的熔点都要低的共晶点。

1.3.3 碳酸岩熔体与硅酸盐熔体的不混溶

两种熔体不混溶现象可被描述为两种熔体相与一种混溶熔体相之间的转变反应,若二者混合过程的自由能变为负值,则混合可以自发进行即二者混溶;若二者混合后自由能增加则混溶不是自发过程,即在此温度压力下,两种熔体不混溶 (Berman and Brown, 1984; 侯通, 2017)。天然样品以及实验岩石学都可以证实碳酸岩与硅酸盐岩浆不混溶现象的存在。比如碱性岩磷灰石包裹具有明显不混溶特征的碳酸岩和硅酸盐熔体,代表原始熔体成分为富含二氧化碳的硅

酸盐混溶熔体,降温降压的过程中发生不混溶而互相分离 (Rankin and Le Bas, 1974; Kotková *et al.*, 2021)。俯冲带高压变质岩中的碳酸岩与硅酸盐熔体包裹体一般相互独立分布,具有不同的地球化学特征,也证明二者不混溶现象的存在 (Korsakov and Hermann, 2006; Gao *et al.*, 2014)。不混溶发生的动力学因素主要取决于纳米液滴的熟化过程速度和界面自由能的关系,高压可以提高碳酸岩岩浆与硅酸盐岩浆相互溶解的程度,高温可以增加离子的活动性,降低液体的表面张力,促进多相熔体混溶 (Zhang *et al.*, 2012)。体系中水含量的增加也可以明显减小不混溶发生的温压区间 (Shatskiy *et al.*, 2021)。因此更高的温度压力条件更有益于硅酸盐熔体与碳酸岩熔体混溶。前人的高温高压实验表明在 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$ 体系下不混溶出现在 ~2GPa,而更加复杂的碳酸盐榴辉岩体系中不混溶发生在 ~4GPa (Shatskiy *et al.*, 2019)。由于硅酸盐岩浆与碳酸岩岩浆不同的地球化学亲和性,不混溶现象可能会导致元素快速在两种熔体之间分配,有利于某些元素的富集与成矿。

1.4 俯冲板片底辟脱碳

俯冲板片中沉积物的密度一般比地幔楔橄榄岩的密度小 ~200kg/m³ (Jull and Kelemen, 2001),当沉积物俯冲到 75 ~ 250km 深度时,温度可以达到 700 ~ 900℃,厚度超过 100m 的沉积物层和地幔楔之间存在密度和粘度的差异 (Behn *et al.*, 2011),加之板片释放的流体交代上覆地幔楔可以使得橄榄岩的粘度大于石英的粘度,因此沉积物具有浮力上的不稳定性,在一定时间尺度上,俯冲板片上的沉积物会由于浮

力的作用底辟到上覆地幔楔中 (Hall and Kincaid, 2001; Behn *et al.*, 2011)。由于沉积物中的碳占据俯冲板片总碳量的 50%, 因此沉积物底辟作用会将至少俯冲总碳量的 42% 带入上覆地幔楔中, 因而底辟脱碳可能是一种有效的脱碳机制 (Kelemen and Manning, 2015)。

岛弧岩浆的地球化学特征通常被认为是来自于三端元 (板片释放的流体、沉积物熔体和亏损的地幔楔橄榄岩) 混合的产物 (Codillo *et al.*, 2018)。虽然沉积物的熔点很低, 但是在冷俯冲带中沉积物仍然不能熔融, 因此含碳沉积物通过底辟作用直接上涌可以作为部分岛弧岩浆成因的一种解释 (Marschall and Schumacher, 2012)。特别地, 使用含碳沉积物与橄榄岩混合来模拟底辟沉积物与地幔楔相互作用的高温高压实验结果表明, 这种情况下部分熔融产生的熔体具有高 Mg、高 K 特征, 能够很好解释高 Mg 玻安岩的成因 (Zhan and Zhang, 2022), 而 Mallik *et al.* (2015) 通过高压实验发现, 沉积物产生的流纹质熔体交代橄榄岩可以产生岛弧钾玄岩。

高压变质岩表明岩石可以从超过 100km 的深度以混杂岩的形式折返, 通常认为混杂岩是破碎的板片物质与水化地幔楔混合的产物, 因此高压混杂岩可能是底辟作用的岩石学证据 (Bayet *et al.*, 2018)。关于俯冲带数值模拟的研究表明, 板片物质可以通过俯冲隧道流在低粘度介质的承载下于地幔楔与板片的界面处折返, 以“冷柱”的形式直接底辟进入地幔楔 (Gerya *et al.*, 2002) 或因为密度差异自折返 (Wang *et al.*, 2019)。

碳酸钙的固相线温度在大于 200km 深度时可以达到 1400℃, 因此地幔楔的温度不足以使得底辟沉积物中的碳酸盐矿物直接熔融, 但是考虑到沉积物中的水分以及其它成分的加入, 因此部分沉积物在进入软流圈地幔楔以后很有可能发生熔融, 产生含碳熔体交代周围的地幔楔橄榄岩或者上涌作为岛弧岩浆的一部分, 使得板上仅保留 ~10Mt C/yr 俯冲进入地幔深部, 而超过 ~21.4Mt C/yr 将会被保存在地幔楔中 (Chen *et al.*, 2021)。在较高的地温梯度下, 板片俯冲超过弧下深度后, 沉积碳酸钙会转变为无定型相, 固体中共价键的键长变大, 导致碳酸钙的密度变小, 相较于碳酸盐矿物晶体更容易发生底辟, 同时无定型相碳酸钙的结构会在底辟上涌温压改变的过程中保持稳定, 加之无定型碳酸钙能明显降低固相线, 因此碳酸钙的底辟和熔融程度可能会比现在的估计值更高 (Hou *et al.*, 2019)。

1.5 俯冲板片氧化还原脱碳

碳元素具有多种价态并对应着多种赋存形式, 这主要受控于体系的氧逸度。俯冲的大洋岩石圈含有大量变价元素, 变价元素在不同矿物之间的转变将会改变体系氧元素的化学势, 进而控制了俯冲板片的氧逸度与碳的氧化还原属性 (Hazen and Schiffries, 2013; Tumiaty and Malaspina, 2019)。碳在 +4 价时大多数会以固体碳酸盐矿物的形式存在, 在 0

价时部分碳元素会以石墨固体的形式存在, 碳在 -4 价时主要以活跃的甲烷形式存在, 另外不同价态的碳元素还可以存在于流体中, 碳的赋存形态从固体变化到流体使其具有更强的迁移能力, 因此氧逸度是控制脱碳作用和效率的一个重要因素。由于俯冲板片中发生的氧化还原反应造成固体矿物中的碳被释放到流体中的现象可被称为氧化还原脱碳 (陶仁彪等, 2015)。

岩石学观察显示西南天山高压榴辉岩中的含铁碳酸盐矿物可以被还原成石墨或甲烷等还原性物质, 高压实验研究也表明含铁碳酸盐在高温高压下会发生自身的歧化反应生成石墨、磁铁矿, 在有水存在的条件下进一步可以产生甲烷等烃类 (Tao *et al.*, 2018a); 石墨与水原位金刚石压腔实验表明, 在合适的氧逸度下, 石墨可以在低于 300℃ 的条件下被还原成为甲烷 (Peña-Alvarez *et al.*, 2021), 以上研究都说明烃类流体产生于低氧逸度的环境 (Tao *et al.*, 2020)。Tao *et al.* (2018a) 限定了西南天山超高压变质岩氧逸度从 FMQ-1.9 下降到 FMQ-2.5 的过程, 该过程也得到了该区域硫化物矿物组合的记录证实 (Li *et al.*, 2016)。石墨的碳是 0 价, 碳酸盐矿物的碳是 +4 价, 俯冲带中控制白云石和单质碳之间转变的反应是 $DQDG (Dol + Qtz = Dio + Gph)$ 或 $DCDD (Dol + Coe = Dio + Dia)$, 这个反应的氧逸度基本与 FMQ 一致 (Luth, 1993)。我们可以通过 DEW 模型建立有机物和络合物在高温高压下的状态方程, 在 COH 体系中, 由于温度、压力、氧逸度的共同影响, 含碳有机物可以在高温高压下稳定存在。比如在 5GPa、600℃ 的条件下, 当氧逸度为 FMQ 时, 流体中的碳组分主要为含 +4 价碳的二氧化碳及碳酸根等离子, 随着氧逸度降低到 FMQ-2 时就可以出现乙酸根离子, 当氧逸度下降到 FMQ-3 左右时, 开始变成以甲烷等还原性分子为主的流体 (Sverjensky *et al.*, 2014b; Huang *et al.*, 2017), 因此由于板片俯冲深度的增加, 俯冲岩石体系氧逸度的降低会使得碳酸盐矿物被还原成石墨, 同时碳酸盐矿物和石墨会在低氧逸度下被溶解, 产生低化合价含碳流体相, 例如在俯冲带超高压变质岩中发现的大量烃类流体包裹体 (Brovarone *et al.*, 2017; Tao *et al.*, 2018a), 这些碳被还原并伴随流体脱离俯冲板片形成氧化还原脱碳。还原态含碳相也会由于氧逸度升高被氧化成为石墨, 流体中的碳又被重新固定下来 (Duncan and Dasgupta, 2017)。

