

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2025.060>



汇聚板块边缘从大洋俯冲经大陆碰撞到碰撞后再造 过程中的碳循环

苏 懿^{1,2}, 李姝宁¹, 陈仁旭^{2*}, 郑永飞^{1,2}

1. 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871

2. 岩石圈与环境演变全国重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽合肥 230026

摘 要: 深部碳循环影响着地表 CO₂ 含量, 对全球气候变化和地球宜居性具有至关重要的影响。在汇聚板块边缘, 地表碳通过板块俯冲过程中的变质脱水/部分熔融、壳幔相互作用和岩浆作用等一系列过程实现深部碳循环。系统介绍了地幔和地壳碳储库情况、俯冲板片的脱碳机制、壳幔相互作用过程中的固碳作用以及汇聚板块边缘岩浆作用对深部碳循环和碳释放的影响, 系统总结了汇聚板块边缘从大洋俯冲经大陆碰撞到碰撞后再造过程中深部碳循环的足迹及各个阶段碳释放、碳固定或碳迁移的影响因素。
关键词: 汇聚板块边缘; 深部碳循环; 壳幔相互作用; 脱碳机制; 大陆再造; 构造学。

中图分类号: P56

文章编号: 1000-2383(2025)08-3085-32

收稿日期: 2025-02-19

Deep Carbon Cycle during Tectonic Evolution from Oceanic Subduction through Continental Collision to Post-Collisional Reworking at Convergent Plate Margins

Su Yi^{1,2}, Li Shuning¹, Chen Renxu^{2*}, Zheng Yongfei^{1,2}

1. MOE Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

2. State Key Laboratory of Lithospheric and Environmental Coevolution, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract: The deep carbon cycle significantly influences atmospheric CO₂ concentrations, playing a critical role in global climate change and Earth's habitability. At convergent plate margins, surface carbon undergoes deep cycling through plate subduction via a series of processes such as metamorphic dehydration and/or partial melting, crust-mantle interactions, and magmatism. This paper presents a systematical review on the carbon reservoirs of the mantle and crust, the decarbonation mechanisms in subducting slabs, carbon sequestration during crust-mantle interactions, and the role of magmatic activity at convergent plate margins in deep carbon cycling and carbon release. It also outlines the footprints of deep carbon cycling in oceanic subduction zones and continental collision zones, along with the factors affecting carbon release, sequestration, or migration in various processes.

Key words: convergent plate margin; deep carbon cycle; crust-mantle interaction; decarbonization mechanism; continental reworking; tectonics.

基金项目: 国家重点研发计划项目(No.2024YFF0807300); 国家自然科学基金项目(Nos. 41873033, 41873022).

作者简介: 苏懿(1997—), 女, 博士研究生, 地球化学专业. ORCID: 0009-0001-5784-6272. E-mail: suyi@pku.edu.cn

*** 通讯作者:** 陈仁旭, ORCID: 0000-0003-1517-8373. E-mail: chenrx@ustc.edu.cn

引用格式: 苏懿, 李姝宁, 陈仁旭, 郑永飞, 2025. 汇聚板块边缘从大洋俯冲经大陆碰撞到碰撞后再造过程中的碳循环. 地球科学, 50(8):3085-3116.

Citation: Su Yi, Li Shuning, Chen Renxu, Zheng Yongfei, 2025. Deep Carbon Cycle during Tectonic Evolution from Oceanic Subduction through Continental Collision to Post-Collisional Reworking at Convergent Plate Margins. *Earth Science*, 50(8):3085-3116.

地球的长期物质循环主要受板块构造控制,汇聚板块边缘是地表与深部地球进行物质与能量交换的主要场所,主要通过俯冲作用驱动地表物质进入深部地球,然后再经由岩浆活动返回地表,从而实现物质/元素的深部循环(Poli and Schmidt, 2002; 郑永飞, 2023). 其中最受关注的是碳的深部循环(Kelemen and Manning, 2015; 张立飞等, 2017; 刘勇胜等, 2019; Plank and Manning, 2019; 宗克清等, 2022; Zhang *et al.*, 2024). 一方面,碳是生命必需元素之一,地球上已知的所有生物都是以碳元素为有机物质基础;俯冲带非生物成因有机质的发现,成为了研究早期生命形成和演化的切入点之一(McCollom and Seewald, 2013; Schrenk *et al.*, 2013; Tao *et al.*, 2018; Ménez, 2020). 另一方面,深部碳循环对于地表碳含量的变化至关重要,表生碳经俯冲作用被带至地球深部,经历板片脱碳、地幔固碳及岩浆作用脱碳等过程,这些过程中碳的赋存形式将影响最终通过岩浆作用释放回大气的CO₂的通量(Dasgupta and Hirschmann, 2010). 此外,俯冲带深部碳循环与成矿作用密切相关. 首先,金刚石为重要的宝石矿产和工业切割材料,深部碳循环过程为其形成提供了物质基础,也为其出露至地表提供了天然动力条件(Jablon and Navon, 2016). 其次,含碳流体/碳酸盐熔体相对于硅酸盐熔体具有不同的元素迁移能力,尤其是具备强大的轻稀土元素迁移能力,其在地球深部的迁移与演化为稀土和其他关键金属成矿提供了有利条件(Anenburg *et al.*, 2020). 此外,越来越多的研究表明,板片起源的碳酸盐交代地幔楔有利于地幔楔氧化而破坏硫化物稳定性,从而促进俯冲带金属迁移、富集及成矿(Qiu *et al.*, 2024);而地球深部的碳酸盐化硅酸盐熔体与地幔橄榄岩的交代演化,也有利于在克拉通地幔根部形成硫化物富集层为后期金属成矿提供富集源区(Chen *et al.*, 2025).

汇聚板块边缘经历了从大洋俯冲经大陆碰撞到碰撞后再造等一系列复杂过程(郑永飞等, 2022). 大洋俯冲根据上覆板块的类型可以分为洋—洋俯冲和洋—陆俯冲. 板块汇聚早期洋壳俯冲随着温压升高,发生一系列相变并伴随熔/流体活动和壳幔相互作用;在汇聚晚期阶段由于俯冲板片后撤或回卷,将导致构造体制由挤压转变为拉张,并在地幔热流的加热下地幔楔交代岩发生熔融形成镁铁质弧岩浆(Zheng, 2019; 郑永飞等, 2022).

在大洋俯冲结束之后,洋壳牵引的被动大陆边缘将拼贴到新生大陆弧地体或古老大陆岩石圈之下,发生碰撞/俯冲作用. 在大陆碰撞/俯冲结束之际,板片界面动力体制由挤压变为拉张,受到超高压变质的地壳会以岩片状沿俯冲隧道发生逆冲折返(郑永飞等, 2022). 在大陆碰撞后阶段,一旦碰撞带岩石圈地幔发生拆沉减薄,软流圈地幔上涌将导致主动张裂伴随巴肯型变质作用和长英质为主的岩浆作用(Zheng and Chen, 2017, 2021; Zheng and Gao, 2021; 郑永飞等, 2022, 2024). 总而言之,在汇聚板块边缘从大洋俯冲经大陆碰撞再到碰撞后再造演化的这些过程中,地球表层的碳先后通过俯冲板片的脱碳作用、壳幔相互作用以及变质/岩浆活动等发生迁移. 因此,汇聚板块边缘是深部碳循环赖以实现的重要场所之一(Zhang *et al.*, 2024).

本文以汇聚板块边缘构造演化为主线,系统梳理了汇聚板块边缘从大洋俯冲到大陆碰撞再到碰撞后再造演化过程中地表碳的再循环,具体包括:(1)地幔和俯冲带碳储库情况;(2)俯冲板片与地幔楔所涉及的脱碳和固碳行为及制约板片脱碳机制的因素;(3)汇聚板块边缘岩浆活动对碳的循环和释放的作用及影响因素;(4)大洋板块俯冲—折返过程中碳的输入—固定—释放;(5)大陆同碰撞阶段及碰撞后阶段的构造体制特征与深部碳循环.

1 地幔碳储库

地球深部碳的赋存形式主要取决于其起源和储存环境(温度、压力、氧逸度),可呈现多种氧化还原状态和配位数. 常见的固体碳形式是碳酸盐矿物、有机物、石墨、金刚石和碳化物,它们的迁移在很大程度上受氧化还原变化和溶解度的控制. 地核主要由Fe-Ni合金组成,液态外核和固态内核对碳的溶解度存在一定的差异. 外核的碳含量大约为0.2%,而内核的碳含量则在一个较宽的估计范围内(0~1.3%)(Hirose *et al.*, 2021). 若以0.2%作为整个地核碳溶解度的保守估计值,结合地核质量(2×10^{12} Gt),可推算出地核中可能存储了 4×10^9 Gt的碳,承载了整个地球90%以上的碳(Fischer *et al.*, 2020). 地幔是地球上继地核之后的第二大碳储库,其质量大约是地核的两倍. 地幔的主要组成是一些富集Fe、Mg、Al、Ca的硅酸盐矿物,其碳含量约为 $60 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ (DePaolo, 2015). 据此估算,地幔的碳总量可以达到 $2.4 \times 10^8 \sim 4.0 \times 10^8$ Gt,约占

地球总碳量的8%~9% (DePaolo, 2015). 基于大洋玄武岩的 CO_2/Ba 比值和对流地幔的Ba含量估计, 对流地幔的碳含量大约为 $(110 \pm 40) \times 10^{-6}$ (Hirschmann, 2018).

地幔中碳的赋存形式多样. 由于碳在主要地幔矿物中的溶解度极低(镁橄榄石、顽火辉石、透辉石、镁铝榴石和尖晶石中的碳溶解度仅为 $0.1 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-6}$; e.g., Keppler *et al.*, 2003), 这些硅酸盐矿物仅能通过晶格缺陷容纳微量碳. 然而, 地幔中的碳还包括其他富碳相: (1) 碳酸盐矿物(如菱镁矿、白云石等), (2) 还原态的石墨/金刚石, (3) 含碳流体相(如超临界 CO_2 流体或碳氢化合物), 以及 (4) 熔/流体中的溶解碳 (Smith *et al.*, 2016, 2018). 其中, 碳的氧化还原状态主要受控于地幔氧逸度 (Frost and McCammon, 2008; Rohrbach and Schmidt, 2011), 但是地幔的温度、压力与氧逸度之间存在一定的纵向上的耦合性(图1). 总体上, 在地幔的垂向剖面上, 岩石圈地幔浅部通常相对氧化, 碳主要以矿物碳酸盐(白云石或富菱镁矿固溶体)或富 CO_2 熔体形式存在. 而大于150~180 km深度的软流圈地幔则相对还原, 碳可能主要以金刚石或石墨形式存在; 如果存在有足够的氢, 也可能发育含 CO_2 、 CH_4 和更复杂的离子种型的COH流体. 这些含碳相的存在暗示着, 地幔内部可能存在局部富碳的源区, 这些富碳源区很可能与板块俯冲作用密切相关 (Smith *et al.*, 2018; Regier *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2023).

除了含碳相的差异, 不同地幔层位的碳含量也存在差异. 一般来说, 洋岛玄武岩(OIB)源区碳含量可达 $70 \times 10^{-6} \sim 716 \times 10^{-6}$, 而洋中脊玄武岩(MORB)源区碳含量仅 $6 \times 10^{-6} \sim 330 \times 10^{-6}$, 指示深部和浅部地幔在碳含量上的差异 (Dasgupta and Aubaud, 2025). 横向上比较, 大洋岩石圈地幔和大陆岩石圈地幔中碳储库及其影响因素也存在较大的差异. 未蚀变的原始大洋岩石圈地幔中大约有 $0.5 \times 10^6 \sim 2.2 \times 10^6$ Gt C (Müller *et al.*, 2022). 大陆岩石圈地幔则是更加富集的碳储库. 大陆岩石圈地幔中碳的聚集主要有以下几种方式 (Foley and Fischer, 2017): (1) 初始聚集: 部分碳在大陆岩石圈初始形成时便已存在; (2) 软流圈熔体交代作用: 富碳熔体从浅部软流圈缓慢渗入岩石圈; (3) 地幔柱影响: 地幔柱上升时可能携带深部对流地幔的碳进

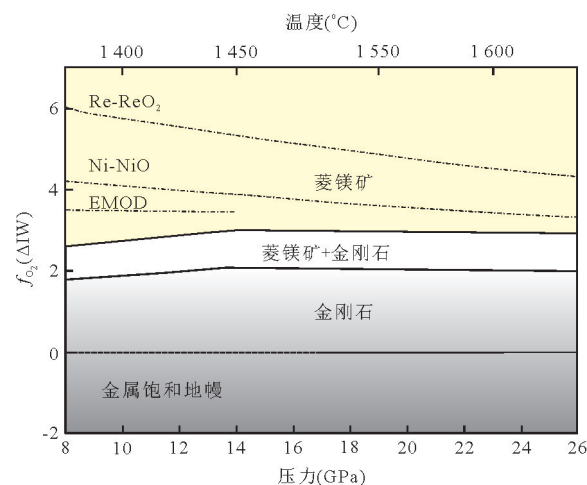


图1 地幔内部碳的赋存形式随地温梯度、压力和氧逸度的演化
Fig.1 Evolution of carbon speciation in the Earth's mantle as a function of geothermal gradient, pressure, and oxygen fugacity

据 Rohrbach and Schmidt (2011) 修改; $f\text{O}_2(\Delta\text{IW})$ 表示氧逸度 ($\log f\text{O}_2$) 与 IW (iron-wüstite) 缓冲对所代表的氧逸度之间的差值

入岩石圈; (4) 俯冲板片贡献: 板块俯冲将地壳碳通过熔/流体作用或碳酸盐底辟作用加入上覆地幔楔, 最终导致大陆岩石圈地幔碳聚集 (Ducea *et al.*, 2022; Frost *et al.*, 2024). 由于这么多种地质因素的影响, 大陆岩石圈地幔碳含量的估计存在很大的不确定性. 仅考虑前3个方式, Foley and Fischer (2017) 的估算结果显示, 大陆岩石圈地幔碳总量从初始的 3.2×10^6 Gt C 随时间演化将逐步增加到 37.5×10^6 Gt C, 对应的碳含量为 860×10^{-6} . 而 Hirschmann (2018) 根据大陆岩石圈地幔捕虏体分析, 估算大陆岩石圈地幔的碳含量为 $(100 \pm 20) \times 10^{-6}$, 总量约为 $(10 \pm 5) \times 10^6$ Gt C. 最新研究结合地幔矿物的挥发份含量数据及地幔矿物的空间分布估算, 得到了类似的结果: 大陆岩石圈地幔的碳总量大约为 $(7 \pm 3) \times 10^6$ Gt C, 对应碳含量为 $(140 \pm 56) \times 10^{-6}$ (Gibson and McKenzie, 2023). 由于碳在地幔中是不相容性元素, 岩石圈减薄之后软流圈上涌提供的热会导致大陆岩石圈发生去挥发份作用, 也将导致岩石圈地幔的碳向地表迁移 (e.g., Foley and Fischer, 2017; Gorczyk and Gonzalez, 2019; Tan *et al.*, 2024). 也许岩石圈地幔就是通过这种富集一再脱气过程达成某种潜在的碳预算平衡过程 (图2).

缘的大洋沉积物有76%的陆源碎屑沉积物,另外还有7%的来自碳酸盐补偿深度(CCD)之上的钙质碳酸盐,10%的蛋白石和7%的富H₂O矿物(Plank and Langmuir, 1998; Plank, 2014).

大洋沉积物之下的基性洋壳和大洋上部岩石圈地幔均由富Mg²⁺和富Ca²⁺的矿物组成,如橄榄石、辉石和基性长石等,它们会与溶解在海水中的HCO₃⁻反应,从而形成碳酸盐化蛇纹岩(Alt *et al.*, 2013). 这种耦合发生的基性—超基性岩的蛇纹岩化和碳酸盐化作用可以在多个构造背景下发生,主要包括:(1) (超)慢速扩张的洋脊或大洋转换断层处;(2) 俯冲带外隆的大洋岩石圈弯曲和断裂处(Alt *et al.*, 2013; Albers *et al.*, 2021). 在高渗透率的上部洋壳中,来自岩浆、热液和海水的碳在低温下主要以碳酸盐矿物(如方解石和文石)的形式沉淀在岩石和脉体中;此外,上覆的碳酸盐沉积物本身也可能作为再结晶的碳酸盐矿物进入基性洋壳中(Gillis and Coogan, 2011). 据统计,蚀变洋壳的平均碳含量可达 $500 \times 10^{-6} \sim 600 \times 10^{-6}$,固碳通量约为18~28 Mt C/a (22~28 Mt C/a, Kelemen and Manning, 2015; 18 Mt C/a, Li *et al.*, 2018). 蚀变的大洋橄榄岩具有与蚀变洋壳相当的高碳含量($681 \times 10^{-6} \pm 45 \times 10^{-6}$),但是考虑到有限的蚀变体积,其固碳通量只有10 Mt C/a (Kelemen and Manning, 2015). 总体估计,洋壳中碳酸盐化蛇纹岩中的碳总量可能可以达到 $0.2 \times 10^6 \sim 0.3 \times 10^6$ Gt C (Müller *et al.*, 2022),这在整个大洋岩石圈的碳储

存中仅占较小的比例($\sim 10 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ Gt C, Vitale Brovarone *et al.*, 2025, 图2). 此外,在远洋深海沉积中还有比较丰富的有机碳,海洋沉积中的有机碳主要由浮游植物通过光合作用所固定. 有机碳的积累率具有气候敏感性,距今最近的一个冰期循环内,冰期最大值期间,深海中有有机碳的积累率比在间冰期高50%,海洋有机碳埋藏通量大约为15~30 Mt C/a (Cartapanis *et al.*, 2016).

陆壳厚度可达30~40 km以上,大部分面积出露于海平面之上. 大陆地壳岩性分布的统计分析表明,当今大陆地壳中覆盖了20%的碳酸盐岩(Walton and Shorttle, 2024). 碳酸盐岩也是地壳最主要的碳储形式. 陆壳风化作用是最主要的消耗大气CO₂的方式,其化学反应可以简写成(Berner, 1995; Hilley and Porder, 2008; Goudie and Viles, 2012; Penman *et al.*, 2020; Deng *et al.*, 2022): $2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CaSiO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_4\text{SiO}_4$ (硅酸盐风化); $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ (碳酸盐风化). 其中,硅酸盐风化所消耗大气CO₂的碳通量可达140 Mt C/a,碳酸盐风化所消耗的碳通量可达148 Mt C/a,总计140~288 Mt C/a (Gaillardet *et al.*, 1999; Vitale Brovarone *et al.*, 2025). 这些溶解的HCO₃⁻主要随着河水汇入大洋,或者渗入土壤中,在一定条件下部分转化为碳酸盐. 沉积碳酸盐岩台地的形成与碳酸盐补偿深度密切相关,CCD之上碳酸盐的溶解速度小于海水中碳酸盐的沉降速度. 因此,CCD之上可发育碳酸盐沉

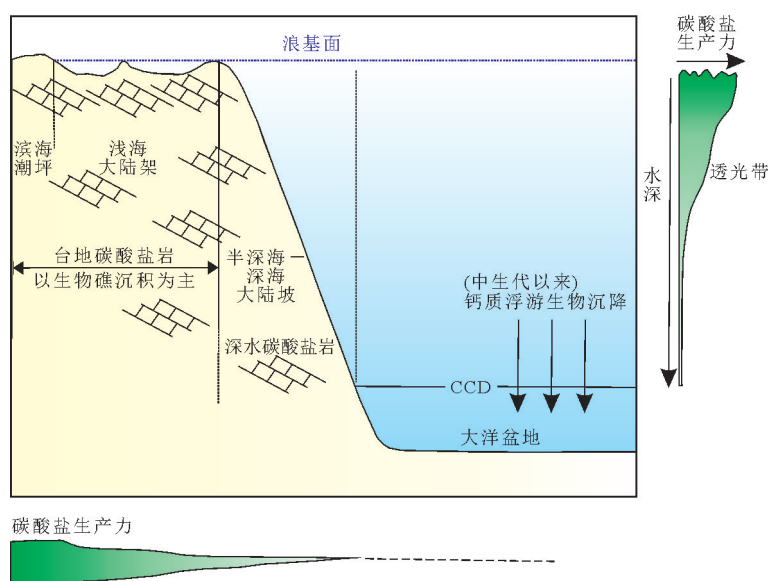


图3 碳酸盐岩沉积环境示意图

Fig.3 Schematic diagram of carbonate sedimentary environments

积. 其中大陆架区域是碳酸盐台地形成的重要场所, 在大陆坡的位置也具有一定深度的碳酸盐沉积(图 3; James and Jones, 2016). 有利于碳酸盐岩形成的环境条件包括: 高盐度、温暖、浅水、清洁; 因此, 靠近低纬度地区的干净的陆表海—陆缘海是形成碳酸盐岩台地的最理想的场所(Wilson, 1975; Read, 1985). 在大陆边缘, 一些海底冷泉也得以发育, 例如中国南海和日本海等大陆边缘海域(e.g., Feng *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019, 2023). 这些冷泉与由微生物活动或有机物热分解产生的甲烷、硫化氢及其他气体或流体的释放密切相关. 其中, 甲烷厌氧氧化(AOM)过程促进了冷泉碳酸盐的沉淀, 使其成为海洋沉积物的重要组成部分(e.g., Boetius *et al.*, 2000; Akam *et al.*, 2023). 大规模的海侵—海退为大陆架之上的碎屑沉积岩、碳酸盐岩(灰岩、白云岩)等提供了出露于地表的机会. 大别—苏鲁造山带作为典型的大陆碰撞带出露有可观的大理岩, 其原岩便是来自俯冲的华南陆块之上的沉积碳酸盐岩(冯伟民等, 2003). 地壳中无机碳的分布随时间存在变化, 前寒武纪碳酸盐岩在地壳中的占比仅为 5%, 而寒武纪—奥陶纪生命大爆发后, 则增加到 20%~25%, 随后二叠纪—三叠纪生命大灭绝后, 又表现出大幅降低(Walton and Shorttle, 2024).

大陆地壳中最主要的碳酸盐矿物是方解石和白云石, 它们广泛存在于变质碳酸盐地层和块状沉积地层中(Read, 1985). 文石作为方解石低压条件下的亚稳定相, 主要形成于生物矿化过程, 并在大陆架上大量发现. 此外, 其他重要但较少的碳酸盐矿物还包括菱镁矿和菱铁矿. 菱镁矿主要通过富镁火成岩和变质岩的碳酸岩化作用或自生沉淀作用形成, 而菱铁矿则主要发育于前寒武纪条带状铁建造中. 在大陆地壳的结晶基底中, 氧化形式的碳以碳酸盐矿物或流体包裹体的形式存在于火成岩和变质岩中. 此外, 一些低熔融比例的稀有火山岩(如碳酸岩、霞石岩和金伯利岩)也是大陆地壳无机碳的次要储库. 大陆地壳中还赋存着数量不菲的有机碳, 可占全陆壳总碳预算的 10%~28%(Wedepohl, 1995; Gao *et al.*, 1998; Yaroshevsky, 2006; Hartmann *et al.*, 2012; Derry, 2014), 其中沉积物中的有机碳相对于全碳的占比要远高于大陆结晶基底中的有机碳占比(e.g., Yaroshevsky, 2006). 在近地表环境中, 有机碳主要来源于生物过程, 几乎完全

存在于沉积物中, 如深海/湖泊页岩或煤. 海洋环境中, 大陆架之上有机质的埋藏是大气二氧化碳的第二大汇, 仅次于硅酸盐风化和碳酸盐矿物沉淀(Galy *et al.*, 2008). 在更高压力条件下, 沉积物中的有机碳将发生石墨化而以石墨形式存在(Hazen *et al.*, 2013). 石墨也可能在某些火成岩和变质岩中通过 COH 流体沉淀形成.

上述所提及的储存在大陆地壳中的无机碳和有机碳在后期地质过程中都有可能被重新活化, 包括火山作用释放 CO₂ 和 CH₄、局部微生物和产热分解形成 CH₄、区域和接触变质作用释放 CO₂、表生流体渗透—溶解碳酸盐、海洋和大气风化作用释放 CO₂ 等. 在这些过程中, 碳可能以 CO₂、CH₄ 或更复杂的离子物质等形式重新进入地表(e.g., Manning *et al.*, 2013; Groppo *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2024b). 基于先前对地壳碳收支的估计, Hirschmann (2018) 估算沉积岩中碳为 $76 \times 10^6 \pm 16 \times 10^6$ Gt C, 结晶岩中为 $15 \times 10^6 \pm 8 \times 10^6$ Gt C, 大陆地壳的总碳量约为 91×10^6 Gt C.

2.2 俯冲板片的脱碳作用

虽然俯冲大洋板片和大陆板片在组成、地壳厚度及碳储库结构等方面存在巨大差异, 但是在俯冲隧道中, 俯冲板片潜在的脱碳机制都非常类似. 俯冲板片的脱碳形式主要有变质反应、化学溶解、部分熔融、以及沉积物底辟作用等.

2.2.1 变质反应脱碳

碳酸盐矿物的分解温度很高, 纯碳酸盐岩在俯冲隧道中几乎不能通过变质反应脱碳, 但是它们的分解温度通常随着其他组分(如水, 石英等)的加入而显著下降(Carter and Dasgupta, 2018), 因此, 碳酸盐矿物与硅酸盐矿物在俯冲带变质过程中可以发生变质反应脱碳. 常见的变质反应脱碳过程笼统地表示为: $\text{MCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MSiO}_3 + \text{CO}_2$ (M 表示金属阳离子, 例如 Ca²⁺ 和 Mg²⁺; Stewart *et al.*, 2019). 变质脱碳反应在变沉积岩、变镁铁质岩和超镁铁质岩中都很常见(Kerrick and Caldeira, 1998; Stewart *et al.*, 2019). 俯冲带中常见的绿片岩相变质脱碳反应包括: 白云石 + 石英 + H₂O → 透闪石 + 方解石 + CO₂; 钙长石 + 方解石 + H₂O → 黝帘石 + CO₂; 常见的角闪岩相变质脱碳反应包括: 白云石 + 石英 → 透辉石 + CO₂; 钙长石 + 方解石 + 石英 → 钙铝榴石 + CO₂; 对于富钾体系, 常见的变质脱碳反应有: 钾长石 + 白云石 + H₂O → 金云母 + 方解石 + CO₂ (Kerrick and Caldeira,

1998). 尽管脱碳反应的发生不需要富水溶液的参与,但富水溶液的存在会增强脱碳反应(Vitale Brovarone *et al.*, 2018; Menzel *et al.*, 2022).

对含 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 玄武岩(即含水碳酸盐化榴辉岩)体系进行了高温高压实验研究,发现碳酸盐化榴辉岩在中等 T/P 条件下(对应于暖俯冲),才会发生脱碳反应;而在低 T/P 条件下(对应于冷俯冲带),可发生显著脱水反应而几乎不发生脱碳反应(Molina and Poli, 2000). Kerrick and Connolly (1998, 2001a, 2001b)对碳酸盐化蛇绿岩、蚀变大洋玄武岩、硅质灰岩和富水泥灰岩进行了相平衡模拟及脱挥发份计算,结果表明,除富水泥灰岩在暖俯冲带弧前深度可以发生彻底的脱水脱碳之外,其余3类岩石在暖俯冲过程中将发生显著脱水以及有限的脱碳,在冷俯冲过程中所有的岩石类型将发生有限的脱水以及几乎不发生脱碳.

在俯冲大陆板片的早期折返过程中,片麻岩深熔作用起源的硅酸盐熔体与碳酸盐岩的相互作用也能驱动变质反应脱碳(图4). 该过程中,变质反应生成的 CO_2 通过溶解于硅酸盐熔体形成碳酸盐化硅酸盐熔体,从而实现碳元素的迁移(Guo *et al.*, 2022). 类似地,俯冲板片脱出的富水溶液在经由白云质大理岩时也会驱动变质反应脱碳,例如反应: $9\text{Dol}(\text{白云石}) + 4\text{SiO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) = 9\text{CaCO}_3(\text{文石/方解石}) + \text{Chl}(\text{斜硅镁石}) + 9\text{CO}_2$; $5\text{Dol} + 3\text{SiO}_2(\text{aq}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) = 5\text{CaCO}_3 + \text{Chl} + 5\text{CO}_2$. 在该过程中,除了变质反应脱出的 CO_2 之外,同时形成了溶解度更高的钙质碳酸盐,又进一步促进了溶解脱碳作用的进行,其中前者可脱出大理岩 50% 的碳,而溶解脱碳可脱出 17%~34% 的碳(Guo *et al.*, 2025, 图4). 由于这种由硅酸质熔体或富水溶液驱动的变质反应脱碳是通过深熔反应实现的,脱碳量受控于硅酸盐熔体/富水溶液通量、熔/流体迁移速率和碳酸盐通道长度等因素,对于整个板片碳酸盐储库来说这种脱碳方式的脱碳效率相当有限. 总之,深熔变质反应脱碳通常需要发生在中—高地热梯度的条件下,但不管是俯冲板片中不纯大理岩/碳酸盐化岩石脱碳还是硅酸盐熔体驱动的深熔变质反应脱碳,俯冲板片通过变质反应释放的碳通量都非常有限.

氧化还原反应脱碳作为变质反应脱碳的一种特殊形式,主要受控于体系氧逸度. 天然碳酸盐的还原作用在各种变质环境中都有发现(Galvez *et*

al., 2013; Vitale Brovarone *et al.*, 2017; Tao *et al.*, 2018; Peng *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022; Boutier *et al.*, 2024). 碳是多价态元素,除碳之外,俯冲板片和地幔中还赋存有其他变价元素,如:H、Fe、Cr、V等,这些变价元素之间可以发生电荷交换. 由于氧化还原反应造成矿物中的碳被释放到流体中的现象,被称为氧化还原脱碳. 其中,氧化还原反应的进行方向受控于体系氧逸度,而随着体系氧化还原反应的进行也将进一步改变体系中氧的化学势,以达到新的化学平衡. 因此,含碳相的转变往往是由于体系氧逸度变化所引起的,而含碳相的转变也正是体系氧逸度演化的记录者. 俯冲带非生物成因甲烷的形成是氧化还原反应脱碳的典型例子(Tao *et al.*, 2018).