如图 6a 所示, 未经干扰的上地幔氧逸度会从 50km 处的 FMQ-1 下降到 250km 处的 FMQ-3.5 (Frost and McCammon, 2008; Rohrbach and Schmidt, 2011; Stagno *et al.*, 2013)。在大洋岩石圈从洋中脊产生到俯冲带消减的过程中, 板片在被海水蚀变的同时发生氧化, 由于扩张速度的差异, 不同构造体系的俯冲板片通常具有不均一的起始氧逸度 (Evans *et al.*, 2017)。俯冲带中不同岩性的氧逸度变化很大, 如图 6b 所示, 比如锰铁燧石岩的氧逸度可以高达 FMQ + 12, 变质沉积物的氧逸度一般大于 FMQ, 而变质超基性岩的氧逸度会从 FMQ + 2 变化到 FMQ-6 (Cannaò and Malaspina, 2018); 此外,

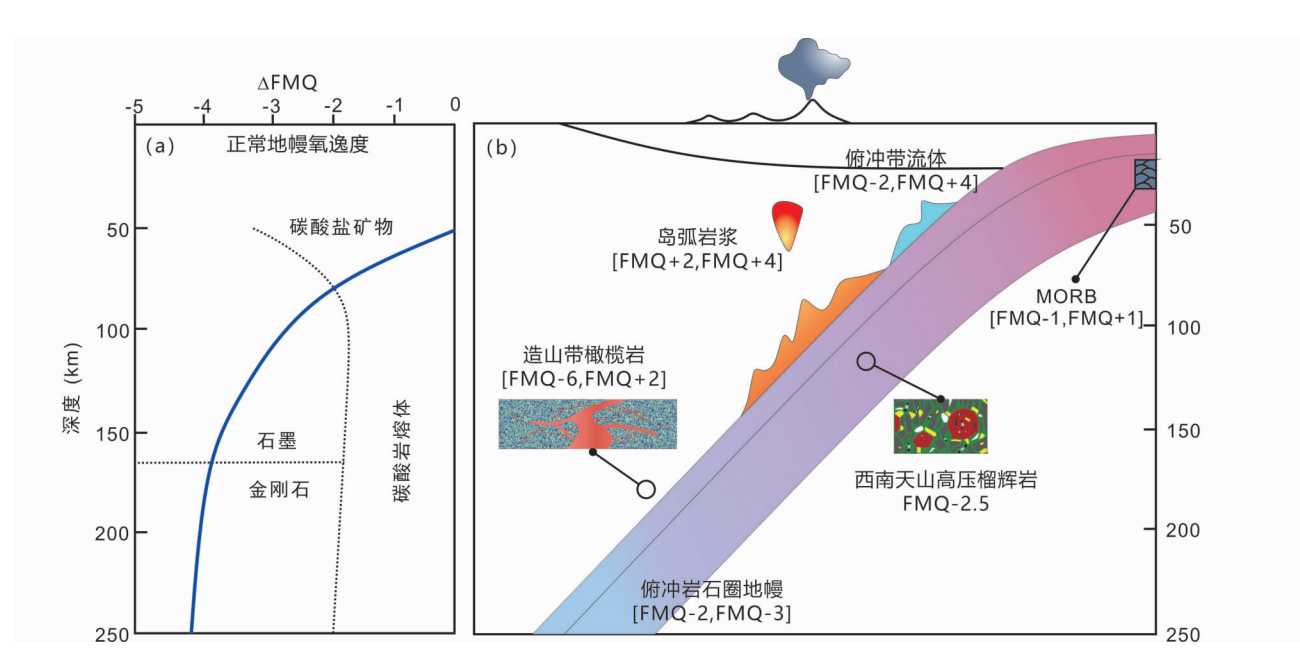


图6 俯冲带氧逸度模式图(据 Rohrbach and Schmidt, 2011; Stagno *et al.*, 2013; Cannaò and Malaspina, 2018; Tao *et al.*, 2020 修改)

(a) 正常地幔硅酸盐体系氧逸度及含碳相演化趋势,其中蓝色实线表示未经干扰的正常地幔氧逸度随深度变化曲线,黑色虚线代表地幔橄榄岩中碳酸盐被还原石墨/金刚石的氧逸度曲线;(b) 俯冲带氧逸度变化,俯冲带不同岩石体系具有不同的氧逸度,伴随着俯冲深度增加,俯冲板片氧逸度逐步降低

Fig. 6 The model of oxygen fugacity in the subduction zones and the mantel (modified after Rohrbach and Schmidt, 2011; Stagno *et al.*, 2013; Cannaò and Malaspina, 2018; Tao *et al.*, 2020)

(a) the blue line represented the potential mantle oxygen fugacity. The black dashed line represented the reaction between carbonate and diamond or graphite; (b) the oxygen fugacity of different parts in subduction zones. The oxygen fugacity decreased with the increasing subducting depth

俯冲板片释放的氧化性物质导致岛弧岩浆源区的氧逸度大于 FMQ + 2。西南天山变质基性岩的研究表明,氧逸度可以从浅部的 FMQ + 1 下降到 100km 深部的 FMQ-2,如图 6b 所示,俯冲板片的氧逸度随着深度的增加呈现下降的趋势(Tao *et al.*, 2020)。俯冲板片释放流体的氧化还原属性一直存在争议,板片基性岩和蛇纹岩可能释放氧化性的流体(Debret and Sverjensky, 2017; Gerrits *et al.*, 2019),也可能释放还原性流体(Tao *et al.*, 2018a; Piccoli *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2020a),这两种不同的观点均有来自岩石学、地球化学与热力学计算的证据。

2 俯冲板片脱碳通量估算

目前不同研究给出的俯冲板片脱碳通量差别极大,以下总结了前人通过不同研究手段限定的俯冲板片脱碳通量以及存在的问题,并提出了对俯冲带碳循环研究的展望。

2.1 俯冲板片脱碳通量与脱碳效率

大洋板片由于海底蚀变而携带碳和水进入俯冲带,在板片俯冲的过程中,碳会以分子或离子的形式进入流体相并与板片分离,释放的碳会进入地幔楔中,再由弧火山释放返回

地表,残余在板片上的碳则被俯冲到深部地幔。为了定量探讨地球表层与深部碳储库的交换能力,板片俯冲过程中的脱碳效率(俯冲过程脱除碳量/起始俯冲碳量)一直是大家研究的热点,对于脱碳效率前人提出很多计算方法,目前俯冲带脱碳效率估算存在很大的不确定性(表 1)。

俯冲带碳循环包括输入、板片释放和进入深部地幔三个环节,俯冲板片释放的碳会向地幔楔运移,最终通过岛弧释放;但是也有碳在迁移时被固定在地幔楔中,随着地幔楔角流进入深部地幔或者由于特殊的物理条件停滞在地幔顶部;而板片上剩余的碳会俯冲进入深部地幔,所以要对板片脱碳总量进行计算后,才能通过与岛弧火山释放碳量对比得到地幔楔固定碳的总量(Kelemen and Manning, 2015)。因此考虑到地幔楔的固碳作用,弧火山的脱气量不能完全代表板片脱碳总量,这是目前应用弧火山释放碳量作为俯冲板片脱碳量的研究所忽略的。

2.2 俯冲板片脱碳通量计算存在的问题

2.2.1 热力学计算数据库和方法的不足

虽然目前有很多研究限定了俯冲带脱碳通量或者脱碳强度,但是在俯冲带的五种脱碳机制中,还有许多亟待解决的问题。

表 1 不同计算方法获得的俯冲板片脱碳通量以及脱碳效率

Table 1 The carbon-releasing flux and efficiency in subduction slabs based on the various calculated methods

方法分类	计算过程概括	研究区域	脱碳通量 (Mt C/yr)	脱碳效率(%)
俯冲板片含碳量、岛弧火山释放碳量	输入:平均俯冲板片模型;释放:全球弧火山脱碳通量的观测数据(Dasgupta and Hirschmann, 2010)	全球	18 ~ 37	40 ~ 70
	输入:全球各俯冲带分别计算含碳量;释放:全球弧火山脱碳总量(Plank and Manning, 2019)	全球	21 ~ 24	21 ~ 35
	输入:大洋钻探岩石计算俯冲板片总含碳量;释放:弧火山 SO ₂ 浓度计算岛弧火山释放二氧化碳量(Li <i>et al.</i> , 2020b)	Antilles	0.15	100
俯冲板片含碳量、俯冲带各脱碳方式脱碳总量	输入:全球俯冲板片分别统计;释放:开放体系变质反应脱碳、溶解脱碳、底辟脱碳、熔融脱碳结合计算脱碳通量(Kelemen and Manning, 2015)	全球	14 ~ 66	20 ~ 100
CO ₂ 浓度模拟	CO ₂ 与 Ba 以相同强度从地幔向地表释放,俯冲带以不同 CO ₂ 与 Ba 回收效率回收,模拟达到现今地表 CO ₂ /Ba 的比值(Hirschmann, 2018)	全球	—	25 ~ 60
岛弧同位素异常来自板片脱流体的贡献	岛弧岩浆 ²³⁸ U 异常富集所需要的沉积物的量计算出板片释放含碳沉积物的通量(Avanzinelli <i>et al.</i> , 2018)	Vesuvius	0.15 ~ 0.8	—
	岛弧地区深源热泉以及岩浆的 ¹³ C 以及 ³ He 同位素异常所需俯冲板片释放流体量(Barry <i>et al.</i> , 2019)	Costa Rica	0.44	33.6
俯冲带高压变质岩石反演	高压变质岩石全岩成分与含 CO ₂ 流体在 310℃、1GPa 进行平衡计算,获得进变质初期岩石的含碳量,再与现在含碳量差值得到脱碳程度,结合全球平均板片模型计算全球俯冲带脱碳通量(Stewart and Ague, 2020)	全球	24	65

对于溶解脱碳,其计算关注的是包含水岩相互作用的热力学问题,计算过程中使用数目有限的流体相。这些含碳相有的来自于原位实验的观测,有的来自于低压状态方程的拓展,而任何不同含碳相的加入或者减少都会对溶解度产生影响,所以高温高压下含碳矿物溶解过程中流体相的原位探测对于完善热力学数据库至关重要。对于底辟脱碳,其属于物理或者机械形式的脱碳,需要动力学模型来限定,沉积物是否底辟取决于密度和粘度,因此完善高温高压下物质的物理性质,动力学模拟的过程中尽可能真实的考虑物质属性,能够使得底辟脱碳的限定更加准确。熔融作用可以使用热力学计算限定特定温度压力条件下熔体相的体积以及成分,比如目前已经被广为使用的 Holland and Powell 以及 White 熔体模型(Holland and Powell, 2001; White *et al.*, 2001),但是由于它们都没有包含碳或二氧化碳,因此目前不能通过热力学计算来限定俯冲带条件下的熔融脱碳,虽然有研究者通过拟合熔体中二氧化碳的溶解度来计算熔融脱碳通量,但是目前该模型适用范围有限(Ghiorso and Gualda, 2015)。因此建立含碳熔体热力学模型至关重要,但是含二氧化碳的硅酸岩熔体热力学模型建立有以下三个困难:(1)一定温压下,碳酸岩熔体与硅酸岩熔体的物理性质不同,会产生不混溶现象,同时不混溶发生的温压条件随着全岩成分而改变,因此含二氧化碳的硅酸岩熔体不能简单作为一个熔体相来考虑;(2)相平衡模拟计算的结果是拟合高温高压实验得到的相边界,但是目前关于含碳硅酸岩熔融实验的固相线温压结果差别

很大,大多数实验在探讨复杂体系中多种成分变化的影响,因此很难从这些复杂的数据中拟合出合适的结果;(3)亚固相线矿物组合以及超过固相线之后产生熔体的成分都对热力学计算有控制作用,虽然目前可以很好的对矿物成分进行测量,但是由于熔体是在高温高压下产生的,淬火之后的产物从原本已经均一的熔体变成硅酸岩与碳酸岩分离的淬火结构,因此很难对高温高压下产生熔体的成分进行准确描述(Dasgupta and Hirschmann, 2007b)。加之体系成分越复杂,描述熔体状态方程的马居尔参数快速增长(Berman and Brown, 1984),因此含碳硅酸岩熔体热力学模型的建立充满挑战。

2.2.2 俯冲板片脱碳模型与体系开放程度

热力学相平衡计算注重解决的是封闭体系在热力学稳态下的问题,但是板片俯冲是一个动态的地质过程,流体会从它们产生的地方按照一定方向运动,因此板片释放流体与水岩相互作用就是一个假设的俯冲板片与可运动组分之间的分离与混合的过程,目前的研究都考虑为达到热力学平衡(Connolly and Kerrick, 2002)。封闭体系热力学计算得到的俯冲带脱碳通量无法解释大多数岛弧脱气的观测值(Kerrick and Connolly, 2001b),因此模拟板片脱碳或者脱流体的计算要引入开放体系的概念(Gorman *et al.*, 2006),这里的开放体系是包含分馏与渗透两个过程,分馏是当前网格产生的流体要从体系中扣除,渗透是其它网格分馏的流体成分加入当前网格的热力学平衡。只包含分馏的脱碳模型得到的碳通

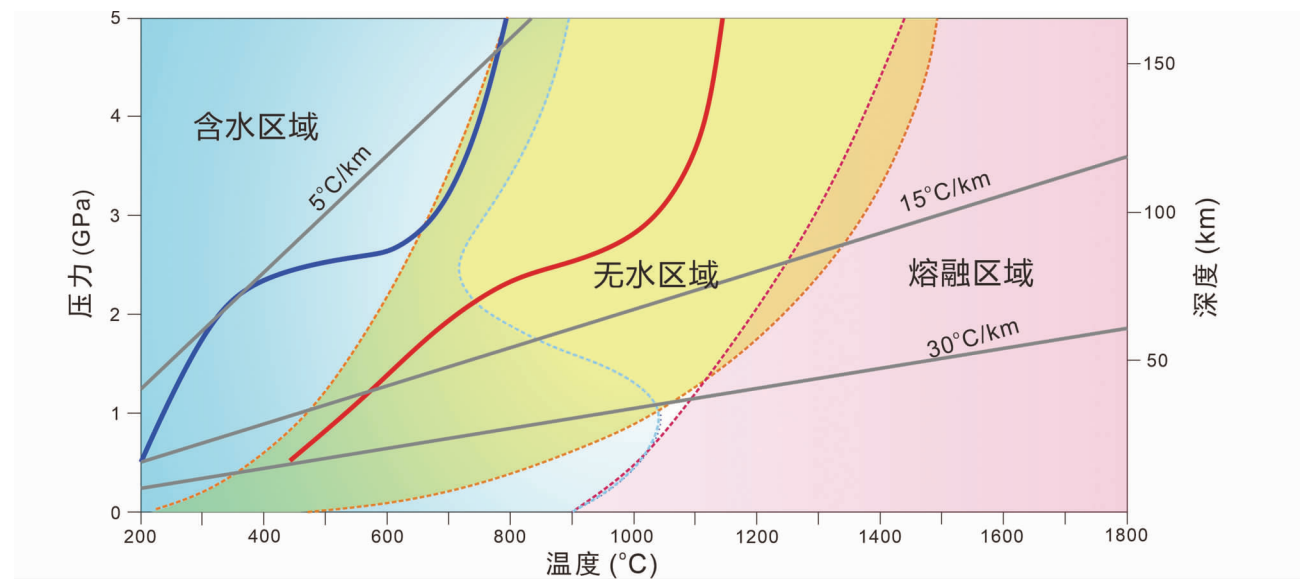


图7 基性岩体系流体溶解脱碳、变质反应脱碳、熔融脱碳的温压范围

蓝色区域是含水区域,此时的脱碳机制以流体溶解脱碳为主,黄色区域是变质反应脱碳区域,红色区域是熔融脱碳区域,不同脱碳机制存在温度与压力上的重叠. 蓝色实线是冷的地温梯度,红色实线是热的地温梯度,地温梯度来自 Syracuse *et al.* (2010);含水区域(蓝色区域)温压范围来自 Schmidt and Poli (2014);变质反应脱碳边界(黄色区域)来自本文图 2a;熔融区域(红色区域)固相线来自 Yaxley and Brey (2004)

Fig. 7 The P - T conditions of carbonate dissolution (in blue area), decarbonation (in yellow area), and carbonate melting (in red area) (after Syracuse *et al.*, 2010; Schmidt and Poli, 2014; Yaxley and Brey, 2004)

量要远小于包含渗透与分馏两个过程的碳通量(Gorman *et al.*, 2006)。流体的渗透程度是反应板片与流体相对运动速率的指标,流体运动越快,则参与相邻网格热力学平衡的流体就越少。同时,流体渗透程度对于碳通量的影响很大,因为富水流体的加入可以显著降低变质脱碳反应发生的温度(Stewart *et al.*, 2019),提高板片变质反应脱碳通量(Gorce *et al.*, 2019)。对于板片中流体如何运移,Gorman *et al.* (2006)在计算的过程中将产生的流体全部渗透,同时只固定了流体沿着重力反方向运动,得到沿特定方向渗透的开放体系变质反应脱碳的结果。Tian *et al.* (2019a, b)使用有限差分方法结合板片渗透率给出流体迁移量,同时讨论了不同流体迁移方向对脱碳通量的影响。但是流体的特殊运动轨迹以及在不同板片层次之间的停滞等已在俯冲带变质岩中观察到的现象,目前无法在模型尺度上说明,因此对于板片上流体的渗透程度以及迁移方向等还是亟待解决的科学问题。另外,在俯冲的不同阶段,由于板片俯冲角度以及俯冲速率的改变,同一个俯冲带随着时间的推移脱碳效率不同,俯冲板片回弯过程可以显著提高板片脱碳效率(Gonzalez and Gorczyk, 2017)。虽然动力学模型可以模拟俯冲带演化所有阶段,但是含碳流体物理性质与动力学模型的耦合,是俯冲带脱碳计算需要考虑的问题(Li, 2022)。

2.2.3 不同脱碳机制是否耦合

俯冲带有五种脱碳机制,分别为变质反应脱碳、流体溶解脱碳、熔融脱碳、底辟脱碳、氧化还原脱碳。每个脱碳机制

都有一定的温压乃至氧逸度分布范围,但是目前对底辟脱碳和氧化还原脱碳研究还不是很深入。如图7所示,我们总结了基性岩体系前三种脱碳机制的温压分布范围,其中溶解脱碳是含水区域的主要脱碳机制(图7蓝色区域),变质反应脱碳主要出现在贫水区域(图7黄色区域),熔融脱碳要超过固相线(图7红色区域)。对于现代板块构造体系下俯冲带的地温梯度而言,溶解脱碳应为冷俯冲带的主要脱碳机制,而变质反应脱碳为热俯冲带的主要脱碳机制。但是,不同脱碳机制的温压范围会出现重叠,泥质岩体系不同脱碳机制的温压重叠范围更大。目前所有对于脱碳机制的计算都是相互割裂的状态,即分别考虑各自的贡献,最后将通量相加作为俯冲板片总脱碳通量。在前文中已经讨论过流体中 CO_2 的活度对于变质脱碳反应发生的温度有明显影响,高的 CO_2 活度会使得反应发生的温度提高,而流体中的多种离子浓度的升高可以提高碳酸盐的溶解度(Tumati *et al.*, 2017),同时熔体对于不同含碳相(甲烷、二氧化碳)的溶解度不同,即表明各脱碳机制之间是相互影响的,如果考虑所有体系均达到热力学平衡,那么相同元素在不同相中的化学势应该相等。因此不同脱碳机制之间的耦合性和计算顺序是值得关注的问题。