2.2.2 化学溶解脱碳 实验岩石学(Molina and Poli, 2000)和热力学模拟(Kerrick *et al.*, 1998, 2001a, 2001b)均揭示,在俯冲带温度压力条件下碳酸盐变质脱碳反应产生的 CO_2 的量是有限的,由此无法解释为什么岛弧火山喷发过程中会有远超于此的 CO_2 的释放. 于是 Kerrick *et al.* (2001b)提出,俯冲沉积碳酸盐在俯冲带中的脱碳作用可能是有广泛流体参与的更为高效的脱碳方式,即俯冲板片来源流体溶解俯冲碳酸盐以促进碳的迁移和循环. 随后,意大利西阿尔卑斯变质沉积岩中石榴石内部金刚石、碳酸盐矿物包裹体,以及含 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 流体包裹体的发现,为俯冲带碳酸盐溶解脱碳提供了岩相学证据(Frezzotti *et al.*, 2011),并提出金刚石可能是从富碳流体中沉淀结晶而成的. 实验岩石学研究表明,碳酸盐矿物,尤其是 CaCO_3 同质多相变体(方解石—文石)在俯冲带条件下的流体中有相当大的溶解度(Manning, 2013; Pan *et al.*, 2013). 碳酸盐的溶解度取决于压力、温度和氧化还原条件. 在氧化条件下,碳酸盐溶解产生的含碳流体的碳种型强烈依赖于温度和压力,较低压力下为 HCO_3^- 和 CO_2 , 更高压力和温度下为 CO_3^{2-} 离子占主导(Facq *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2017). 业已证明,还原条件可以提高碳酸盐矿物在富水溶液中的溶解度,甲烷控制着由碳酸盐溶解产生的碳质富水溶液的种型分布(Lazar *et al.*, 2014). 在更广泛的压力—温度范围内,变质流体中 H_2 的不混溶性可以在不含富水溶液的情况下促进碳酸盐与 H_2 反应 [$\text{CaCO}_3 + 4\text{H}_2 = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$]. 已有实验表明,流体中氯化物和 Si 与 C 的络合物的形成可以提高碳酸

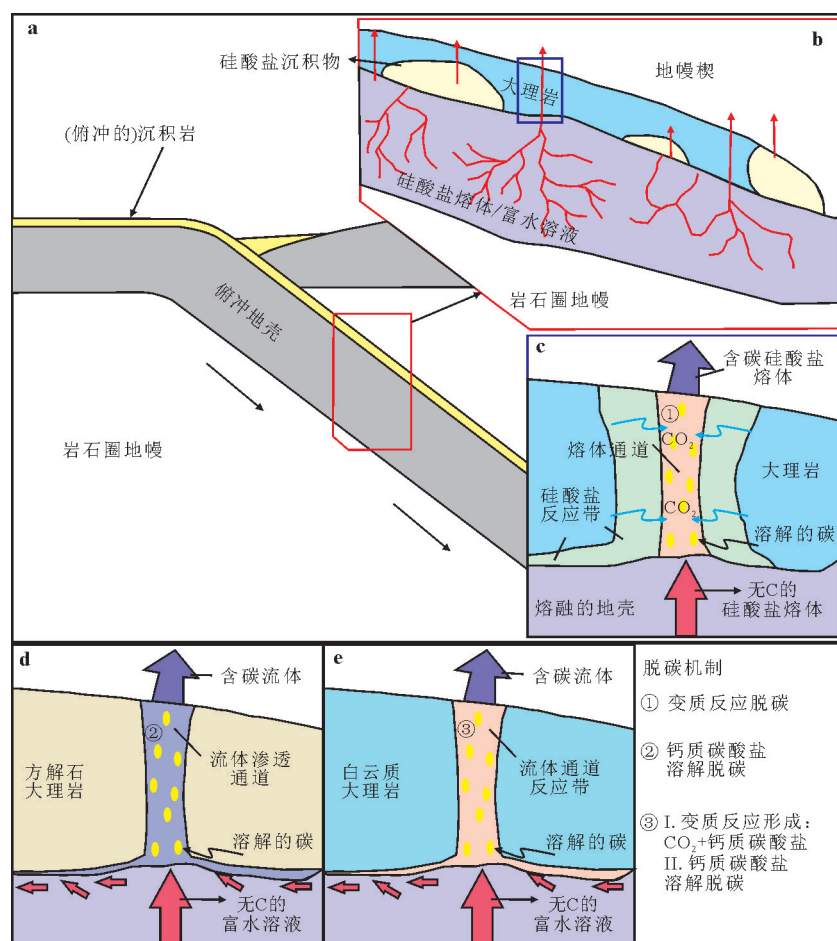


图4 俯冲带无碳熔/流体与大理岩反应驱动的变质反应脱碳和溶解脱碳模型(据 Guo *et al.*, 2022, 2025 修改).

Fig.4 Model of metamorphic reaction decarbonation and dissolution decarbonation driven by carbonate-free melt/fluid reacting with marble in subduction zones (modified from Guo *et al.*, 2022, 2025).

盐矿物的溶解度(Tumiati *et al.*, 2017; Farsang *et al.*, 2021).

Ague and Nicolescu (2014)在研究希腊 Syros 和 Tinos 岛低温/高压蓝片岩—榴辉岩相变质的俯冲杂岩时观测到,俯冲变质的大理岩经历了显著的溶解脱碳;其中大理岩的强烈蚀变带中 Si 大量增加,形成了富硅酸盐的矿物组合,而相比之下 C 大量丢失,表明俯冲板片内部的富 Si 质流体流经大理岩时可引起碳酸盐的溶解和硅酸盐的沉淀.根据质量平衡计算认为,碳酸盐溶解可以释放高达 60%~90% 的碳,其中丢失的 $\text{Ca}/\text{C} \approx 1$,符合碳酸钙溶解的推测.其他一些天然研究也发现,蛇纹岩脱水流体与方解石反应形成石墨、 CH_4 、 H_2 和硅灰石的现象(Galvez *et al.*, 2013; Vitale Brovarone *et al.*, 2017)和蛇纹岩被变基性岩和变沉积岩来源含碳流体交代而发生碳酸盐化的现象(Peng *et al.*, 2020).碳酸盐的溶解及反应不仅能够将碳转化为随流体向上

迁移的 CO_2 或 CH_4 ,而且可以形成随板片继续俯冲的石墨或金刚石.实验、计算和天然观察表明,俯冲带流体中碳的种型很复杂,除了常见的 HCO_3^- , CO_3^{2-} 和 CH_4 外,还可能出现如 C_2H_4 等还原性的小分子碳氢化合物以及如丙酸根($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$)和甲酸根(HCOO^-)等小分子有机酸根(Sverjensky *et al.*, 2014; Huang *et al.*, 2017; Tao *et al.*, 2018; Frezzotti, 2019).

越来越多研究认为,在俯冲带弧下和后弧深度,超临界流体可能是俯冲板片流体的主要形式(Zheng, 2019; 倪怀玮等, 2024).超临界流体的物理化学性质不同于富水溶液和含水熔体,不仅具有较强的活动性和较低的粘度,还有着强大的溶解能力.对大别—苏鲁造山带超高压榴辉岩及其脉体中代表超临界流体活动的多相固体包裹体的分析发现,超临界流体可以含有高达 8% 的 CO_3^{2-} (Ferrando *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2022, 2025; Jin *et al.*,

2023),指示超临界流体具有很强的碳溶解和迁移能力.因此,超临界流体可能是俯冲带深部碳迁移的重要介质,未来需要通过实验和天然样品研究来定量确定更多岩性中超临界流体的溶解脱碳作用.

俯冲板片中除了氧化态碳酸盐矿物,还含有一定量的还原态有机质.这些有机质在俯冲过程中会发生石墨化.石墨在俯冲隧道中的溶解成为了这些有机固态碳向流体中迁移的主要机制(Tumiati *et al.*, 2020).石墨在变质流体中的溶解度取决于流体的氧化还原状态、压力和温度条件等.强氧化或强还原、低压和高温条件有利于有机质在流体中的溶解,同种组成的有机质其溶解度与有序度高低成反比(Tumiati *et al.*, 2020).硅酸盐矿物的存在可以将石墨在富水溶液中的溶解度提高多达30%(Tumiati *et al.*, 2017).与碳酸盐矿物类似,有机质与富H₂流体之间的相互作用可能促进碳从固相向流体中的轻烃迁移.实验研究表明,石墨氢化形成CH₄在俯冲带和上地幔温压条件下可能是一个非常高效的过程(Peña-Alvarez *et al.*, 2021).自然观察也发现了石墨氢化的现象(Vitale Brovarone *et al.*, 2017).

2.2.3 部分熔融脱碳 对于洋壳来说,洋底水-岩相互作用可以导致洋底泥质岩、玄武岩以及深海橄榄岩的碳酸盐化.板片地壳岩石进入俯冲隧道后,在应力作用下,俯冲的碳酸盐与其他岩石类型发生充分混合,在脱流体脱碳作用下,板片地壳岩石可以进一步碳酸盐化,形成碳酸盐化混杂岩.这些碳酸盐化的硅酸盐岩进一步俯冲,是实现弧下深度以及大地幔楔底部碳循环的重要载体.

前人通过高温高压实验对碳酸盐化橄榄岩、碳酸盐化榴辉岩以及碳酸盐化泥岩体系的熔融条件、熔体组成、熔融的影响因素等均进行了一定的研究.岩石的固相线受控于其原材料性质,即初始组成,其中挥发份含量以及碱金属含量对熔融曲线位置起主要控制.由于碳酸盐化泥岩相对更加富集碱金属和其他不相容元素,所以具有更易熔的属性,因此碳酸盐化泥岩的固相线温度要远低于碳酸盐化榴辉岩和碳酸岩化橄榄岩(Chen *et al.*, 2022; 兰春元等, 2022及其中参考文献).高温高压实验确定的碳酸盐化泥岩的固相线主要介于平均俯冲轨迹和暖俯冲轨迹之间,所以其有可能在温暖俯冲带的弧下深度发生熔融(Chen *et al.*, 2023).至于碳酸盐化基性岩和碳酸盐化橄榄岩的固相线温度主要都

高于暖俯冲轨迹,则难以在俯冲过程中发生熔融.但在地幔过渡带(410~660 km)深度,碳酸盐化泥质岩和碳酸盐化榴辉岩的固相线主要低于地幔地温梯度,所以当俯冲板片停滞在地幔过渡带,在地幔高热传导的情况下,俯冲板片内部碳酸盐化硅酸盐岩均可能发生熔融.至于碳酸盐化橄榄岩,即便在地幔过渡带也很难发生熔融.然而,在有流体参与的情况下,含碳酸盐物质的固相线可以大大降低.最近的一系列研究表明,俯冲的含碳酸盐物质(碳酸盐化辉长岩、泥岩和蚀变玄武岩)在~650~1 150 °C和低于~2.5~6.0 GPa的俯冲带条件下,可以发生熔融产生含水碳酸盐熔体(Poli, 2015; Chen *et al.*, 2023).因此,在汇聚板块边缘,熔融脱碳在温暖俯冲带的弧下深度可以发生.

虽然大陆俯冲带并不缺乏含水矿物,但是其相对较低的地热梯度似乎很难在浅部产生碳酸盐熔体.然而,大陆碰撞带折返的一些超高压岩石中碳酸盐熔体包裹体的发现(e.g., Korsakov *et al.*, 2006),指示大陆俯冲带同样存在碳酸盐熔体.Guo *et al.* (2022)的研究发现,高Sr同位素的碳酸化硅酸盐熔体能通过硅酸盐熔体与变质碳酸盐岩的反应在大陆俯冲带产生.另外,大洋板片俯冲过程中,由于俯冲板片底部的蛇纹岩来源流体的渗滤作用,水化的沉积物层和蚀变洋壳有可能发生部分熔融形成硅酸盐熔体(e.g., Spandler and Pirard, 2013).这些硅酸盐熔体上升与俯冲板片顶部的碳酸盐岩反应,也可形成碳酸盐化硅酸盐熔体.这样的话,碳酸盐化硅酸盐熔体可能是大洋和大陆俯冲带实现深部碳迁移的一种重要介质.

2.2.4 沉积物底辟作用 俯冲沉积物与地幔橄榄岩之间的相对密度差、相对粘度差、俯冲沉积物层的厚度以及俯冲板片的热力学参数和动力学参数(如俯冲速率、俯冲P-T轨迹等)等共同决定了俯冲沉积物层在俯冲带中的动力学过程(Behn *et al.*, 2011; Gerya and Meilick, 2011).Gerya and Yuen (2003)通过地球动力学数值模拟,发现俯冲洋壳在沿着俯冲带俯冲过程中发生脱水和熔融,由于产生的流体/熔体与周围地幔环境具有显著的密度差和粘滞度差,而引起Rayleigh-Taylor不稳定,导致流体/熔体底辟至地幔楔形成“冷柱”构造.Gerya *et al.* (2006)进一步讨论了底辟至地幔的“冷柱”与弧岩浆的联系,认为如果“冷柱”与地幔不混合,即板片来源流体交代地幔仅降低地幔岩石熔点,熔融产

生的岩浆将可能是拉斑玄武岩质特征;如果“冷柱”与地幔混合熔融,产生的岩浆将可能具有埃达克岩质特征.由此,底辟作用很好地解释了弧岩浆源区物质混合特征,是实现俯冲带物质循环的重要机制.

厚的沉积碳酸盐台地在俯冲过程中通常以固体底辟作用的形式实现物质循环.在压力小于 6.0 GPa 时,俯冲大理岩的密度大约为 2 901~3 028 kg/m³,而地幔橄榄岩的密度大约为 3 200~3 400 kg/m³,二者之间的密度差大于 200 kg/m³;对应压力条件下,600~800 °C 时,俯冲大理岩的粘滞度大约比湿橄榄石低 100 倍(Jull and Kelemen, 2001; Chen *et al.*, 2021).巨大的密度差和粘滞度差将导致俯冲板片上部的碳酸盐层在浮力作用下脱离板片,向上侵入上覆地幔楔(Gerya and Meilick, 2011; Ducea *et al.*, 2022),实现俯冲带碳的迁移.Chen *et al.* (2021)对含 7.4% 的不纯灰岩和纯橄岩进行了高温高压实验模拟(1.3~2.7 GPa, 900~1 050 °C),以限制俯冲灰岩与橄橄榄岩接触时的熔融行为.实验结果表明,天然灰岩的固相线要高于热俯冲带 P-T 轨迹,但位于地幔潜成温度范围之内.所以天然灰岩在俯冲过程中基本不会发生熔融,但沉积物底辟至地幔楔之后可能会发生熔融.结合 Gerya and Meilick (2011)俯冲带动力学数值模拟模型,俯冲灰岩在侵入岩石圈地幔楔之后可能不会产生广泛的熔融,大量的俯冲碳都以水平底辟构造的形式保存在了岩石圈成因地幔楔中;而俯冲灰岩底辟侵入软流圈成因地幔楔之后可能产生广泛的熔融,在弧下地幔形成了一个流变学薄弱带,导致俯冲沉积物进一步底辟进入弧下地壳,形成跨圈层的沉积柱.Ducea *et al.* (2022)通过数值模拟正演了成熟冷却的洋壳顶部 1 km 厚的沉积碳酸盐岩台地在俯冲带中的命运,得到了相似的结论:沉积碳酸盐台地在俯冲至弧下深度(72~105 km),可以通过底辟作用形式进入俯冲带上盘的岩石圈底部与岩石圈地幔发生混合并冷却地幔楔,其中进入上覆地幔的碳酸盐岩可占俯冲沉积碳酸盐岩台地的 40%~50%,并认为这些俯冲碳将以碳酸盐的形式暂时储存在上覆岩石圈地幔的顶部.前人对汉诺坝地区和达里湖地区的碳酸岩捕虏体进行了相关研究,认为这些捕虏体是沉积碳酸盐岩在俯冲至 120~150 km 深度下发生底辟—熔融的产物(Liu *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2016).Wang *et al.* (2024e)则通过岩石学—热动力学模拟发现,年轻的具有厚的沉积层的大洋板片,在缓慢

汇聚条件下,可在弧前深度发生底辟,且可移除 80% 的俯冲碳,并在弧下岩石圈形成一个巨量的碳储库,进一步认为这可能是希腊吉拉迪群岛和哥斯达黎加前弧区域最主要的碳释放机制.最新关于不纯大理岩的高温高压实验研究进一步揭示,不纯大理岩在不同深度底辟后的命运:在弧前深度,不纯大理岩与地幔楔界面会形成硅酸盐熔体—富镁灰岩和含水辉石岩层,此时硅酸盐熔体对弧岩浆碳输出的贡献比较微弱;而在弧下深度,则会形成碳酸盐熔体—石榴石岩/单斜辉石岩层—富菱镁矿的二辉橄橄榄岩,此时碳酸盐熔体有利于实现沉积碳的有效萃取和深部循环(Wang *et al.*, 2024a).Zhu *et al.* (2023)则对富稀土的海相沉积物开展了高温高压实验和浮力计算研究,提出富稀土的海相沉积物能从俯冲板片中拆离,形成浮力底辟体,进而导致大陆岩石圈地幔中巨量稀土富集;其中的碳酸盐对富稀土底辟体的形成起到了促进作用.