2.3 俯冲带深部碳循环研究展望

2.3.1 岛弧岩浆脱碳作用限定俯冲板片脱碳通量

岛弧脱气主要来自于岛弧岩浆岩体(Allard, 1997)。测

量火山脱气通量应用最多的方法是使用 COSPEC 测量岛弧附近大气中 SO_2 以及 NO_2 的浓度与体积随着时间的变化,当估计出一种元素或者同位素的通量时,就可以通过浓度比值的方法求出其它元素或者同位素的通量,目前已经相互论证了岛弧岩浆中 SO_2 、 CO_2 、 ^{13}C 、 He 、 ^3He 、 N_2 、 Ar 等气体的通量 (Pérez *et al.*, 2008)。但是此方法的问题是,岩浆中的碳元素等挥发性元素并没有在脱气过程中被完全释放,部分碳元素会保留在岩浆岩中,并最终通过岩浆岩的风化作用进入表层元素循环,加之地幔楔在碳循环中行为的不确定性,此方法一般会低估俯冲带脱碳通量。另一方面,稳定同位素在与碳循环有关的示踪方面有广泛的应用,得益于其特殊的地球化学性质,例如:含 Mg 碳酸盐在流体中的弱活动性 (Li *et al.*, 2017)、Zn 元素在流体中有较强活动性 (Liu *et al.*, 2016)、Ca 同位素不随部分熔融作用、熔体-橄榄岩相互作用发生分异 (Chen *et al.*, 2019) 等,近年来,金属稳定同位素在示踪深部碳循环过程中发挥了重要作用 (Li *et al.*, 2017)。根据岛弧岩浆的三端元混合模型:俯冲板片 (L)、沉积物 (S)、地幔楔 (M),使用端元中同位素比值可以计算各端元对岛弧岩浆的贡献,这些非传统稳定同位素也能够直接用于熔、流体包裹体,进而对俯冲带碳循环进行限定。

$$(^1\text{E}/^2\text{E})_0 = \text{M} \times (^1\text{E}/^2\text{E})_{\text{M}} + \text{L} \times (^1\text{E}/^2\text{E})_{\text{L}} + \text{S} \times (^1\text{E}/^2\text{E})_{\text{S}}$$

$$\text{M} + \text{S} + \text{L} = 100\%$$

其中 ^1E 、 ^2E 为两种元素或者同位素的浓度, M、S、L 为不同部分贡献的百分比, O 为岛弧观测值。

2.3.2 借助遥感与地球物理新技术研究俯冲带碳循环

遥感技术已在地表碳循环领域有非常成功的应用,目前使用多种遥感方法,包括:地基激光雷达、机载激光雷达、星载高光谱影像,结合多尺度(叶片、冠层、生态系统)碳水耦合过程机理,已建立针对某一区域生态系统的的海表碳循环模型,量化生态系统内碳水含量的时空变化 (穆西哈等, 2021)。遥感方法在岛弧观测上也有较多的使用,由于 SO_2 独特的吸收光谱,因此通过地基、机载 COSPEC 方法测量岛弧火山岩浆中硫的释放通量间接应用于估算岛弧火山脱碳通量的方法已被广泛使用 (Allard *et al.*, 1994; Oppenheimer *et al.*, 1998)。之后也有应用车载 DOAS 的方法对火山释放 SO_2 通量进行建模的研究 (Pérez *et al.*, 2008)。对于暴露于地表的岩石圈、水圈、大气圈,可以充分考虑不同碳浓度、含碳相在多光谱、高光谱遥感中的体现,使用机载遥感数据结合机器学习方法获得碳浓度高空间分辨率的分布,进而耦合碳的赋存机理,量化时间尺度上的碳循环过程。而对于地球深部碳循环过程,可以使用地球物理的方法进行反演,目前针对碳酸盐地质体以及含碳流体的地球物理探测已在石油工业以及二氧化碳捕提储集等方面有广泛的应用,但是这些研究目标层位的最大深度一般小于 10km (何治亮等, 2021)。Cai *et al.* (2018) 利用宽频洋底地震数据,反演俯冲板片不同类型蛇纹石的分布以及含量,估算了进入马里亚纳俯冲带的水通量,克服了前人模型中由于初始板片水含量不

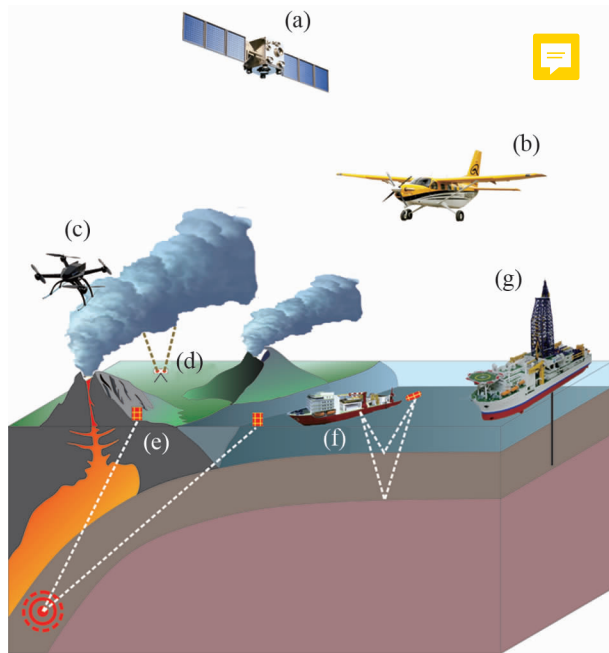


图8 俯冲带碳循环综合研究数据的采集方法

(a) 星载多光谱遥感大范围气体成分与分布监测; (b) 机载高光谱遥感高分辨率火山脱气以及火山灰分布、运移监测; (c) 无人机火山气体取样与浓度分布测量; (d) COSPEC 与 mini-DOS 火山气体典型成分与浓度监测; (e) 俯冲带天然地震监测与俯冲带深部板片结构反演; (f) 人工地震剖面对大洋板片层次反演; (g) 岛弧区域针对沉积物与板片的大洋钻探

Fig. 8 Data collection methods for comprehensive study of carbon cycle in subduction zone

(a) spaceborne multispectral remote sensing for volcano gas composition and distribution; (b) airborne hyperspectral remote sensing for volcano gas composition, distribution and migration; (c) unmanned aerial vehicle gas sampling and distribution measurements; (d) COSPEC and mini-DOS detection for volcano gas composition and concentration; (e) natural seismic monitoring in subduction zone and inversion of deep plate structure; (f) hierarchical inversion of oceanic plate layer structure by artificial seismic profile; (g) ocean drilling for sediments and crust

同所带来的巨大误差,同时由于采用天然地震激发的地震波数据,研究深度可达 60km。由于含碳流体以及碳酸盐矿物的独特地球物理特征,应用俯冲带尺度的地球物理资料反演俯冲带碳通量也应该作为俯冲带深部碳循环研究关注点。图 8 总结了本文提及的所有探测方法,综合遥感、地球物理、地球化学、岩石学的研究方法可以让我们更加有效的认识深部碳循环过程和计算碳通量。

2.3.3 深时深部碳循环与环境效应

地球生态系统的稳定性被温室气体浓度深刻影响,往往在温室地球期间大气中碳浓度高,而在“雪球”地球期间碳含量低,因此了解地球外部圈层(海洋、大气、生物圈、表层土壤、大洋沉积物等支撑生命活动的部分)中碳的浓度及其控制因素随着时间的演变至关重要 (Hoffman *et al.*, 1998; Hoffman and Schrag, 2002)。表层碳循环周期一般为数天到

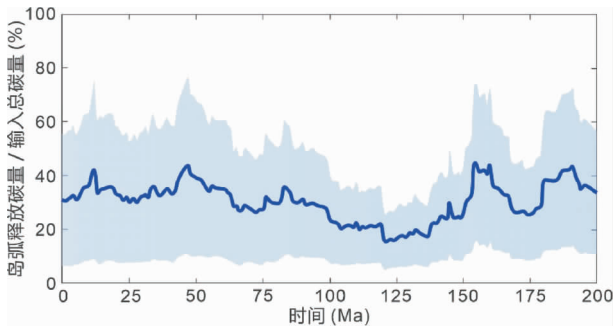


图9 俯冲带脱碳效率在0~200Ma随着时间的变化趋势(据Wong *et al.*, 2019 修改)

Fig. 9 The decarbonization efficiency of arc volcanos changed in the last 200Ma (modified after Wong *et al.*, 2019)

数千年,其调控了短期内大气中的碳浓度,而地球内部释放或者吸收的碳量,控制了表层碳循环系统的总碳量。Lee *et al.* (2019)认为系统具有稳态和非稳态两种状态,由于外部因素的影响系统会从稳态变为非稳态,因此表层碳循环在深时尺度上处于若干短周期的稳态,而这种稳态不断被深部碳循环打破,使之处于新稳态。由于系统之间的负反馈调节,当大气中的二氧化碳浓度升高时,会有更多的碳倾向于被固定,反之亦然(Lee *et al.*, 2019)。俯冲带可能仅仅是运输的途径,其将已经被固定的碳运输到地球内部,因此负反馈对俯冲带无效(Lee *et al.*, 2019)。前人估算显示现今深部碳循环与表层碳循环的交换通量是平衡的(Kelemen and Manning, 2015; Plank and Manning, 2019),但是这些结果仅仅依靠于当时关于洋壳成分以及火山脱气量的统计结果,由于问题的复杂性,这些统计结果将随着技术的发展与研究工作的细化而被不断修改。值得注意的是,地球的板块运动状态在地质历史时期是变化的,因此作为汇聚型板块边界的俯冲带,其对于碳循环的贡献也在不断变化,如图9所示,Wong *et al.* (2019)通过使用前人板块重建的结果,计算了200Ma以来俯冲带的输入碳通量以及火山释放碳通量的变化,进而量化了俯冲带的脱碳效率随着时间的变化,结果显示俯冲板片的脱碳效率可能是周期性波动的。

3 结语

本文通过总结板片俯冲过程中的各种脱碳机制以及脱碳通量的计算方法,发现目前对俯冲板片脱碳通量以及脱碳效率的研究还存在很大分歧。大多数情况下,俯冲带脱碳是碳从不容易迁移的固体相向易于迁移的流体相转变的过程,这种转变的方式可以是形成气体、液体、熔体等。目前这些脱碳机制在计算过程中是互相独立的,但是在真实地质环境中它们之间是相互耦合的。虽然可以通过岛弧岩浆释放碳量来量化板片脱碳量,但是碳从俯冲板片释放后,依然有很

多存在形式,比如储存在地幔楔中、随着角流进入深部地幔、随着岛弧岩浆喷出地表等,因此岛弧火山脱气只是板片脱碳的一部分,要准确计算俯冲板片脱碳通量要从板片脱碳机制入手。俯冲带脱碳一直是地球科学的前沿问题,随着新的计算模型的建立或者新实验方法的应用,研究者们不断向前探索,目前人们已经建立起五种俯冲带脱碳机制,虽然各机制之间的耦合性以及计算方法仍有很大的不确定性,但是目前计算出的俯冲带脱碳量似乎是地球各碳循环途径中一个比较合适的数值。将来,综合地球物理、遥感、地球化学、岩石学、实验和数值模拟等多种研究手段建立深部碳储库与表层碳储库之间的联系,将为俯冲带碳循环的研究带来突破性进展。

致谢 感谢中国科学院地质与地球物理研究所吴福元院士和纪伟强研究员组织《岩石学报》深部碳研究专题。在此一并感谢李继磊博士和何德涛博士对本文提出了建设性修改建议。

References

- Ague JJ. 2000. Release of CO_2 from carbonate rocks during regional metamorphism of lithologically heterogeneous crust. *Geology*, 28 (12): 1123–1126
- Ague JJ and Nicolescu S. 2014. Carbon dioxide released from subduction zones by fluid-mediated reactions. *Nature Geoscience*, 7(5): 355–360
- Aiuppa A, Casetta F, Coltorti M, Stagno V and Tamburello G. 2021. Carbon concentration increases with depth of melting in Earth's upper mantle. *Nature Geoscience*, 14(9): 697–703
- Allard P, Carbonnelle J, Métrich N, Loyer H and Zettwoog P. 1994. Sulphur output and magma degassing budget of Stromboli volcano. *Nature*, 368(6469): 326–330
- Allard P. 1997. Endogenous magma degassing and storage at Mount Etna. *Geophysical Research Letters*, 24(17): 2219–2222
- Alt JC and Teagle DAH. 1999. The uptake of carbon during alteration of ocean crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10): 1527–1535
- Avanzinelli R, Casalini M, Elliott T and Conticelli S. 2018. Carbon fluxes from subducted carbonates revealed by uranium excess at Mount Vesuvius, Italy. *Geology*, 46(3): 259–262
- Barry PH, de Moor JM, Giovannelli D, Schrenk M, Hummer DR, Lopez T, Pratt CA, Segura YA, Battaglia A, Beaudry P, Bini G, Cascante M, D'errico G, Di carlo M, Fattorini D, Fullerton K, Gazel E, González G, Halldórsson SA, Iacovino K, Ilanko T, Kulongoski JT, Manini E, Martínez M, Miller H, Nakagawa M, Ono S, Patwardhan S, Ramírez CJ, Regoli F, Smedile F, Turner S, Vetriani C, Yücel M, Ballentine CJ, Fischer TP, Hilton DR and Lloyd KG. 2019. Forearc carbon sink reduces long-term volatile recycling into the mantle. *Nature*, 568(7753): 487–492
- Bauska TK, Marcott SA and Brook EJ. 2021. Abrupt changes in the global carbon cycle during the last glacial period. *Nature Geoscience*, 14(2): 91–96
- Bayet L, John T, Agard P, Gao J and Li JL. 2018. Massive sediment accretion at ~80km depth along the subduction interface: Evidence from the southern Chinese Tianshan. *Geology*, 46(6): 495–498
- Behn MD, Kelemen PB, Hirth G, Hacker BR and Massonne HJ. 2011. Diapirs as the source of the sediment signature in arc lavas. *Nature Geoscience*, 4(9): 641–646

- Berman RG and Brown TH. 1984. A thermodynamic model for multicomponent melts, with application to the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4): 661–678
- Berner RA. 1991. A model for atmospheric CO_2 over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, 291(4): 339–376
- Berner RA and Caldeira K. 1997. The need for mass balance and feedback in the geochemical carbon cycle. *Geology*, 25(10): 955–956
- Berner RA. 2003. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. *Nature*, 426(6964): 323–326
- Bouilhol P, Debret B, Inglis EC, Warembourg M, Grocolas T, Rigaudier T, Villeneuve J and Burton KW. 2022. Decoupling of inorganic and organic carbon during slab mantle devolatilisation. *Nature Communications*, 13(1): 308
- Brey GP, Girmis AV, Bulatov VK, Höfer HE, Gerdas A and Woodland AB. 2015. Reduced sediment melting at 7.5 ~ 12GPa: Phase relations, geochemical signals and diamond nucleation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 170(2): 18
- Brovarone AV, Martínez I, Elmaleh A, Compagnoni R, Chaduteau C, Ferraris C and Esteve I. 2017. Massive production of abiotic methane during subduction evidenced in metamorphosed ophicarbonates from the Italian Alps. *Nature Communications*, 8: 14134
- Buseck PR and Beyssac O. 2014. From organic matter to graphite: Graphitization. *Elements*, 10(6): 421–426
- Caciagli NC and Manning CE. 2003. The solubility of calcite in water at 6 ~ 16kbar and 500 ~ 800°C. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146(3): 275–285
- Cai C, Wiens DA, Shen WS and Eimer M. 2018. Water input into the Mariana subduction zone estimated from ocean-bottom seismic data. *Nature*, 563(7731): 389–392
- Cannaò E and Malaspina N. 2018. From oceanic to continental subduction: Implications for the geochemical and redox evolution of the supra-subduction mantle. *Geosphere*, 14(6): 2311–2336
- Carter LB and Dasgupta R. 2018. Decarbonation in the Ca-Mg-Fe carbonate system at mid-crustal pressure as a function of temperature and assimilation with arc magmas-Implications for long-term climate. *Chemical Geology*, 492: 30–48
- Chen CF, Dai W, Wang ZC, Liu YS, Li M, Becker H and Foley SF. 2019. Calcium isotope fractionation during magmatic processes in the upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249: 121–137
- Chen CF, Förster MW, Foley SF and Liu YS. 2021. Massive carbon storage in convergent margins initiated by subduction of limestone. *Nature Communications*, 12(1): 4463
- Chen XQ, Wang ML, Inoue T, Liu Q, Zhang LF and Bader T. 2022. Melting of carbonated pelite at 5.5 ~ 15.5GPa: Implications for the origin of alkali-rich carbonatites and the deep water and carbon cycles. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 177(1): 2
- Codillo EA, Le Roux V and Marschall HR. 2018. Arc-like magmas generated by mélange-peridotite interaction in the mantle wedge. *Nature Communications*, 9(1): 2864
- Connolly JAD and Kerrick DM. 2002. Metamorphic controls on seismic velocity of subducted oceanic crust at 100 ~ 250km depth. *Earth and Planetary Science Letters*, 204(1–2): 61–74
- Dalton JA and Presnall DC. 1998. Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$ from 3 to 7 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131(2–3): 123–135
- Dasgupta R, Hirschmann MM and Withers AC. 2004. Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 227(1–2): 73–85
- Dasgupta R and Hirschmann MM. 2006. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide. *Nature*, 440(7084): 659–662
- Dasgupta R and Hirschmann MM. 2007a. Effect of variable carbonate concentration on the solidus of mantle peridotite. *American Mineralogist*, 92(2–3): 370–379
- Dasgupta R and Hirschmann MM. 2007b. A modified iterative sandwich method for determination of near-solidus partial melt compositions. II. Application to determination of near-solidus melt compositions of carbonated peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154(6): 647–661
- Dasgupta R and Hirschmann MM. 2010. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth and Planetary Science Letters*, 298(1–2): 1–13
- Dasgupta R. 2013. Ingassing, storage, and outgassing of terrestrial carbon through geologic time. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 183–229
- Debret B and Sverjensky DA. 2017. Highly oxidising fluids generated during serpentine breakdown in subduction zones. *Scientific Reports*, 7(1): 10351
- DePaolo DJ. 2015. Sustainable carbon emissions: The geologic perspective. *MRS Energy & Sustainability*, 2(1): 9
- Duffy PB and Duffy ML. 2021. Worst climate outcomes are still possible. *Science*, 371(6530): 686–686
- Duncan MS and Dasgupta R. 2014. CO_2 solubility and speciation in rhyolitic sediment partial melts at 1.5 ~ 3.0GPa: Implications for carbon flux in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 124: 328–347
- Duncan MS and Dasgupta R. 2017. Rise of Earth's atmospheric oxygen controlled by efficient subduction of organic carbon. *Nature Geoscience*, 10(5): 387–392
- Durand C, Baumgartner LP and Marquer D. 2015. Low melting temperature for calcite at 1000 bars on the join $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ -some geological implications. *Terra Nova*, 27(5): 364–369
- Eguchi J, Seales J and Dasgupta R. 2020. Great Oxidation and Lomagundi events linked by deep cycling and enhanced degassing of carbon. *Nature Geoscience*, 13(1): 71–76
- Evans KA, Reddy SM, Tomkins AG, Crossley RJ and Frost BR. 2017. Effects of geodynamic setting on the redox state of fluids released by subducted mantle lithosphere. *Lithos*, 278–281: 26–42
- Facq S, Daniel I, Montagnac G, Cardon H and Sverjensky DA. 2014. In situ Raman study and thermodynamic model of aqueous carbonate speciation in equilibrium with aragonite under subduction zone conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 132: 375–390
- Facq S, Daniel I, Montagnac G, Cardon H and Sverjensky DA. 2016. Carbon speciation in saline solutions in equilibrium with aragonite at high pressure. *Chemical Geology*, 431: 44–53
- Farsang S, Louvel M, Rosa AD, Amboage M, Anzellini S, Widmer RN and Redfern SAT. 2021a. Effect of salinity, pressure and temperature on the solubility of smithsonite (ZnCO_3) and Zn complexation in crustal and upper mantle hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 578: 120320
- Farsang S, Louvel M, Zhao CS, Mezouar M, Rosa AD, Widmer RN, Feng XL, Liu J and Tedfern SAT. 2021b. Deep carbon cycle constrained by carbonate solubility. *Nature Communications*, 12(1): 4311
- Fein JB and Walther JV. 1987. Calcite solubility in supercritical $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(6): 1665–1673
- Ferrando S, Groppo C, Frezzotti ML, Castelli D and Proyer A. 2017. Dissolving dolomite in a stable UHP mineral assemblage: Evidence from Cal-Dol marbles of the Dora-Maira Massif (Italian Western Alps). *American Mineralogist*, 102(1): 42–60
- Fischer TP, Arellano S, Carn S, Aiuppa A, Galle B, Allard P, Lopez T, Shinohara H, Kelly P, Werner C, Cardellini C and Chiodini G. 2019. The emissions of CO_2 and other volatiles from the world's subaerial volcanoes. *Scientific Reports*, 9(1): 18716
- Foustoukos DI and Mysen BO. 2015. The structure of water-saturated carbonate melts. *American Mineralogist*, 100(1): 35–46
- Frezzotti ML, Selverstone J, Sharp ZD and Compagnoni R. 2011. Carbonate dissolution during subduction revealed by diamond-bearing rocks from the Alps. *Nature Geoscience*, 4(10): 703–706
- Frezzotti ML, Ferrando S, Tecce F and Castelli D. 2012. Water content and nature of solutes in shallow-mantle fluids from fluid inclusions.