计算地球动力学模拟研究指示,俯冲带超高压变质岩在弧下深度可从板片拆离进入地幔楔内部,在地幔楔中与橄橄榄岩一起发生部分熔融可以产生不同成分的大陆弧安山岩浆(Behn *et al.*, 2011; Marschall and Schumacher, 2012; Nielsen and Marschall, 2017),由此提出了弧岩浆成因的壳幔混杂岩熔融模型.这种物理混合作用不同于俯冲带流体交代的化学混合作用(郑永飞等, 2022).如果壳幔混杂岩底辟作用可行的话,也可以把碳从俯冲板片以固体形式迁移到地幔楔中.对于壳幔混杂岩熔融模型是否成立仍然有待验证,在地球动力学上需要解决的问题是俯冲板片—地幔楔界面如何从挤压转换到拉张从而使壳幔混杂岩能上升进入地幔楔内部.

2.2.5 俯冲板片固态碳迁移的其他过程 含碳的俯冲物质,不仅包括俯冲板片盖层沉积物,而且包括俯冲地壳中的火成岩和地幔岩石,都可以从俯冲板片中拆离,从而减少进入深部地幔的俯冲碳量.这些物质部分在俯冲带浅部从俯冲板片中拆离,形成增生楔(Tewksbury-Christle *et al.*, 2021; 郑永飞等, 2022).在更深的弧前到弧下深度,俯冲沉积物既可以形成底辟体上升进入地幔楔,也可以作为构造岩片或混杂岩沿俯冲隧道折返回地表形成造山楔(Guillot *et al.*, 2009; 郑永飞等, 2022).除了俯冲板片本身的沉积物之外,俯冲板块可能在弧前位置对上覆板块发生侵蚀作用,将其中的地壳物质刮削下来并一同进入俯冲隧道(e.g., Stern, 2020;

Straub *et al.*, 2020). 如果这个过程发生的话,来自上覆板块的固态碳也会被卷入俯冲隧道过程,与俯冲板片中固态碳一样参与俯冲带碳循环过程. 与这些构造或机械过程相关的固态碳通量及影响因素很大程度上尚不清楚. 有研究表明,海沟处的沉积物刮削作用可能会剥离高达全球俯冲沉积物中35%的沉积物(Straub *et al.*, 2020).

2.2.6 制约俯冲板片脱碳的因素 俯冲带的脱碳机制主要受控于俯冲板片的物质组成和几何结构、俯冲带热结构以及俯冲带氧化还原状态. 首先是俯冲板片内部的物质结构,包括板片的碳储存形式、沉积物层厚度等,影响了物质迁移方式. 对于厚的碳酸盐或沉积物层,可以通过底辟的形式去促进物质循环;而对于薄的沉积层而言,主要通过溶解脱碳或熔融脱碳为主、变质反应脱碳为辅的脱碳形式实现俯冲带的碳迁移. 其次,俯冲带物质组成、俯冲带热结构以及氧化还原状态还共同影响了俯冲带的流体类型和组成、脱碳形式、含碳相和迁移能力等. 一方面,俯冲带的物质组成和热结构共同决定了是否可以发生熔融脱碳,如碳酸盐蚀变洋壳通常只有在暖俯冲带可发生熔融脱碳. 实验岩石学研究表明,其在3 GPa/870 °C可熔融形成含水碳酸盐熔体(Chen *et al.*, 2023). 另一方面,具体的碳酸盐溶解脱碳也受控于温度、压力、流体的性质(盐度、pH等; Galvez *et al.*, 2016; Farsang *et al.*, 2021)、反应介质组成(Tumiati *et al.*, 2017)及碳酸盐种类(图5)等因素. 除了碳酸盐之外,俯冲板片还富含有机碳. 这些有机质在俯冲过程中会发生碳化—石墨化(Beyssac and Rumble, 2014),而石墨的低溶解度和低迁移性为这些有机碳被带至弧下深度甚至更深的地幔内部提供了条件(Hu *et al.*, 2023). 然而,当俯冲带中氧化性流体流经这些有机碳时,将会导致氧化脱碳(e.g., $C + O_2 \rightarrow CO_2$). 同理,俯冲带中的无机碳也可能通过氧化还原反应,形成 CH_4 、石墨等还原性碳(Galvez *et al.*, 2013)而阻碍溶解脱碳,但就俯冲带氧化还原反应脱碳效率和通量的问题,目前研究尚有限而缺乏评估.

3 俯冲板片—地幔相互作用过程中的固碳作用

俯冲板片向地幔楔的碳传输主要通过流体形式实现. 俯冲带流体从俯冲板片中脱出之后将交代地幔楔,由于俯冲带流体一定程度上继承了源区的

物理化学性质,可以将不同俯冲板片源区的化学组成信息和氧化还原特征传递到地幔楔交代岩中(Malaspina *et al.*, 2009, 2017; Zheng, 2019; Ague *et al.*, 2022). 板片中的碳通过变质反应脱碳、溶解脱碳或熔融脱碳等形式释放到流体中,形成COH流体或碳酸盐熔体,这些流体离开俯冲板片向上迁移与上覆地幔楔橄榄岩反应,可以将来自俯冲板片的碳暂时固存在地幔楔中.

板片来源的含碳酸盐流体与地幔楔反应,通常形成碳酸盐+富Mg硅酸盐矿物+还原性碳+铁的氧化物的交代组合. 有研究人员通过高温高压实验以及热力学计算,模拟了俯冲带中蛇纹石化超镁铁质岩石与氧化性COH流体之间的反应过程. 实验结果显示,在反应进行的初始阶段蛇纹石发生迅速碳酸盐化,形成菱镁矿并有效固碳,这些菱镁矿化的地幔楔橄榄岩可以包含有30%的 CO_2 含量,并固定掉初始流体中70%~95%的碳(Beinlich *et al.*, 2014; Menzel *et al.*, 2018, 2024). 在1~2 GPa、500~650 °C条件下,反应产物通常为菱镁矿+滑石+绿泥石+石英+叶蛇纹石,对应于自然界中常出露的(石英)滑石菱镁岩. 其中石英的稳定域受温度和流体中 X_{CO_2} 含量的控制,低温、高 X_{CO_2} 含量时,更有利于形成石英菱镁岩;反之,通过蛇纹石碳酸盐化分解形成的石英将在富水溶液中发生溶解. 例如,阿曼的萨迈尔(Samail)蛇绿岩体中的石英菱镁岩记录了低温条件下的地幔楔固碳反应,这些石英菱镁岩被认为是板片变质沉积物起源的含 CO_2 流体与地幔楔橄榄岩在地幔楔前缘深度(90±15 °C、10~50 km)反应的产物(Falk and Kelemen, 2015; Menzel *et al.*, 2022). 在2 GPa压力条件下,当温度超过650 °C时,叶蛇纹石的稳定域随着流体中 X_{CO_2} 含量的减少显著缩小;当 $X_{CO_2} < 0.1$ 时,顽火辉石成为新的富硅富镁交代矿物相,反应产物通常为菱镁矿+绿泥石+顽火辉石+滑石+橄榄石+叶蛇纹石. 因此,在较高的温度和压力条件下,固碳产物逐渐接近于碳酸盐化辉石岩/橄榄岩. 随着温度的升高,碳酸盐化的平衡流体中 X_{CO_2} 含量也增加,表明温度的增加对固碳作用具有抑制作用,而压力作用对固碳作用影响相对有限. 因此,弧前区域得益于洋壳释放流体具有较高的 X_{CO_2} 以及相对低的弧前温度而发生显著固碳.

除了初始流体的 X_{CO_2} 、温度、压力的影响之外,地幔楔固碳效率还受到氧化还原反应的影响. 在北

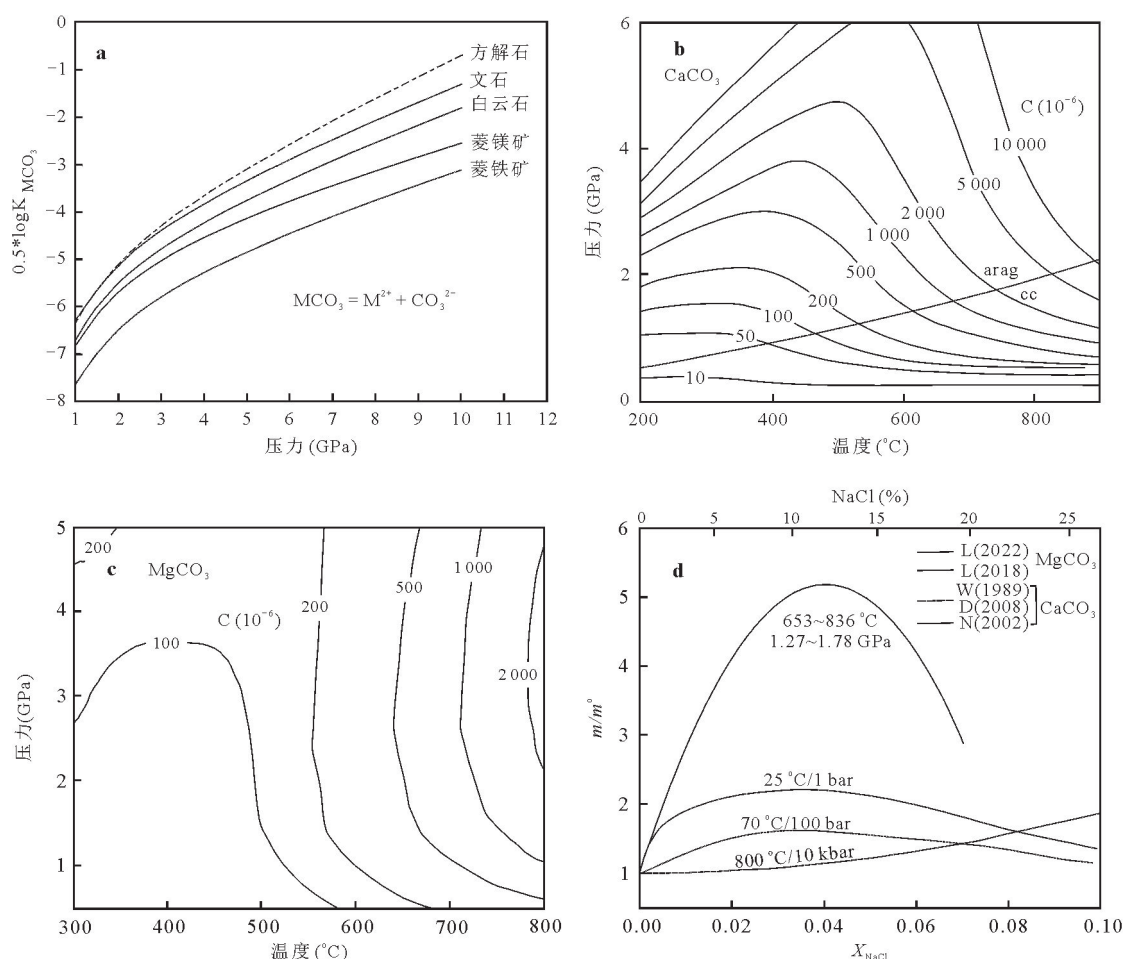


图5 碳酸盐溶解度的制约因素.

Fig.5 Controlling factors of carbonate solubility

a. 不同的碳酸盐矿物在纯水中的溶解度随压力的变化 (Pan *et al.*, 2013); b. CaCO_3 在 CaCO_3 饱和的富水流体中的溶解度随温度和压力的变化 (Kelemen and Manning, 2015); c. MgCO_3 在菱镁矿饱和的富水流体中的溶解度随温度和压力的变化 (Lan *et al.*, 2023); d. NaCl 溶液中碳酸盐溶解度相对于纯水 (m/m^0) 随 NaCl 浓度的变化 (Li and Wang, 2022), 其中 L(2022) 引自 Li and Wang (2022), L(2018) 引自 Li *et al.* (2018a), W(1989) 引自 Wolf *et al.* (1989), D(2008) 引自 Duan and Li (2008), N(2002) 引自 Newton and Manning (2002).

祁连玉石沟造山带橄榄岩中的次生橄榄石内部发现了原生的甲烷+氢气+石墨 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{Grp}$) 流体包裹体, 根据流体包裹体的稀有气体同位素组成和矿物组合中不可见的其他被氧化的富 Fe 矿物相, 被认为可能直接起源于俯冲洋壳 (Song *et al.*, 2009). 而同属于玉石沟橄榄岩体的另一组残留的新鲜橄榄岩内部也发现了大量的富甲烷流体包裹体, 但这些甲烷流体包裹体通常与蛇纹石、水镁石、磁铁矿和菱镁矿共生, 指示了 COH 流体与地幔橄榄岩反应形成非生物成因甲烷 (Zhang *et al.*, 2021). 在 Izu-Bonin-Mariana 俯冲带上方的高压弧前蛇纹岩泥火山系统中, 孔隙水中发现了不同的碳种类, 包括碳酸盐离子 (CO_3^{2-})、短链羧酸 (甲酸为 HCOOH , 乙酸为 CH_3COOH)、低分子量烷烃 (甲烷

和乙烷分别为 CH_4 、 C_2H_6) (Eickenbusch *et al.*, 2019), 以及在蛇纹岩中发现了有机质 (Plümper *et al.*, 2017), 这些低分子量烷烃和短链羧酸可能通过与蛇纹石化过程密切相关的费托类反应 (Fischer-Tropsch type, FTT) 形成 (e.g., Boutier *et al.*, 2021). 针对地球深部蛇纹岩化过程中由氧化碳产生低分子碳氢化合物的非生物成因机制, 已展开了一定的实验研究 (e.g., McCollom, 2016), 但结果存在很大争议. 非生物凝聚碳质物质在低压低温水化洋壳中具有热力学稳定性, 且在天然样品中被发现 (Sforna *et al.*, 2018). 尽管含非生物凝聚态碳质物质的蛇纹岩被认为是深层微生物生命的孵化器 (Plümper *et al.*, 2017), 但我们对蛇纹岩化过程中完整的碳转化过程, 特别是与弧前地幔相关的高压

条件下的碳转化过程,仍缺乏深入理解(Debret *et al.*, 2022).