- Earth and Planetary Science Letters, 351–352: 70–83
- Frezzotti ML and Ferrando S. 2015. The chemical behavior of fluids released during deep subduction based on fluid inclusions. *American Mineralogist*, 100(2–3): 352–377
- Frezzotti ML. 2019. Diamond growth from organic compounds in hydrous fluids deep within the Earth. *Nature Communications*, 10(1): 4952
- Frost DJ and McCammon CA. 2008. The redox state of Earth's mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 36: 389–420
- Gao XY, Zheng YF, Chen YX and Hu Z. 2014. Composite carbonate and silicate multiphase solid inclusions in metamorphic garnet from ultrahigh-P eclogite in the Dabie orogen. *Journal of Metamorphic Geology*, 32(9): 961–980
- Garrels RM, Thompson ME and Siever R. 1961. Control of carbonate solubility by carbonate complexes. *American Journal of Science*, 259(1): 24–45
- Gerrits AR, Inglis EC, Dragovic B, Starr PG, Baxter EF and Burton KW. 2019. Release of oxidizing fluids in subduction zones recorded by iron isotope zonation in garnet. *Nature Geoscience*, 12(12): 1029–1033
- Gerya TV, Stöckhert B and Perchuk AL. 2002. Exhumation of high-pressure metamorphic rocks in a subduction channel: A numerical simulation. *Tectonics*, 21(6): 1056
- Gerya TV, Bercovicci D and Becker TW. 2021. Dynamic slab segmentation due to brittle-ductile damage in the outer rise. *Nature*, 599(7884): 245–250
- Ghiorso MS and Gualda GAR. 2015. An H₂O-CO₂ mixed fluid saturation model compatible with rhyolite-MELTS. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169(6): 53
- Ghosh S, Ohtani E, Litasov KD and Terasaki H. 2009. Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesio碳酸岩 melt in the Earth's deep mantle. *Chemical Geology*, 262(1–2): 17–28
- Gonzalez CM and Górczyk W. 2017. Decarbonation in an intracratonic setting: Insight from petrological-thermomechanical modeling. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(8): 5992–6013
- Gorce JS, Caddick MJ and Bodnar RJ. 2019. Thermodynamic constraints on carbonate stability and carbon volatility during subduction. *Earth and Planetary Science Letters*, 519: 213–222
- Gorman PJ, Kerrick DM and Connolly JAD. 2006. Modeling open system metamorphic decarbonation of subducting slabs. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(4): Q04007
- Grassi D and Schmidt MW. 2011a. Melting of carbonated pelites at 8–13 GPa: Generating K-rich carbonatites for mantle metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162(1): 169–191
- Grassi D and Schmidt MW. 2011b. The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth. *Journal of Petrology*, 52(4): 765–789
- Hall PS and Kincaid C. 2001. Diapiric flow at subduction zones: A recipe for rapid transport. *Science*, 292(5526): 2472–2475
- Hammouda T and Keshav S. 2015. Melting in the mantle in the presence of carbon: Review of experiments and discussion on the origin of carbonatites. *Chemical Geology*, 418: 171–188
- Hammouda T, Manthilake G, Goncalves P, Chantel J, Guignard J, Crichton W and Gaillard F. 2021. Is there a global carbonate layer in the oceanic mantle? *Geophysical Research Letters*, 48(2): e2020GL089752
- Hazen RM and Schiffrins CM. 2013. Why deep carbon? Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 75(1): 1–6
- He ZL, Ma YS, Zhu DY, Duan TZ, Geng JH, Zhang JT, Ding Q, Qian YX, Wo YJ and Gao ZQ. 2021. Theoretical and technological progress and research direction of deep and ultra-deep carbonate reservoirs. *Oil & Gas Geology*, 42(3): 533–546 (in Chinese with English abstract)
- Helgeson HC. 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, 267(7): 729–804
- Helgeson HC and Kirkham DH. 1974a. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. *American Journal of Science*, 274(10): 1089–1198
- Helgeson HC and Kirkham DH. 1974b. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: II. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. *American Journal of Science*, 274(10): 1199–1261
- Helgeson HC and Kirkham DH. 1976. Theoretical prediction of the thermodynamic properties of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. III. Equation of state for aqueous species at infinite dilution. *American Journal of Science*, 276(2): 97–240
- Hirschmann MM. 2018. Comparative deep Earth volatile cycles: The case for C recycling from exosphere/mantle fractionation of major (H₂O, C, N) volatiles and from H₂O/Ce, CO₂/Ba, and CO₂/Nb exosphere ratios. *Earth and Planetary Science Letters*, 502: 262–273
- Hoffman PF, Kaufman AJ, Halverson GP and Schrag DP. 1998. A neoproterozoic snowball earth. *Science*, 281(5381): 1342–1346
- Hoffman PF and Schrag DP. 2002. The snowball Earth hypothesis: Testing the limits of global change. *Terra Nova*, 14(3): 129–155
- Hofmann AW. 2017. A store of subducted carbon beneath Eastern China. *National Science Review*, 4(1): 2
- Holland T and Powell R. 2001. Calculation of phase relations involving haplogranitic melts using an internally consistent thermodynamic dataset. *Journal of Petrology*, 42(4): 673–683
- Holland TJB and Powell R. 2011. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *Journal of Metamorphic Geology*, 29(3): 333–383
- Hou MQ, Zhang Q, Tao RB, Liu H, Kono Y, Mao HK, Yang WG, Chen B and Fei YW. 2019. Temperature-induced amorphization in CaCO₃ at high pressure and implications for recycled CaCO₃ in subduction zones. *Nature Communications*, 10(1): 1963
- Hou T. 2017. A brief introduction on the principle of silicate liquid immiscibility. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geoscience*, 36(1): 14–25 (in Chinese with English abstract)
- Huang F, Daniel I, Cardon H, Montagnac G and Sverjensky DA. 2017. Immiscible hydrocarbon fluids in the deep carbon cycle. *Nature Communications*, 8: 15798
- Huang F and Sverjensky DA. 2019. Extended deep earth water model for predicting major element mantle metasomatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 254: 192–230
- Irving AJ and Wyllie PJ. 1975. Subsolidus and melting relationships for calcite, magnesite and the join CaCO₃-MgCO₃ to 36 kb. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(1): 35–53
- Jull M and Kelemen PB. 2001. On the conditions for lower crustal convective instability. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 106(B4): 6423–6446
- Kelemen PB and Manning CE. 2015. Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(30): E3997–E4006
- Kerrick DM and Caldeira K. 1998. Metamorphic CO₂ degassing from orogenic belts. *Chemical Geology*, 145(3–4): 213–232
- Kerrick DM and Connolly JAD. 1998. Subduction of opihcarbonates and recycling of CO₂ and H₂O. *Geology*, 26(4): 375–378
- Kerrick DM and Connolly JAD. 2001a. Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle. *Nature*, 411(6835): 293–296
- Kerrick DM and Connolly JAD. 2001b. Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: Implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 189(1–2): 19–29
- Keshav S and Gudfinnsson GH. 2010. Experimentally dictated stability of carbonated oceanic crust to moderately great depths in the Earth: Results from the solidus determination in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*,

115(B5): B05205

- Keshav S, Gudfinnsson GH and Presnall DC. 2011. Melting phase relations of simplified carbonated peridotite at 12 ~ 26 GPa in the systems $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2$ and $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$: Highly calcic magmas in the transition zone of the earth. *Journal of Petrology*, 52(11): 2265–2291
- Kiseeva ES, Litasov KD, Yaxley GM, Ohtani E and Kamenetsky VS. 2013. Melting and phase relations of carbonated eclogite at 9 ~ 21 GPa and the petrogenesis of alkali-rich melts in the deep mantle. *Journal of Petrology*, 54(8): 1555–1583
- Korsakov AV and Hermann J. 2006. Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 241(1–2): 104–118
- Kotková J, Čopjaková R and Škoda R. 2021. Multiphase solid inclusions reveal the origin and fate of carbonate-silicate melts in metasomatised peridotite. *Lithos*, 398–399: 106309
- Lee CTA, Shen B, Slotnick BS, Liao K, Dickens GR, Yokoyama Y, Lenardic A, Dasgupta R, Jellinek M, Lackey JS, Schneider T and Tice MM. 2013. Continental arc-island arc fluctuations, growth of crustal carbonates, and long-term climate change. *Geosphere*, 9(1): 21–36
- Lee CTA, Jiang HH, Dasgupta R and Torres M. 2019. A framework for understanding whole-earth carbon cycling. In: Orcutt BN, Daniel I and Dasgupta R (eds.). *Deep Carbon: Past to Present*. Cambridge: Cambridge University Press, 313–357
- Lefevre B, Agard P, Verlaquet A, Dubacq B and Plunder A. 2020. Massive formation of lawsonite in subducted sediments from the Schistes Lustrés (W. Alps): Implications for mass transfer and decarbonation in cold subduction zones. *Lithos*, 370–371: 105629
- Li JL, Gao J, Klemm R, John T and Wang XS. 2016. Redox processes in subducting oceanic crust recorded by sulfide-bearing high-pressure rocks and veins (SW Tianshan, China). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(8): 72
- Li JL, Schwarzenbach EM, John T, Ague JJ, Huang F, Gao J, Klemm R, Whitehouse MJ and Wang XS. 2020a. Uncovering and quantifying the subduction zone sulfur cycle from the slab perspective. *Nature Communications*, 11(1): 514
- Li K, Li L, Aubaud C and Muehlenbachs K. 2020b. Efficient carbon recycling at the central-northern lesser Antilles arc: Implications to deep carbon recycling in global subduction zones. *Geophysical Research Letters*, 47(9): e2020GL086950
- Li SG, Yang W, Ke S, Meng XN, Tian HC, Xu LJ, He YS, Huang J, Wang XC, Xia QK, Sun WD, Yang XY, Ren ZY, Wei HQ, Liu YS, Meng FC and Yan J. 2017. Deep carbon cycles constrained by a large-scale mantle Mg isotope anomaly in eastern China. *National Science Review*, 4(1): 111–120
- Li ZH. 2022. Integrated thermodynamic and thermomechanical numerical modeling: A useful method for studying deep Earth water and carbon cycling. *Geosystems and Geoenvironment*, 1(1): 100002
- Litasov K and Ohtani E. 2010. The solidus of carbonated eclogite in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CO}_2$ to 32 GPa and carbonate liquid in the deep mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 295(1–2): 115–126
- Litasov KD and Ohtani E. 2009. Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CO}_2$ to the lower mantle depths. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 177(1–2): 46–58
- Litasov KD, Shatskiy A, Ohtani E and Yaxley GM. 2013. Solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle. *Geology*, 41(1): 79–82
- Liu SA, Wang ZZ, Li SG, Huang J and Yang W. 2016. Zinc isotope evidence for a large-scale carbonated mantle beneath eastern China. *Earth and Planetary Science Letters*, 444: 169–178
- Lü Z, Zhang LF and Chen ZY. 2014. Jadeite- and dolomite-bearing coesite eclogite from western Tianshan, NW China. *European Journal of Mineralogy*, 26(2): 245–256
- Luth RW. 1993. Diamonds, eclogites, and the oxidation state of the Earth's mantle. *Science*, 261(5117): 66–68
- Luth RW. 2006. Experimental study of the $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CO}_2$ system at 3 ~ 8 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151(2): 141–157
- Mallik A, Nelson J and Dasgupta R. 2015. Partial melting of fertile peridotite fluxed by hydrous rhyolitic melt at 2 ~ 3 GPa: Implications for mantle wedge hybridization by sediment melt and generation of ultrapotassic magmas in convergent margins. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169(5): 48
- Manning CE. 2004. The chemistry of subduction-zone fluids. *Earth and Planetary Science Letters*, 223(1–2): 1–16
- Manning CE and Frezzotti ML. 2020. Subduction-zone fluids. *Elements*, 16(6): 395–400
- Mao HK and Mao WL. 2020. Key problems of the four-dimensional Earth system. *Matter and Radiation at Extremes*, 5(3): 038102
- Marocchi M, Bureau H, Fiquet G and Guyot F. 2011. In-situ monitoring of the formation of carbon compounds during the dissolution of iron (II) carbonate (siderite). *Chemical Geology*, 290(3–4): 145–155
- Marshall HR and Schumacher JC. 2012. Arc magmas sourced from mélange diapirs in subduction zones. *Nature Geoscience*, 5(12): 862–867
- Martin AM and Hammouda T. 2011. Role of iron and reducing conditions on the stability of dolomite + coesite between 4.25 and 6 GPa: A potential mechanism for diamond formation during subduction. *European Journal of Mineralogy*, 23(1): 5–16
- Mason E, Edmonds M and Turchyn AV. 2017. Remobilization of crustal carbon may dominate volcanic arc emissions. *Science*, 357(6348): 290–294
- McCollom TM. 2003. Formation of meteorite hydrocarbons from thermal decomposition of siderite (FeCO_3). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(2): 311–317
- Mu XH, Yan GJ, Zhou HM, Pang Y, Qiu F, Zhang Q, Zhang YG, Xie DH, Zhou YJ, Zhao TJ, Zhong B, Song JL, Sun R, Jiang LM, Yin SY, Li F, Jiao ZT, Qu YH, Zhang WM, Cheng S and Cui TX. 2021. Airborne comprehensive remote sensing experiment of forest and grass resources in Xiaoluan River Basin. *National Remote Sensing Bulletin*, 25(4): 888–903 (in Chinese with English abstract)
- Oppenheimer C, Francis P and Maciejewski A. 1998. Volcanic gas measurements by helicopter-borne Fourier transform spectroscopy. *International Journal of Remote Sensing*, 19(2): 373–379
- Pan D, Spanu L, Harrison B, Sverjensky DA and Galli G. 2013. Dielectric properties of water under extreme conditions and transport of carbonates in the deep Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(17): 6646–6650
- Peña-Alvarez M, Brovarone AV, Donnelly ME, Wang MN, Dalladay-Simpson P, Howie R and Gregoryanz E. 2021. In-situ abiogenic methane synthesis from diamond and graphite under geologically relevant conditions. *Nature Communications*, 12(1): 6387
- Pérez NM, Gurrieri S, King CY and Taran Y. 2008. *Terrestrial Fluids, Earthquakes and Volcanoes: The Hiroshi Wakita Volume III*. Berlin: Birkhäuser, 115–133
- Piccoli F, Hermann J, Pettke T, Connolly JAD, Kempf ED and Duarte JFV. 2019. Subducting serpentinites release reduced, not oxidized, aqueous fluids. *Scientific Reports*, 9(1): 19573
- Plank T and Langmuir CH. 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology*, 145(3–4): 325–394
- Plank T and Manning CE. 2019. Subducting carbon. *Nature*, 574(7778): 343–352
- Poli S. 2015. Carbon mobilized at shallow depths in subduction zones by carbonatitic liquids. *Nature Geoscience*, 8(8): 633–636
- Rankin AH and Le Bas MJ. 1974. Liquid immiscibility between silicate and carbonate melts in naturally occurring ijolite magma. *Nature*, 250(5463): 206–209
- Reardon EJ and Langmuir D. 1974. Thermodynamic properties of the ion pairs MgCO_3 degrees and CaCO_3 degrees from 10 to 50°C. *American Journal of Science*, 274(6): 599–612