实验岩石学发现,碳酸盐熔体与橄榄岩反应受控于反应物的初始成分和反应的温压条件.这些反应一般生成单斜辉石,造成橄榄岩中辉石总含量升高;还会生成碳酸盐矿物(菱镁矿、白云石、方解石等)和其他交代矿物(如磷灰石、独居石、尖晶石、长石、钛铁矿和硫化物等),并留下特殊的岩石学特征如CO₂包裹体、碳酸盐熔体包裹体/囊、反应边结构等(邓黎旭等, 2019).当碳酸盐富Ca时,主要生成单斜辉石;在高压下,还会使碳酸盐熔体向富Mg熔体演化;当碳酸盐熔体富Mg低Ca时,在高温高压条件下可能会消耗单斜辉石并生成斜方辉石;当碳酸盐熔体富Na低Ca时,会有硬玉等矿物生成;当碳酸盐熔体含水时,也可生成含水矿物如角闪石、金云母等.受碳酸盐熔体交代橄榄岩中单斜辉石一般具有高的Mg[#]和Ca/Al比值,在微量元素上往往会显示出高的(La/Yb)_N、Eu/Ti、Zr/Hf、Y/Ho和REE/HFSE等比值的特征.根据这些特征,在许多大陆碰撞带出露的造山带橄榄岩和上盘岩浆岩中的地幔包体中识别出了俯冲板片来源碳酸盐熔体的交代作用(e.g., Sapienza *et al.*, 2009; Su *et al.*, 2016, 2017; 宗克清和刘勇胜, 2018; Consuma *et al.*, 2020, 2021; Borghini *et al.*, 2023),但是对碳酸盐熔体交代作用的时间、来源、组成、规模和效应等还缺乏明确限定.

在大别造山带毛屋和苏鲁造山带芝麻坊橄榄岩中,发现了菱镁矿±金云母±钛斜硅镁石(Mgs±Phl±Ti-Chu)矿物组合,记录了深度均大于90 km的碳质流体交代作用(Zhang *et al.*, 1994, 2007; Ye *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2021).毛屋地体中石榴单斜辉石岩具有轻Mg同位素特征,并且在锆石内部发现有碳酸盐包裹体,相对应的交代年龄为457±55 Ma,指示着毛屋地体记录了原特提斯大洋板片通过超临界流体溶解脱碳的形式释放富Mg碳酸盐并交代地幔楔的证据(Shen *et al.*, 2018).

在挪威西片麻岩省Bardane造山带橄榄岩中的交代成因超硅石榴石中,发现主要组成为金云母+白云石(或菱镁矿)+斜方辉石±单斜辉石+尖晶石+单质碳(石墨或金刚石)的包裹体,有些包裹体中还发现有硫化物、锆石、金红石、磷灰石等(Scambelluri *et al.*, 2010),反映这些橄榄岩受到了俯冲大陆板片来源富集COH和硅酸盐的超临界流体或熔

体的交代作用.但是,对于该区造山带橄榄岩所记录的交代期次和交代过程仍存在争议. Van Roermund *et al.* (2002)认为,交代作用发生在3.4~4.1 GPa和840~900 °C,而 Scambelluri *et al.* (2010)则认为存在多期交代,交代过程从进变质条件(<2.5 GPa/750 °C)一直持续到峰期变质条件(6.5~7.0 GPa/1 000 °C),其中含碳相转变受到温度压力条件和多阶段交代流体渗透的综合影响.

Kotková *et al.* (2021)在欧洲 Variscan 造山带 Bohemian 地体中发现,石榴辉石岩和石榴橄榄岩中发育含白云石的多相包裹体,其中该石榴辉石岩具有类金伯利岩质的碳酸盐-硅酸盐的全岩组成.研究发现,包裹体中的碳酸盐成分来源于板片起源的超临界流体,并通过交代作用诱发了地幔熔融,熔体结晶分异产生堆晶并形成石榴辉石岩;而经石榴辉石岩分离结晶后的残余熔体进一步与围岩橄榄岩反应,形成富碳酸盐的多相包裹体并被橄榄岩所记录.这些观察与超高压榴辉岩和脉体中发现的超临界流体具有强的碳、硫和高场强元素的迁移能力相符合(Chen *et al.*, 2022; Jin *et al.*, 2023),指示超临界流体可能是弧下到后弧深度俯冲板片向地幔楔碳传输的重要介质.超临界流体与橄榄岩反应,不仅会导致地幔楔中碳的加入,而且会导致交代橄榄岩和辉石岩的形成(Malaspina *et al.*, 2006; Scambelluri *et al.*, 2010; Su *et al.*, 2025).

除了氧化形式的碳之外,俯冲板片来源的深部含碳流体与橄榄岩反应还会形成还原形式的碳.在大别造山带绕拔寨橄榄岩内部发现甲烷+金刚石+菱镁矿(CH₄+Dia+Mgs)的多相包裹体(Wang *et al.*, 2023b),在毛屋橄榄岩及交代脉体的菱镁矿中发现更复杂的含还原碳的流体包裹体,其中的还原碳包括甲烷、石墨/无定形碳和其他含亚甲基和亚甲基的有机化合物等(Su *et al.*, 2025).挪威西片麻岩省Bardane造山带橄榄岩中也发现了同时含有碳酸盐矿物和单质碳的包裹体(Scambelluri *et al.*, 2010).这些发现指示,超高压变质条件下由壳—幔之间氧逸度差异所驱动的含碳相的转变,对地幔楔固碳效率、俯冲型金刚石碳库的形成、含碳酸盐组分的熔/流体演化具有重要意义.由此可见,俯冲板片上覆地幔楔是俯冲板片脱碳的碳汇,不同深度、不同地温梯度、不同X_{CO2}以及不同氧化还原性质的COH流体与地幔之间的反应产物会有所不同,即固碳效率也大相径庭.目前针对地幔楔交代

岩的研究仍相对有限,尤其是地幔的固碳效率、壳幔相互作用过程中含碳相转化以及俯冲型金刚石成因等问题,仍然需要进行深入研究.这对我们进一步理解汇聚板块边缘岩浆中的碳通量问题及气候环境效应、深部碳酸盐熔/流体的行为与造山带成矿等科学问题至关重要.

4 汇聚板块边缘岩浆活动:碳的循环与释放

在汇聚板块边缘,从地壳表层俯冲进入地幔深部的碳很大一部分会通过岩浆活动再循环回到地表.其中,火成碳酸岩是一个比较特征的表现形式,既可能是沉积碳酸盐台地底辟—熔融的直接岩浆产物(Chen *et al.*, 2016, 2021),也可能是碳酸盐化地幔交代岩的熔融演化产物.碳酸盐化地幔交代岩中的交代流体通常具备较高的 X_{CO_2} ,其初始熔体通常为碳酸盐—硅酸盐组分,但伴随着熔体上升过程中的减压过程,可能会发生碳酸盐—硅酸盐熔体的不混溶分离,从而形成火成碳酸岩和硅不饱和的碱性岩浆,比如碱性玄武岩、霞石岩等(van Achterbergh *et al.*, 2002; Shatskiy *et al.*, 2019; Zhao *et al.*, 2022).在中亚造山带大理湖玄武岩中的地幔橄榄岩包裹体内部发现了碳酸岩熔体囊,被认为记录了俯冲的沉积碳酸盐底辟上升并与地幔楔橄榄岩相互作用的证据(Liu *et al.*, 2015).在华北克拉通北缘汉诺坝碱性玄武岩中以及北祁连造山带绿梁山片麻岩和超基性岩中,均发现火成碳酸岩侵入体,这些碳酸岩也都被认为是沉积碳酸盐岩台地底辟的产物(Chen *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2018).在华北克拉通中央造山带丰镇古元古代碳酸岩中发现了榴辉岩捕虏体,记录了古元古代的冷俯冲事件,其中碳酸岩为再循环的碳酸盐化洋壳的熔融产物(Xu *et al.*, 2018).

但对于绝大多数大洋俯冲带和大陆碰撞带来说,火成碳酸岩发育不显著.在大洋俯冲带之上,主要的岩浆作用产物通常为玄武质岩浆(大洋弧)和安山质岩浆(大陆弧).在大陆碰撞带中,岩浆作用产物更为复杂,涵盖从基性岩到酸性岩的广泛类型且以长英质岩石为主体(郑永飞等, 2022, 2024),这些硅酸盐岩浆的喷出也伴随着大量碳的释放. CO_2 是汇聚板块边缘火山活动所释放的除了水蒸气之外最主要的气体,通常占火山气体排放量的~10% (Burton *et al.*, 2013).这些碳在汇聚板块边缘

岩浆中常常以溶解的 CO_2 或者 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的形式被迁移.其中溶解的含碳相类型和溶解度受温度、压力和岩浆性质的影响; CO_2 在熔体中的溶解度随岩浆 SiO_2 含量的增加而降低.对于基性岩浆或硅不饱和岩浆来说,如玄武岩和碱性岩浆(霞石岩、黄长岩),碳主要以 CO_3^{2-} 的形式溶解在岩浆中(Kohn *et al.*, 1991; Matthey, 1991; Brooker, 1994).

对于酸性流纹质岩浆来说,碳主要以 CO_2 分子的形式溶解在岩浆中(Blank *et al.*, 1993; Focru and Lcor, 2008).而中性硅酸盐岩浆(如安山岩)中,这两种溶解形式的碳相均存在(Mysen *et al.*, 1975; King and Holloway, 2002; Botcharnikov *et al.*, 2006).岩浆中的阳离子种类和丰度也一定程度上影响了 CO_2 在岩浆中的溶解度,其中碱金属和碱土金属元素的含量越高、溶解度越高,而对溶解度起到显著影响作用的碱金属和碱土金属元素依次是: $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ (Dixon, 1997; Lowenstern, 2001).此外, CO_2 在岩浆中的溶解度随压力的显著降低而显著降低,且对于硅不饱和的岩浆来说,效应越是显著(Lowenstern, 2001; Focru and Lcor, 2008).岩浆温度对于 CO_2 溶解度的影响相对复杂,受到了 CO_2 在熔体中的溶解形式的制约.对于酸性岩浆来说,溶解形式主要为 CO_2 分子,由于分子气体的溶解度普遍随着温度的升高而下降,因此温度与溶解度呈负相关关系;而溶解形式为 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 这类带电基团时,溶解度则随着温度的升高而升高(Mysen *et al.*, 1975; Lowenstern, 2001).但总体上,温度对 CO_2 在岩浆中的溶解度的影响相对于岩浆成分和压力效应的影响来说是相对微弱的.

汇聚板块边缘岩浆中溶解碳的含量受到板片输入、地幔源区组成、熔体比例、结晶作用和去气作用的综合影响.其中,岩浆去气作用的普遍存在导致准确估算初始岩浆 CO_2 含量存在显著挑战. Plank and Manning (2019)指出,原生弧玄武岩中可能溶解并运输高达 1 % 的 CO_2 . Kelley and Fischer (2025)通过对全球弧火山作用的系统分析,认为最高 CO_2 含量可达 $6\,000 \times 10^{-6}$ 到 1.6 %,其中 $\text{MgO} \geq 5\%$ 的弧玄武岩平均 CO_2 含量为 $560 \times 10^{-6} \pm 741 \times 10^{-6}$.在岩浆演化过程中,初始的岩浆通常为更基性的低硅岩浆,具有相对高的 CO_2 溶解度.随着岩浆的演化,成分逐渐向酸性方向发展.同时,岩浆在上升过程中,随着压力的降低, CO_2 及其他挥发份的溶解度持续下降,逐渐导致挥发份在岩浆中达到饱和

状态,并从熔体中逸出.这些挥发份的积聚进一步推动了岩浆的上升和迁移,最终在地壳浅层释放.考虑到大多数上升的熔体仍然就位在地壳层次并作为侵入体演化,这意味着汇聚板块边缘交代地幔产生的大部分岩浆 CO_2 在很深的地方就开始去气并作为(超临界)流体存在于地壳中.

熔体成分变化会影响 CO_2 溶解度进而影响流体饱和的深度(Wieser *et al.*, 2022),高 CO_2 溶解度的岩浆会在较浅的深度达到流体饱和.由于去气作用,这些熔体在上升穿过地壳时会在浅层形成超临界富含 CO_2 的流体相.这些富含 CO_2 的深部流体通过地壳上升,可以与岩浆流动脱耦(Edmonds *et al.*, 2022).因此, CO_2 不仅通过喷出地表的火山岩浆释放,而且从地壳深部停滞的熔体/岩浆中释放.这样的话,很难估计和模拟弧火山的全球 CO_2 排放,因为这些碳排放从地壳深处开始,是侵入和喷出事件共同作用的结果.火成岩的非喷发 CO_2 脱气在很大程度上超过了火山爆发期间排放的 CO_2 (Fischer *et al.*, 2019).这样的话,很大一部分俯冲碳仍然储存在岩石圈中,可能以交代碳酸盐的形式或储存在较浅的含水层中.此外,岩浆侵入到沉积碳酸盐岩的过程会导致熔体—碳酸盐相互作用而产生大量 CO_2 (Iacono-Marziano *et al.*, 2009; Mason *et al.*, 2017),这增加了行星尺度上分析火山 CO_2 排放的复杂性.

正如上述所提及的,汇聚板块边缘通过岩浆活动释放回大气中的碳具有3种碳源(俯冲板片来源的碳、地幔本身的碳、地壳中的碳).区别和定量这些释放碳的碳源和通量问题是目前的难点,但对我们理解汇聚板块边缘深部碳循环的效率问题具有重要意义.现有的相关研究主要通过测量与岩浆活动相关的喷气孔、地热井、泉水和温泉中气体样品的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 、 He/CO_2 丰度以及 $\delta^{13}\text{C}$ 等参数进行碳源的识别.由地壳碳酸盐大规模变质反应脱碳释放的气体通常表现出 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值 $<1 R_A$ 的特征,而深部岩浆起源的这些气体通常表现出高的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值和类地幔的 $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ 组成.因此,根据He-C同位素组成和 $\text{CO}_2/^3\text{He}$ 等指标可以鉴别出地壳物质加入的特征,而弧岩浆释放出的气体普遍具有比MORB更高的 $\text{CO}_2/^3\text{He}$ 组成,指示再循环的地壳碳酸盐岩或浅层地壳碳酸盐变质反应脱气的加入(Marty and Sano, 1989; Varekamp *et al.*, 1992).但是,对不同碳源碳的相对比重的定量仍缺乏较好的制约手段.