- Rohrbach A and Schmidt MW. 2011. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling. *Nature*, 472(7342): 209–212
- Schmidt MW, Vielzeuf D and Auzanneau E. 2004. Melting and dissolution of subducting crust at high pressures; The key role of white mica. *Earth and Planetary Science Letters*, 228(1–2): 65–84
- Schmidt MW and Poli S. 2014. Devolatilization during subduction. *Treatise on Geochemistry*, 4: 669–701
- Shahar G, Fei YW and Kessel R. 2021. Melting of carbonate-bearing peridotite as a function of oxygen fugacity: Implications for mantle melting beneath mid-ocean ridges. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 176(10): 83
- Shatskiy A, Litasov KD, Sharygin IS, Egonin IA, Mironov AM, Palyanov YN and Ohtani E. 2016. The system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ at 6GPa and 900 ~ 1250°C and its relation to the partial melting of carbonated mantle. *High Pressure Research*, 36(1): 23–41
- Shatskiy A, Arefiev AV, Podborodnikov IV and Litasov KD. 2019. Origin of K-rich diamond-forming immiscible melts and CO_2 fluid via partial melting of carbonated pelites at a depth of 180 ~ 200km. *Gondwana Research*, 75: 154–171
- Shatskiy A, Arefiev AV, Podborodnikov IV and Litasov KD. 2021. Effect of water on carbonate-silicate liquid immiscibility in the system $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-NaAlSi}_2\text{O}_6\text{-CaMg (CO}_3)_2$ at 6GPa; Implications for diamond-forming melts. *American Mineralogist*, 106(2): 165–173
- Shatskiy A, Bekhtenova A, Arefiev AV, Podborodnikov IV, Vinogradova YG, Rezvukhin DI and Litasov KD. 2022. Solidus and melting of carbonated phlogopite peridotite at 3 ~ 6.5GPa; Implications for mantle metasomatism. *Gondwana Research*, 101: 156–174
- Shen XJ and Zhang LF. 2009. Current research progress in petrology of carbonated eclogites. *Earth Science Frontiers*, 16(3): 374–384 (in Chinese with English abstract)
- Stagno V, Ojwang DO, McCammon CA and Frost DJ. 2013. The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior. *Nature*, 493(7430): 84–88
- Stewart EM, Ague JJ, Ferry JM, Schiffries CM, Tao RB, Isson TT and Planavsky NJ. 2019. Carbonation and decarbonation reactions: Implications for planetary habitability. *American Mineralogist*, 104(10): 1369–1380
- Stewart EM and Ague JJ. 2020. Pervasive subduction zone devolatilization recycles CO_2 into the forearc. *Nature communications*, 11(1): 6220
- Sverjensky DA, Harrison B and Azzolini D. 2014a. Water in the deep Earth: The dielectric constant and the solubilities of quartz and corundum to 60kb and 1200°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 129: 125–145
- Sverjensky DA, Stagno V and Huang F. 2014b. Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle. *Nature Geoscience*, 7(12): 909–913
- Sverjensky DA. 2019. Thermodynamic modelling of fluids from surficial to mantle conditions. *Journal of the Geological Society*, 176(2): 348–374
- Syracuse EM, van Keken PE and Abers GA. 2010. The global range of subduction zone thermal models. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 183(1–2): 73–90
- Tao RB, Fei YW and Zhang LF. 2013. Experimental determination of siderite stability at high pressure. *American Mineralogist*, 98(8–9): 1565–1572
- Tao RB, Zhang LF, Fei YW and Liu Q. 2014. The effect of Fe on the stability of dolomite at high pressure: Experimental study and petrological observation in eclogite from southwestern Tianshan, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 143: 253–267
- Tao RB, Zhang LF and Liu X. 2015. Oxygen fugacity of Earth's mantle and deep carbon cycle in the subduction zone. *Acta Petrologica Sinica*, 31(7): 1879–1890 (in Chinese with English abstract)
- Tao RB, Zhang LF, Tian M, Zhu JJ, Liu X, Liu JZ, Höfer HE, Stagno V and Fei YW. 2018a. Formation of abiogenic hydrocarbon from reduction of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239: 390–408
- Tao RB, Zhang LF, Li SC, Zhu JJ and Ke S. 2018b. Significant contrast in the Mg-C-O isotopes of carbonate between carbonated eclogite and marble from the S. W. Tianshan UHP subduction zone: Evidence for two sources of recycled carbon. *Chemical Geology*, 483: 65–77
- Tao RB, Zhang LJ and Zhang LF. 2020. Redox evolution of western Tianshan subduction zone and its effect on deep carbon cycle. *Geoscience Frontiers*, 11(3): 915–924
- Thomsen TB and Schmidt MW. 2008. Melting of carbonated pelites at 2.5 ~ 5.0GPa, silicate-carbonatite liquid immiscibility, and potassium-carbon metasomatism of the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 267(1–2): 17–31
- Thomson AR, Walter MJ, Lord OT and Kohn SC. 2014. Chemistry and mineralogy of Earth's mantle. Experimental determination of melting in the systems enstatite-magnesite and magnesite-calcite from 15 to 80 GPa. *American Mineralogist*, 99(8–9): 1544–1554
- Thomson AR, Walter MJ, Kohn SC and Brooker RA. 2016. Slab melting as a barrier to deep carbon subduction. *Nature*, 529(7584): 76–79
- Tian M, Katz RF and Jones DWR. 2019a. Devolatilization of subducting slabs, Part I: Thermodynamic parameterization and open system effects. *Geochimica, Geophysics, Geosystems*, 20(12): 5667–5690
- Tian M, Katz RF, Jones DWR and May DA. 2019b. Devolatilization of subducting slabs, Part II: Volatile fluxes and storage. *Geochimica, Geophysics, Geosystems*, 20(12): 6199–6222
- Tiraboschi C, Tumati S, Sverjensky D, Pettke T, Ulmer P and Poli S. 2018. Experimental determination of magnesia and silica solubilities in graphite-saturated and redox-buffered high-pressure COH fluids in equilibrium with forsterite + enstatite and magnesite + enstatite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 173(1): 2
- Tsuno K and Dasgupta R. 2011. Melting phase relation of nominally anhydrous, carbonated pelitic-eclogite at 2.5 ~ 3.0GPa and deep cycling of sedimentary carbon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161(5): 743–763
- Tumati S, Tiraboschi C, Sverjensky DA, Pettke T, Recchia S, Ulmer P, Miozzi F and Poli S. 2017. Silicate dissolution boosts the CO_2 concentrations in subduction fluids. *Nature Communications*, 8(1): 616
- Tumati S and Malaspina N. 2019. Redox processes and the role of carbon-bearing volatiles from the slab-mantle interface to the mantle wedge. *Journal of the Geological Society*, 176(2): 388–397
- Wang Y, Zhang LF, Li ZH, Li QY and Bader T. 2019. The exhumation of subducted oceanic-derived eclogites: Insights from phase equilibrium and thermomechanical modeling. *Tectonics*, 38(5): 1764–1797
- Weidner JR. 1983. Iron-oxide magmas in the system Fe-C-O. *The Canadian Mineralogist*, 20(4): 555–566
- White RW, Powell R and Holland TJB. 2001. Calculation of partial melting equilibria in the system $\text{Na}_2\text{O-CaO-K}_2\text{O-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (NCKFMASH). *Journal of Metamorphic Geology*, 19(2): 139–153
- Wong K, Mason E, Brune S, East M, Edmonds M and Zahirovic S. 2019. Deep carbon cycling over the past 200 million years: A review of fluxes in different tectonic settings. *Frontiers in Earth Science*, 7: 263
- Yang X, Li YP, Wang YJ, Zheng HY, Li K and Mao HK. 2021. Chemical transformations of n-hexane and cyclohexane under the upper mantle conditions. *Geoscience Frontiers*, 12(2): 1010–1017
- Yaxley GM and Brey GP. 2004. Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: Implications for petrogenesis of carbonatites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146(5): 606–619
- Zhan MJ and Zhang GL. 2022. Origin of high-Mg arc volcanism and fate of subducted sedimentary carbonates in the Western Pacific: Evidence from partial melting experiments on mixed sediment and

peridotite. Geological Journal, 57(1): 425–439

Zhang LF, Ellis DJ, Williams S and Jiang WB. 2002. Ultra-high pressure metamorphism in western Tianshan, China: Part II. Evidence from magnesite in eclogite. American Mineralogist, 87(7): 861–866

Zhang LF, Tao RB and Zhu JJ. 2017. Some problems of deep carbon cycle in subduction zone. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 36(2): 185–196 (in Chinese with English abstract)

Zhang PF, Tang YJ, Hu Y, Zhang HF, Su BX, Xiao Y and Santosh M. 2012. Review of melting experiments on carbonated eclogite and peridotite: Insights into mantle metasomatism. International Geology Review, 54(12): 1443–1455

附中文参考文献

何治亮, 马永生, 朱东亚, 段太忠, 耿建华, 张军涛, 丁茜, 钱一雄, 沃玉进, 高志前. 2021. 深层-超深层碳酸盐岩储层理论技术进

展与攻关方向. 石油与天然气地质, 42(3): 533–546

侯通. 2017. 硅酸盐岩浆液态不混溶作用的理论基础概述. 矿物岩石地球化学通报, 36(1): 14–25

穆西晗, 阎广建, 周红敏, 庞勇, 邱凤, 张乾, 张永光, 谢东辉, 周盈吉, 赵天杰, 仲波, 宋金玲, 孙睿, 蒋玲梅, 尹思阳, 李凡, 焦子锦, 屈永华, 张吴明, 程顺, 崔同祥. 2021. 小滦河流域复杂地表碳循环遥感综合试验. 遥感学报, 25(4): 888–903

沈晓洁, 张立飞. 2009. 碳酸盐化榴辉岩的岩石学研究进展. 地学前缘, 16(3): 374–384

陶仁彪, 张立飞, 刘曦. 2015. 地幔氧逸度与俯冲带深部碳循环. 岩石学报, 31(7): 1879–1890

张立飞, 陶仁彪, 朱建江. 2017. 俯冲带深部碳循环: 问题与探讨. 矿物岩石地球化学通报, 36(2): 185–196