由于汇聚板块边缘岩浆过程发生了广泛的脱气作用,岩浆岩中很少有深部碳的残留,仅在一些地幔捕虏体和地体橄榄岩中记录了俯冲带COH流体与地幔楔橄榄岩反应的交代作用证据.对于板片来源的富碳酸盐的流体而言,受控于温度和压力,与橄榄石的反应有时还伴随着脱 CO_2 行为,例如:橄榄石+富碳酸盐熔体1=单斜辉石+熔体2+ CO_2 ,这些得以被一些交代矿物(如单斜辉石或角闪石)所捕获(Sun *et al.*, 2013).碳酸盐交代形成的地幔交代岩,通常继承有碳酸盐熔体的地球化学特征(Rudnick *et al.*, 1993).此外,近些年来,金属稳定同位素地球化学的发展为示踪沉积碳酸盐的再循环提供了新的地球化学指标,相关的综述文献可见Liu and Li (2019)、Li (2022)和Liu *et al.* (2022).

5 大洋俯冲带深部碳循环

相对于大陆俯冲带,大洋俯冲带关于深部碳循环相关的研究(板片碳储库、板片脱碳行为及碳的迁移、火山碳释放)较为充分(张立飞等, 2017; 刘勇胜等, 2019; Plank and Manning, 2019; 兰春元等, 2022; 陈雪倩和张立飞, 2023).一方面,洋壳的结构相对陆壳来说更为简单和明晰,国际大洋钻探计划(如DSDP、ODP和IODP)提供了大量关于火成岩洋壳及其盖层沉积物的标本,有利于我们更好地了解和归纳洋壳结构以及影响洋壳碳储库结构的影响因素(Plank, 2014).另一方面,大洋俯冲带发育弧火山作用,火山活动所伴随的碳是地球深部碳释放主要途径之一且更具观测性.

大洋俯冲带输入的碳包括俯冲大洋板片中沉积物、火成岩洋壳和地幔中的钙质碳酸盐和还原有机碳.大洋板块的岩性结构相对简单,但洋壳发育的纬度、陆源的补给、洋盆的平均水下深度、大洋扩张速率和海洋生物生产力等因素的共同作用,导致了不同俯冲带中俯冲大洋板片的碳输入通量的差异以及有机碳和无机碳比例的差异.蛇纹岩化作用在慢速扩张的洋中脊最显著,但大多数俯冲大洋岩石圈并不具有大规模的与蛇纹岩化伴生的无机碳库.因而,大洋碳酸盐化蛇纹岩对全球俯冲带碳循环的贡献较小,可能仅对少数俯冲带比较重要.例如,在South Sandwich边缘的火山岩中识别出洋底蛇纹岩来源物质的巨大贡献(Qiao *et al.*, 2025及其参考文献),表明它可能是俯冲碳以大洋碳酸盐化蛇纹岩占主导的典型示例.尽管俯冲板片弯曲外

隆处的蛇纹石化已得到大量地球物理观测的支持, 但还缺乏天然样品观察的直接证据; 因此, 其在俯冲带碳循环中的贡献还有待研究.

与橄榄岩的碳酸盐化作用相比, 洋壳的碳酸盐化则更为普遍. 海水来源流体在上部洋壳火山岩中的循环有利于碳酸盐矿物的低温沉淀. 尽管一些生物和非生物过程会导致 CO_2 还原并沉淀形成轻同位素组成的碳, 但蚀变洋壳中碳酸盐主要是海水来源并具有重的碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C} \approx 0\text{‰}$). 在沉积物缺乏的俯冲带, 碳酸盐化洋壳是主要的碳循环储库. 而在海洋生物生产力高且洋底浅的洋壳 (如 Central American 和 New Zealand) 中, 沉积物发育, 俯冲带则以沉积的碳酸盐为主导; 相比之下, Tonga 和 Central Aleutian 等俯冲带则缺乏沉积物 (Plank, 2014). 沉积物中有机碳的保存需要快速的有机碳供给和埋藏, 因而在高生物生产力和深海碳泵发育的地方, 沉积有机碳在俯冲带中占主导地位 (Clift, 2017). 由此可见, 每个俯冲大洋板片都具有独特的形成、演化和沉积历史, 因而具有不同的碳含量、分布、反应活性和同位素组成, 进而导致不同俯冲带中碳命运的差异 (Plank and Manning, 2019).

俯冲大洋岩石圈和沉积物进入海沟后, 由于压力和温度升高, 其所携带的俯冲物质会发生物理化学转变使部分碳从俯冲板片中释放. 在大洋板片俯冲到弧下深度的过程中, 碳可以通过机械迁移、变质脱碳、溶解和熔融脱碳等方式从板片中发生丢失 (图 6). 大洋板块俯冲初始阶段沉积物的增生或底垫作用可以将一定量碳从俯冲板片中脱出, 但是正如增生楔在洋—陆俯冲带中发育而在洋—洋俯冲带中缺乏的观察所示, 这种固态碳迁移方式受大洋俯冲带上盘地壳风化剥蚀控制. 古俯冲带中混杂岩的发现表明, 俯冲板片顶部的动力环境会导致俯冲板片物质的混合并从俯冲板片中拆离. 然而, 这个过程发生与否及其规模大小在大洋俯冲带, 特别是洋—洋俯冲带, 很难进行定量评估. 类似的, 对上覆板块弧前深度地壳物质的俯冲剥蚀作用和混杂岩或沉积物底辟的发生与否和程度也存在很大争论. 这些固态碳迁移反映了大岩石块体的刮削和底辟流动, 其在俯冲带碳循环所起作用需要结合数值模拟和天然样品观察来进行合理评估.

虽然固态碳迁移作用在大洋俯冲带碳循环中的贡献难以准确评估, 但俯冲板片中碳的丢失主要依赖于变质反应脱碳、溶解和熔融作用. 这几种脱

碳方式强烈受控于俯冲板片岩石的变质脱水和深熔作用, 因而俯冲带热结构主要决定了俯冲洋壳中无机碳的脱碳机制、释放深度和地幔楔固碳效率等. Oyanagi and Okamoto (2024) 分别对东北日本俯冲带 (典型的冷俯冲带) 和 Nankai 俯冲带 (典型的暖俯冲带) 俯冲沉积物进行脱水脱碳的热力学平衡模拟, 发现暖俯冲带中洋壳沉积物主要在 35~78 km 深度范围内发生耦合的脱水脱碳作用, 碳在流体中的溶解度从 0.12 mol/kg 增加到 8 mol/kg, 其中产生的富碳富水溶液交代弧前地幔橄榄岩之后将形成蛇纹石+滑石+菱镁矿±绿泥石±角闪石的矿物组合, 比较接近自然界观测到的滑石菱镁矿的矿物组合; 至于冷俯冲带, 弧下地幔楔深度脱水作用主要发生在 68~90 km 处, 此时流体中碳的溶解度仅介于 0.02~0.91 mol/kg 的范围内, 根据流体—地幔橄榄岩反应的热力学模拟结果, 此时交代产物几乎不发育菱镁矿等碳酸盐矿物, 即冷俯冲带中, 浅部弧下深度几乎难以固碳.

Zhang *et al.* (2021) 和 Chen *et al.* (2023) 对俯冲的碳酸盐化蛇绿岩进行了高温高压实验研究, 发现在冷俯冲带的深部弧下深度, 碳酸盐化蛇绿岩可以形成含水的碳酸盐质流体实现高效脱碳. 前者认为, 其中致密的含水镁硅酸盐相的脱水溶解碳酸盐形成了含水的富集碳酸盐的流体 (实验条件: ~850 °C/5~10 GPa; 后者认为, 流体的产生促使了碳酸盐化蛇绿岩的熔融形成了含水碳酸质流体 (固相线条件: 900~950 °C/2.5 GPa、800~850 °C/4~5 GPa、~800 °C/6 GPa). 因此, 从实验岩石学的正演结果来看, 在暖俯冲带中, 弧前深度就可以发生广泛地脱碳, 并交代弧前地幔楔形成富滑石菱镁矿和蛇纹石的矿物组合, 且确保了俯冲板片与地幔之间稳定的滑动而一定程度上缓解了地震的剧烈程度 (Oyanagi and Okamoto, 2024). 对于冷俯冲带, 板片中的碳可以保存到弧下深度, 通过富水溶液的溶解或水致熔融的形式脱出, 超临界流体也可能起到很重要的作用. 外来流体的加入让冷俯冲带中沉积物和洋壳的溶解脱碳作用更加容易实现, 并在弧前深度完成高效的碳的搬运和迁移. Scambelluri (2016) 对意大利西阿尔卑斯 Ligurian Voltri 地体中的大理岩和碳酸盐化蛇纹岩进行详细的岩石学研究, 认为俯冲洋壳中的蛇纹岩在 2.0~2.5 GPa、550 °C 条件下脱出富水溶液, 并在向上迁移的过程中溶解大理岩中碳酸盐形成 COH 流体, 这些流体

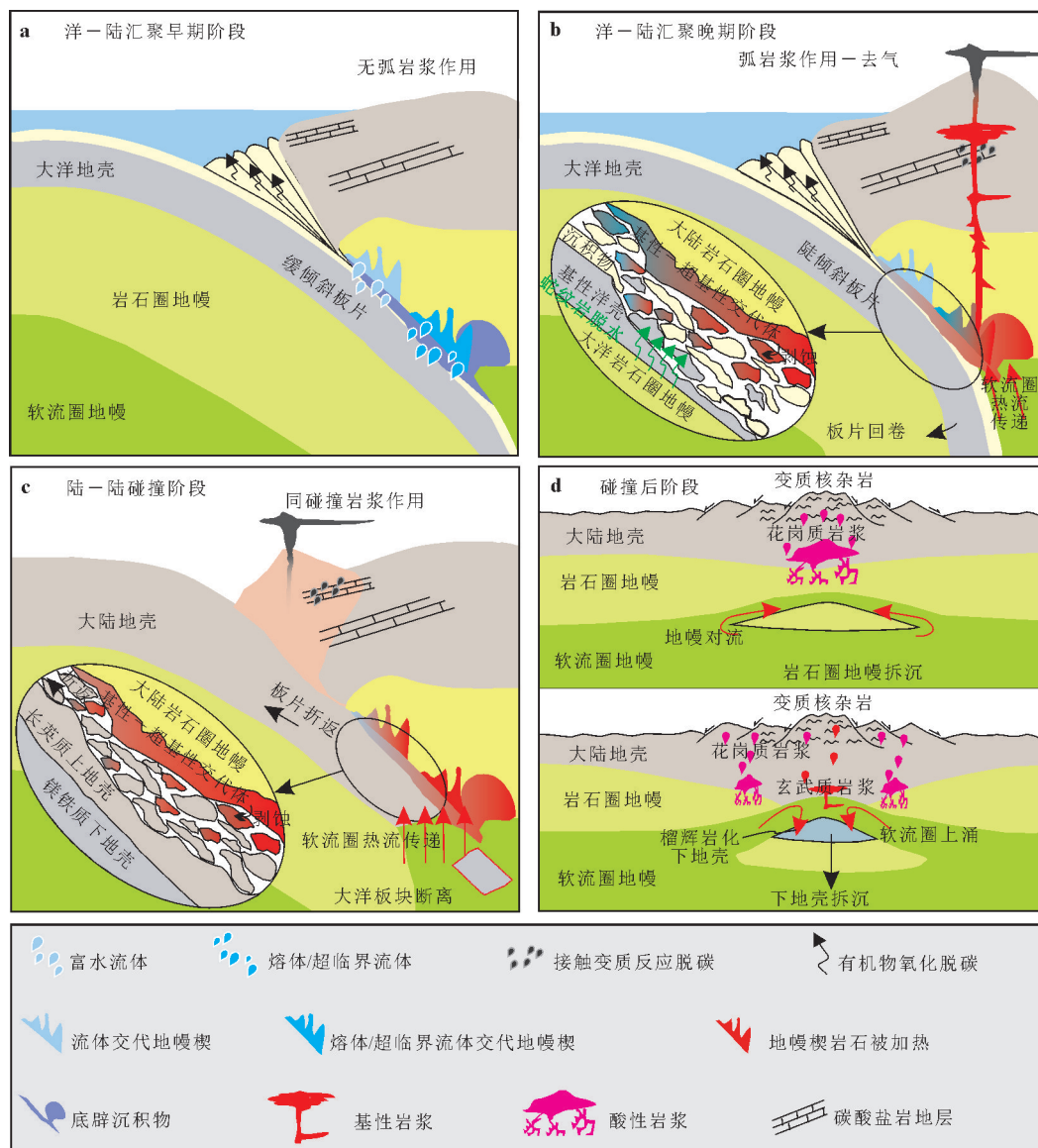


图6 汇聚板块边缘不同演化阶段的碳行为示意图

Fig.6 The schematic diagram showing carbon behavior at different evolutionary stages at convergent plate margins

交代上覆的弧前地幔楔可以有效固碳. 因此, 真实的俯冲带中脱碳作用可能更为复杂. 由此可见, 俯冲板片的脱碳并不是以单一机制实现, 若干机制可以并行或串联运行. 因此, 准确评估和模拟全球尺度的碳循环需要充分考虑每个俯冲带的独特性, 包括其热结构、俯冲板片的组成结构等.

俯冲板片岩石所脱出来的COH流体在迁移过程中有可能通过各种固碳反应(板片内部流体-岩石相互作用、氧化还原反应等)而无法抵达地幔楔. 俯冲板片内部流体-岩石相互作用对碳的固定和更深度的俯冲起到了重要作用. Piccoli *et al.* (2016)在阿尔卑斯科西嘉地区发现了榴辉岩相大理岩及交代成因的碳酸盐脉体, 表明俯冲洋壳变质

脱出的富水流体溶解碳酸盐形成的COH流体在迁移过程中与硅酸盐反应可以重新沉淀出文石. Li *et al.* (2024)在研究西南天山俯冲变质沉积岩的过程中发现, 由蚀变洋壳脱出的游离的COH流体在与板片上层的沉积岩相互作用过程可以形成难溶的富Fe菱镁矿和白云石. 对于碳酸盐化榴辉岩内部或者榴辉岩与沉积碳酸盐接触边界, 碳酸盐矿物与基性矿物在流体渗透作用下可以发生Ca-Mg交换, 导致钙质碳酸盐往富镁碳酸盐转化(Wang *et al.*, 2014), 从而极大地降低碳酸盐矿物的溶解度, 有利于俯冲碳酸盐的保存(Farsang *et al.*, 2021; Lan *et al.*, 2023). 此外, 含碳流体在俯冲带中可以通过氧化还原反应形成的溶解态的0价碳, 并在达到饱和

之后以石墨的形态保存在俯冲板片中,最终随板片俯冲到更深的地幔区域. Zhu *et al.* (2023) 在西南天山中发现了富石墨的榴辉岩相脉体,记录了碳酸盐榴辉岩释放的氧化性 COH 流体被榴辉岩相硅酸盐矿物还原,形成了石墨并沉淀出其他碳酸盐矿物. 石墨碳通常表现为高稳定性和低迁移性,能很好地保存在俯冲板片中. Hu *et al.* (2023) 在西南天山泥质片岩中发现了具有异常负 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (-24.7% 至 -22.5%) 的石墨,被认为是俯冲的沉积有机碳被俯冲至弧下深度 ($>80\text{ km}$) 的证据. 石墨化可能是洋壳中有机物在俯冲带中的普遍归宿,随着俯冲进行到 $>120\text{ km}$ 的深度,石墨可能向金刚石发生相变,形成重要的金刚石碳库.

在大洋板片俯冲的晚期阶段,板片回卷/后撤会引发软流圈对流上涌,进而加热小地幔楔中的交代岩,诱发部分熔融并形成镁铁质弧岩浆 (Zheng, 2019). 在此过程中,赋存在地幔交代岩中的碳通过岩浆作用产物的火山喷发释放. 值得注意的是, CO_2 的释放并不仅限于火山喷发,而是从地壳深部就开始通过土壤、温泉和热液系统扩散去气,同时仍有很大一部分碳被储存在岩石圈中. 由于火山作用 CO_2 排放具有非稳态和非点状来源分布的特征,对火山作用 CO_2 通量的估计还存在很大不确定性. 此外,大陆板块边缘具有比大洋板块边缘更厚的碳酸盐层,因此大陆弧火山作用所释放的 CO_2 相对于大洋弧火山作用来说很大一部分来自陆表碳酸盐的再活化. 而相比之下,大洋弧火山作用可能释放更高丰度的 CH_4 气体,这得益于其相对较浅的弧下深度以及弧前区域广泛的蛇纹石化作用. 弧前深度交代形成的蛇纹石化或者绿泥石化橄榄岩有可能被俯冲板片携带到弧下深度,这些超镁铁交代岩会在弧下深度发生脱水脱挥发分作用,所形成的流体也会交代上覆地幔楔橄榄岩,最终影响弧岩浆岩的成分 (Spandler and Pirard, 2013; Zheng, 2019; Yin *et al.*, 2023). 由此可见,先前赋存在弧前地幔楔中的碳可能会被带到弧下深度重新活化参与弧岩浆岩形成而释放到大气中,这进一步增加了俯冲带碳通量估算和模拟的复杂性. 由于俯冲板片—地幔界面相互作用的复杂性,相较于俯冲板片输入通量和弧火山作用的输出通量,俯冲板片向地幔楔的输入通量和俯冲板片向地球深部的输入通量的不确定性更大.

随着大洋板片从弧下深度 ($80\sim160\text{ km}$) 继续俯

冲到后弧深度 ($>200\text{ km}$), 分别在弧下深度形成小地幔楔,在后弧深度形成大地幔楔 (Zheng, 2019). 小地幔楔在岛弧型玄武岩的形成中发挥了关键作用,而大地幔楔在克拉通岩石圈地幔改造、洋岛型玄武质岩浆作用及全球物质循环等方面发挥了重要作用 (郑永飞等, 2022). 弧下深度及之前的俯冲带碳循环过程可以通过高压—超高压变质岩、地幔楔橄榄岩和岛弧岩浆岩等天然样品进行观察,然而后弧深度下碳的迁移行为的研究则面临很大的挑战. 在后弧深度,大部分俯冲带具有足够高的地热梯度,使得板片地壳发生部分熔融并产生碳酸盐熔体. 这些碳酸盐熔体具有很高的活动性,会很快迁移进入周围地幔,并引发一系列化学反应. 这些反应不仅改变地幔的组成和氧逸度 (陶仁彪等, 2015), 而且将碳转化成新的更稳定的形式,如金刚石 (Dong *et al.*, 2024). 在大地幔楔深度,俯冲板片来源的碳酸盐最终通过板内岩浆 (如碳酸岩和硅不饱和碱性岩) 形式返回地表 (刘勇胜等, 2019). 中国东部新生代玄武岩可能正是这一过程的典型代表. 金属稳定同位素示踪结合其他主微量元素指标发现,中国东部新生代玄武岩源区存在来自古太平洋板片再循环碳酸盐的广泛交代作用 (Dong *et al.*, 2024; 李曙光等, 2024). 然而,俯冲板片碳酸盐组分对这些玄武岩成分及其浅表效应的定量贡献还需要进一步厘定. 总而言之,由于可供直接观测样品的缺乏,大地幔楔深度下俯冲带碳循环的过程、机制和通量等还缺乏明确的制约.

6 大陆碰撞带深部碳循环

大陆碰撞带是硅酸盐风化作用异常强烈的区域,通常被认为是一个巨大的碳汇 (Dalai *et al.*, 2002). 虽然大陆俯冲板片与大洋俯冲板片相比在初期阶段相对缺水,但是深俯冲大陆板片内部也发育与大洋俯冲带类似的流体活动,其中的含水矿物随俯冲深度增加发生变质转化,并在板片折返和碰撞后阶段发生广泛的部分熔融 (郑永飞等, 2022). 因此,尽管对大陆碰撞带聚焦于碳循环的研究相对较少,但是可以根据现有的大洋俯冲带中的碳行为记录,结合大陆同碰撞阶段及碰撞后阶段的构造体制特征,可以推测出大陆碰撞带存在类似大洋俯冲带的碳循环和脱碳作用 (图 6). 近年来的许多天然样品和理论模拟研究也表明,大陆同碰撞及碰撞后过程也伴随着广泛的板片脱碳、地幔固碳和岩浆作

用脱碳等,可能也是一个重要的净碳源(e.g., Guo *et al.*, 2021; Groppo *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2024b),因而得到了越来越多学者的重视。

被动大陆边缘储存了丰富的碳酸盐岩,它们可占据大陆地壳的20%以上,整体碳量可能是洋壳的10倍以上(Lee and Lackey, 2015)。在大陆碰撞过程中,这些厚的沉积碳酸盐岩会被一同卷入碰撞/俯冲带。大陆碰撞发生在大洋板块俯冲结束之际、大洋盆最终闭合之后,具体可以划分为软碰撞、硬碰撞和深俯冲3个阶段(郑永飞等, 2024)。尽管汇聚大陆边缘的岩石圈地幔表现为刚性,但其地壳表现为韧性(郑永飞等, 2022)。两个大陆板块的地壳首先在地壳深度发生硬碰撞挤压导致加厚,并在中等地热梯度下发生巴罗型中压角闪岩—高压麻粒岩相变质作用(Zheng and Chen, 2017, 2021),可能伴随着地壳熔融并产生同碰撞岩浆。该过程中埋藏的沉积碳经由巴罗型变质作用发生变质脱碳,另有少部分的碳则在后期下地壳部分熔融过程中发生再迁移,最终通过同碰撞岩浆释放(Nicoli *et al.*, 2022)。此外,硅酸盐熔体驱动的陆缘碳酸盐岩发生接触变质反应脱碳也是一种潜在的脱碳方式(图6c)。由于同碰撞岩浆活动相对缺乏,这种脱碳作用的规模应该不显著。高喜马拉雅结晶岩系的巴罗型变质作用被认为是该碰撞造山带主要的脱碳驱动机制(e.g., Groppo *et al.*, 2017, 2022),但已有研究对该结晶岩系岩石CO₂通量的估计差异很大,范围从0.14 Mt C/a到6.6 Mt C/a(Wang *et al.*, 2024b及其中参考文献)。这表明大陆碰撞带在同碰撞过程中作为净碳源的作用可能被低估。

当大陆碰撞进入深俯冲阶段,一个大陆岩石圈俯冲到另一个大陆岩石圈之下,导致地壳堆砌加厚。俯冲地壳在低地热梯度(通常介于<10 °C/km)下发生阿尔卑斯型高压—超高压榴辉岩相变质作用,并将持续到汇聚晚期阶段(郑永飞等, 2022)。通常认为,大陆地壳相对于大洋地壳来说更加贫水,但大陆俯冲带中高压—超高压变质脉、含水矿物和流体包裹体等发现,表明大陆俯冲带内部存在显著的流体活动(e.g., Zheng and Chen, 2016; 郑永飞等, 2016)。在大陆深俯冲过程中,陆壳可以在弧前深度发生一定程度的变质反应脱水,在此过程中的板片脱碳形式主要以溶解脱碳为主;进入弧下深度以脱出超临界流体或含水熔体的形式,因此,常见的板片脱碳形式为溶解脱碳或硅酸盐熔体驱动的

碳酸盐岩变质反应脱碳(图6c)。数值模拟和天然样品中斯石英假象和镁铁榴石发现指示,大陆板片可以俯冲到>200 km甚至300 km深度(e.g., Liu *et al.*, 2018),在超过130~150 km深度下可能发生碳酸盐沉积物熔融形成碳酸盐熔体(Korsakov *et al.*, 2006; Borghini *et al.*, 2023)。因而,碳酸盐熔体可能也是大陆俯冲带深部俯冲板片脱碳的一种主要方式。

在大陆碰撞的早期阶段,浅俯冲大陆地壳的沉积物盖层受到上覆大陆底部岩石的刮削,在上覆大陆前缘也可以逐渐堆积形成增生楔(Zheng *et al.*, 2005)。这个刮削过程可以从地壳浅部延伸到深部,导致地壳与下伏岩石圈在不同深度发生拆离,然后沿俯冲隧道折返到板块界面的不同深度形成造山楔(郑永飞等, 2022)。俯冲板片对上覆板块地壳的俯冲侵蚀作用只在一些大陆碰撞带有零星报道。沉积物或混杂岩底辟作用的脱碳形式在大陆俯冲带也可能发生,但其发生与否和规模大小还有待评估。尽管存在这些不确定性,固态碳的物理迁移在大陆俯冲带碳循环中所起作用可能比大洋俯冲带更显著。这也得到了大陆碰撞带大规模出露的钙质碳酸盐岩和大理岩的证实。在大陆碰撞的晚期阶段,深俯冲到岩石圈地幔深度经受超高压变质的地壳岩石会沿俯冲隧道大规模折返到不同地壳深度,在折返初期的降压作用会引起超高压变质岩部分熔融,局部可形成同折返岩浆作用(郑永飞等, 2022, 2024)。此时的主要脱碳形式应该是以硅酸盐熔融驱动的碳酸盐岩变质反应脱碳为主。

俯冲大陆板片在俯冲和折返过程中的变质脱碳、溶解脱碳和熔融脱碳作用得到了大陆碰撞带折返的超高压变质岩及其中脉体研究的证实(Korsakov *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2022; Guo *et al.*, 2022, 2025; Borghini *et al.*, 2023)。大别—苏鲁造山带和意大利阿尔卑斯Uten带地幔楔橄榄岩以及华北克拉通中—新生代玄武岩中橄榄岩包体中识别出俯冲大陆地壳来源的碳酸盐熔/流体的交代作用(宗克清和刘勇胜, 2018; Förster *et al.*, 2024; Gao *et al.*, 2024)。这表明俯冲大陆地壳在弧下深度析出含碳流体交代上覆小地幔楔,形成岛弧型镁铁质岩浆的地幔源区,但是由于温度较低没有发生弧岩浆作用(郑永飞等, 2016, 2022),因而也缺乏岩浆碳释放,这也是大陆俯冲带的基本特点。

在大陆碰撞结束之后,大陆深俯冲作用中止,

进入碰撞后阶段. 在该阶段, 汇聚板块边缘加厚的岩石圈根部或者由于重力不稳定性发生拆沉减薄, 或者由于软流圈侧向对流侵蚀而减薄, 将导致加厚岩石圈的根部发生丢失, 引起软流圈上涌加热减薄后的岩石圈, 使其伸展形成与俯冲无关的大陆张裂 (Zheng and Chen, 2017, 2021; 郑永飞, 2023). 这不仅使岩石圈地幔中的交代岩发生部分熔融形成镁铁质岩浆, 而且将高的热流传递到上覆加厚地壳使其发生巴肯型变质作用伴随变质脱水和部分熔融作用, 形成长英质岩浆 (图 6d, Zheng and Chen, 2017, 2021; Zheng and Gao, 2021). 因此, 对于大陆碰撞带来说, 碰撞后岩浆活动是实现深部碳循环返回地表的重要路径. 大陆碰撞带碰撞后碱性岩浆活动 (如碳酸岩、霞石正长岩) 和超钾质岩浆活动可以有效的将俯冲大陆板片甚至先前俯冲大洋板片输入到地幔楔中的碳释放到地表 (e.g., Guo *et al.*, 2021). 在大别造山带碰撞后角闪石岩和辉石岩中也识别出了大量俯冲大陆板片来源 CO_2 (Tan *et al.*, 2024). 此外, 软流圈加热或硅酸盐岩浆的侵位, 也可以驱动上覆陆壳中的地表碳酸盐岩发生巴肯型变质反应脱碳 (Wang *et al.*, 2024b) 或岩浆作用脱碳 (Wang *et al.*, 2023a), 从而增加大陆碰撞带中 CO_2 的排放 (图 6d).

关于大陆碰撞带碳排放通量的问题, 目前研究相对有限. 大陆碰撞带碳排放的源头相对复杂, 既包括深俯冲陆壳释放的碳、又包括上覆陆壳再活化释放的碳, 甚至在一些碰撞带中还有先前深俯冲的洋壳释放的碳, 这部分碳由于弧岩浆活动的夭折而得以保存至大陆碰撞结束后释放. 仅有少数研究对年轻的大陆碰撞带如印度—亚洲大陆碰撞带的碳通量有一定报道, 但是并没有取得相对一致的认识. Guo *et al.* (2021) 分析了青藏高原 55 个火山岩区的地球化学数据, 认为印度—亚洲大陆碰撞带的碳排放主要分为 3 个阶段: I. 古新世—始新世早期所释放的深部碳通量大约为 $0.055\sim 0.960 \text{ Mt C/a}$; II. 始新世早期—渐新世早期所释放的深部碳通量大约为 $23\sim 1\,834 \text{ Mt C/a}$; III. 渐新世晚期—中新世所释放的深部碳通量大约为 $0.85\sim 9.50 \text{ Mt C/a}$. Wang *et al.* (2024d) 对西藏西北部新生代超钾质岩及其中地幔捕虏体的研究, 认为超钾质岩形成于一个被碳酸盐交代的地幔; 利用蒙特卡洛模拟估算, 得到其中通过俯冲板片的碳输入为 5.6 Mt C/a , 超钾质岩释放 CO_2 的碳通量为 4.23 Mt C/a , 这个结果

要低于上述第 II 阶段的碳通量估算.

对于现今印度—亚洲大陆碰撞带的碳排放, 不同研究对象及研究方法得到的结果差异更大. Pradhan and Sen (2024) 根据热泉区测试数据外推, 所获得的喜马拉雅—青藏高原每年通过构造活动释放的 CO_2 的碳通量为 $1.8\pm 1.2 \text{ Mt C/a}$ (变质反应脱碳为主导), 加之土壤扩散排放 (岩浆活动去气为主导) 的碳通量可达 $3.6\pm 1.6 \text{ Mt C/a}$. Wang *et al.* (2024c) 根据热泉数据进行计算, 所得到的喜马拉雅造山带的变质碳通量约为 $32.4\sim 54.0 \text{ Mt C/a}$. Liu *et al.* (2024) 根据主要裂谷和断层观测数据外推, 得到的深部来源的 CO_2 释放的碳通量为 $10.1\pm 5.7 \text{ Mt C/a}$, 总碳排放量可能得达到 $26\sim 93 \text{ Mt C/a}$. 此外, Zhang *et al.* (2024) 汇编的喜马拉雅地区的总碳排放量大约为 $17\sim 84$ (平均约 26) Mt C/a . 这种不确定性主要来源于两方面: 一是对大陆碰撞带中潜在 CO_2 源岩规模的认知有限, 二是对 CO_2 产生过程及不同来源碳的释放通量的认知有限. 无论如何, 从现有的研究来看, 大陆碰撞带存在规模巨大的碳排放, 但是对于印度—亚洲大陆碰撞带在新生代时期大气 CO_2 水平变化的主要驱动因素还存在争议 (Guo *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2024), 主要有大陆碰撞挤压脱碳与大陆伸展张裂脱碳之分, 分别对应于地壳区域变质的内部热源与外部热源. 未来研究亟需在以下方面取得突破: 首先需要统一观测和计算方法; 其次要深入解析不同碳源的相对贡献, 特别是地质历史时期由大陆碰撞带地表碳活化过程, 这一关键环节在现有研究中尚未得到充分制约; 最后需完善长时间尺度的碳循环模型, 以更准确地评估大陆碰撞带在全球碳循环和气候变化中的重要性.

7 结语与展望

本文系统介绍了俯冲板片和地幔的碳储库特征、俯冲板片脱碳机制、壳幔相互作用过程固碳作用及其产物、以及岩浆活动对深部碳循环和释放的作用, 并总结了大洋俯冲带潜在碳行为及其影响因素, 以及大陆碰撞带构造体制转变及其相关的脱碳行为.

对于显生宙以来的绝大多数大洋俯冲带, 在大洋板块汇聚的早期阶段, 以低俯冲角度、挤压构造体制和低的地热梯度为特征. 在这个阶段, 俯冲板片在弧前深度发生变质反应脱水, 脱碳形式以富钙

碳酸盐溶解脱碳为主;相比之下,在弧下深度,俯冲板片脱出超临界流体或发生部分熔融,脱碳形式则以碳酸岩化泥岩熔融脱碳或富镁碳酸盐的溶解脱碳为主.这些脱出的含碳熔/流体在弧下深度交代小地幔楔,形成地幔交代岩.然而,由于板片—地幔楔接触界面温度较低而难以诱发部分熔融,该阶段通常缺乏弧岩浆作用.当进入大洋板块汇聚的晚期阶段,由于俯冲板片的回卷导致俯冲角度增加而转化呈拉张构造体制.此时,软流圈对流上涌,地热梯度升高,诱发小地幔楔中的交代岩发生部分熔融,形成俯冲带岛弧型镁铁质岩浆岩,从而向地表释放碳.对于大陆碰撞带,在碰撞初期,地壳因硬碰撞加厚而发生巴罗型变质作用,在深俯冲地壳折返阶段发生地壳深融形成同碰撞岩浆.在这个过程中,俯冲的沉积碳主要通过巴罗型变质反应脱碳和熔融作用脱碳.此外,硅酸盐岩浆的产生也可驱动上覆陆壳中的碳酸盐岩发生熔体驱动的接触变质反应脱碳.尽管已有的关于俯冲的大陆板片脱碳的研究相对有限,但大陆俯冲过程的构造体制与大洋俯冲相似,因此主要脱碳形式可能相似.至于大陆碰撞晚期阶段,由于大洋板片的回卷乃至断离,将会导致俯冲板片物质发生折返,并转化为拉张的构造体制.在折返早期阶段,伴随着超高压变质岩的降压熔融,折返地壳内部可发生由熔体驱动的变质反应脱碳.在大陆碰撞后阶段,造山带去根作用可引发软流圈上涌加热,导致碰撞后巴肯型变质作用和岩浆作用.在这些岩浆产生和演化过程中,部分地幔交代岩和地壳岩石主要通过变质作用和熔融作用以及熔体驱动的接触变质反应作用脱碳.对于溶解在岩浆中的碳最终以碳酸盐矿物的形式从岩浆中结晶出或以脱气的形式释放返回地表.

尽管关于汇聚板块边缘深部碳循环的研究目前已取得较大进展,但仍然存在一些亟需解决的科学问题,主要集中在一下4个方面:(1)已有的研究主要集中在大洋俯冲带,对大陆俯冲带深部碳循环的研究还甚为缺乏.对此,一方面可以将视角放在大陆俯冲带高压—超高压变质岩及脉体中,以理清大陆俯冲过程中的板块脱碳机制—脱碳效率、含碳相转变;另一方面可以针对造山带橄榄岩进行研究,以理清壳幔相互作用过程中所涉及的地幔固碳效率、含碳相转变等问题.这些问题的解决,有助于我们理解大陆深俯冲所排放的碳通量问题;(2)目前关于俯冲带碳排放通量问题的研究主要依赖对

现代弧火山CO₂排放量的间接观测法,对地质历史时期俯冲带深部碳循环通量问题尚还缺乏科学的评估.对此,需要加强对各个古俯冲带中俯冲板片的碳储库结构进行研究,加以对潜在的板片脱碳机制和脱碳效率、地幔固碳机制和固碳效率等进行模拟计算,这对我们理解古大气CO₂浓度及古气候变化至关重要;(3)关于深部碳循环的时空耦合问题仍然有待深入探究.据统计,俯冲带碳排放通量可能仅占俯冲碳总通量的27% (Plank and Manning, 2019),这表明超出一半以上的碳继续俯冲到地幔过渡带,最终通过板内岩浆活动释放.然而,其中有部分碳通过Fe-C歧化反应转化为金刚石,金刚石在深度<650 km的条件下密度大于地幔橄榄岩熔体,从而在地幔深度堆积,实现深部碳的保存(Sun *et al.*, 2013).理清深部碳循环的时空耦合关系,对我们理解整个地球系统体系深部碳循环效率及全球气候的周期性波动具有重要意义;(4)俯冲带深部碳循环和金刚石的成因关系仍然有待探明.造山带橄榄岩和地幔捕虏体可以很好地保存壳幔相互过程中含碳相的转变和金刚石形成的记录,有利于我们探明与俯冲相关的金刚石的形成条件.

致谢:感谢两位审稿人的宝贵评审建议.感谢兰春元博士在成文过程中给予的大力帮助.

References

- Ague, J. J., Nicolescu, S., 2014. Carbon Dioxide Released from Subduction Zones by Fluid-Mediated Reactions. *Nature Geoscience*, 7(5): 355–360. <https://doi.org/10.1038/ngeo2143>
- Ague, J. J., Tassara, S., Holycross, M. E., *et al.*, 2022. Slab-Derived Devolatilization Fluids Oxidized by Subducted Metasedimentary Rocks. *Nature Geoscience*, 15(4): 320–326. <https://doi.org/10.1038/s41561-022-00904-7>
- Akam, S. A., Swanner, E. D., Yao, H. M., *et al.*, 2023. Methane-Derived Authigenic Carbonates: a Case for a Globally Relevant Marine Carbonate Factory. *Earth-Science Reviews*, 243: 104487. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104487>
- Albers, E., Bach, W., Pérez-Gussinyé, M., *et al.*, 2021. Serpentinization-Driven H₂ Production from Continental Break-Up to Mid-Ocean Ridge Spreading: Unexpected High Rates at the West Iberia Margin. *Frontiers in Earth Science*, 9: 673063. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.673063>
- Alt, J. C., Schwarzenbach, E. M., Früh-Green, G. L., *et al.*,

2013. The Role of Serpentinites in Cycling of Carbon and sulfur: Seafloor Serpentinization and Subduction Metamorphism. *Lithos*, 178: 40–54. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.12.006>
- Anenburg, M., Mavrogenes, J. A., Frigo, C., et al., 2020. Rare Earth Element Mobility in and around Carbonatites Controlled by Sodium, Potassium, and Silica. *Science Advances*, 6(41): eabb6570. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abb6570>
- Behn, M. D., Kelemen, P. B., Hirth, G., et al., 2011. Diapirs as the Source of the Sediment Signature in Arc Lavas. *Nature Geoscience*, 4(9): 641–646. <https://doi.org/10.1038/ngeo1214>
- Beinlich, A., Mavromatis, V., Austrheim, H., et al., 2014. Inter - Mineral Mg Isotope Fractionation during Hydrothermal Ultramafic Rock Alteration: Implications for the Global Mg-Cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 392: 166–176. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.02.028>
- Berner, R. A., 1995. Chemical Weathering and Its Effect on Atmospheric CO₂ and Climate. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 31(1): 565–583.
- Beysac, O., Rumble, D., 2014. Graphitic Carbon: A Ubiquitous, Diverse, and Useful Geomaterial. *Elements*, 10(6): 415–420. <https://doi.org/10.2113/gselements.10.6.415>
- Blank, J. G., Stolper, E. M., Carroll, M. R., 1993. Solubilities of Carbon Dioxide and Water in Rhyolitic Melt at 850 °C and 750 Bars. *Earth and Planetary Science Letters*, 119(1/2): 27–36. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90004-S](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90004-S)
- Boetius, A., Ravensschlag, K., Schubert, C. J., et al., 2000. A Marine Microbial Consortium Apparently Mediating Anaerobic Oxidation of Methane. *Nature*, 407(6804): 623–626. <https://doi.org/10.1038/35036572>
- Borghini, A., Nicoli, G., Ferrero, S., et al., 2023. The Role of Continental Subduction in Mantle Metasomatism and Carbon Recycling Revealed by Melt Inclusions in UHP Eclogites. *Science Advances*, 9(6): eabp9482. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abp9482>
- Botcharnikov, R. E., Behrens, H., Holtz, F., 2006. Solubility and Speciation of C-O-H Fluids in Andesitic Melt at T=100–1300 °C and P=200 and 500 MPa. *Chemical Geology*, 229(1/2/3): 125–143. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.01.016>
- Boutier, A., Martinez, I., Sissmann, O., et al., 2024. Complexity of Graphite Formation in Response to Metamorphic Methane Generation and Transformation in an Orogenic Ultramafic Body. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 364: 166–183. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.10.028>
- Boutier, A., Vitale Brovarone, A., Martinez, I., et al., 2021. High - Pressure Serpentinization and Abiotic Methane Formation in Metaperidotite from the Appalachian Subduction, Northern Vermont. *Lithos*, 396: 106190. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106190>
- Brooker, R. A., 1994. Experimental Studies of Carbon Dioxide in Silicate Melts: Solubility, Speciation, and Stable Carbon Isotope Behavior. In: Jennifer, G. B., Richard, A. B., eds., Volatiles in Magmas, Walter de Gruyter GmbH, 157–186. <https://doi.org/10.1515/9781501509674-011>
- Burton, M. R., Sawyer, G. M., Granieri, D., 2013. Deep Carbon Emissions from Volcanoes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 323–354. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.11>
- Cartapanis, O., Bianchi, D., Jaccard, S. L., et al., 2016. Global Pulses of Organic Carbon Burial in Deep - Sea Sediments during Glacial Maxima. *Nature Communications*, 7: 10796. <https://doi.org/10.1038/ncomms10796>
- Carter, L. B., 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.024>
- Chen, T. N., Chen, R. X., Zheng, Y. F., et al., 2022. The Effect of Supercritical Fluids on Nb-Ta Fractionation in Subduction zones: Geochemical Insights from a Coesite-Bearing Eclogite-Vein System. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 335: 23–55. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.08.013>
- Chen, T. N., Chen, R. X., Zheng, Y. F., et al., 2025. Subduction Zone Rocks Oxidized by Supercritical fluid: Constraints from an Ultrahigh-Pressure Eclogite-Vein System in the Dabie Orogen, China. *Geological Society of America Bulletin*, 137(5/6): 2358–2374. <https://doi.org/10.1130/b37979.1>
- Chen, C. F., Förster, M. W., Foley, S. F., et al., 2021. Massive Carbon Storage in Convergent Margins Initiated by Subduction of Limestone. *Nature Communications*, 12: 4463. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24750-0>
- Chen, W., Keshav, S., Peng, W. G., et al., 2023. Coupled Cycling of Carbon and Water in the Form of Hydrous Carbonatitic Liquids in the Subarc Region. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 128(10): e2023JB026681. <https://doi.org/10.1029/2023JB026681>
- Chen, C. F., Liu, Y. S., Foley, S. F., et al., 2016. Paleo-Asian Oceanic Slab under the North China Craton Revealed by Carbonatites Derived from Subducted Limestones.

- Geology*, 44(12): 1039–1042. <https://doi.org/10.1130/g38365.1>
- Chen, X. Q., Zhang, L. F., 2023. Carbon Sequestration, Transport, Transfer, and Degassing: Insights into the Deep Carbon Cycle. *Geoscience Frontiers*, 30(3): 313–339 (in Chinese with English abstract).
- Clift, P. D., 2017. A Revised Budget for Cenozoic Sedimentary Carbon Subduction. *Reviews of Geophysics*, 55(1): 97–125. <https://doi.org/10.1002/2016RG000531>
- Consuma, G., Aulbach, S., Braga, R., et al., 2021. Multi-Stage Sulfur and Carbon Mobility in Fossil Continental Subduction zones: New Insights from Carbonate-Bearing Orogenic Peridotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 306: 143–170. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.05.008>
- Consuma, G., Braga, R., Giovanardi, T., et al., 2020. In Situ Sr Isotope Analysis of Mantle Carbonates: Constraints on the Evolution and Sources of Metasomatic Carbon-Bearing Fluids in a Paleo-Collisional Setting. *Lithos*, 354: 105334. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.105334>
- Dalai, T. K., Krishnaswami, S., Sarin, M. M., 2002. Major Ion Chemistry in the Headwaters of the Yamuna River system: Chemical Weathering, Its Temperature Dependence and CO₂ Consumption in the Himalaya. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(19): 3397–3416. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00937-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00937-7)
- Dasgupta, R., Hirschmann, M. M., 2010. The Deep Carbon Cycle and Melting in Earth's Interior. *Earth and Planetary Science Letters*, 298(1/2): 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.06.039>
- Dasgupta, R., Aubaud, C., 2025. Major Volatiles in the Earth's Mantle beneath Mid-Ocean Ridges and Intraplate Ocean Islands. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 381–423. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-99762-1.00090-5>
- Debret, B., Ménez, B., Walter, B., et al., 2022. High-Pressure Synthesis and Storage of Solid Organic Compounds in Active Subduction Zones. *Science Advances*, 8(37): ea-bo2397. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abo2397>
- Deng, L. X., Liu, Y. S., Zong, K. Q., et al., 2019. Carbonate Metasomatism and Its Identification Characteristics in Mantle Peridotite. *Earth Science*, 44(4): 1113–1127 (in Chinese with English abstract).
- Deng, K., Yang, S. Y., Guo, Y. L., 2022. A Global Temperature Control of Silicate Weathering Intensity. *Nature Communications*, 13: 1781. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29415-0>
- DePaolo, D. J., 2015. Sustainable Carbon emissions: The Geologic Perspective. *MRS Energy & Sustainability*, 2(1): 9. <https://doi.org/10.1557/mre.2015.10>
- Derry, L. A., 2014. Organic Carbon Cycling and the Lithosphere. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 239–249. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-095975-7.01014-7>
- Dixon, J. E., 1997. Degassing of Alkaline Basalts. *American Mineralogist*, 82(3/4): 368–378. <https://doi.org/10.2138/am-1997-3-415>
- Dong, X. H., Wang, S. J., Wang, W. Z., et al., 2024. Highly Oxidized Intraplate Basalts and Deep Carbon Storage. *Science Advances*, 10(32): eadm8138. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adm8138>
- Duan, Z. H., Li, D. D., 2008. Coupled Phase and Aqueous Species Equilibrium of the H₂O–CO₂–NaCl–CaCO₃ System from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl Concentrations up to Saturation of Halite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(20): 5128–5145. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.025>
- Ducea, M. N., Currie, C. A., Balica, C., et al., 2022. Diapirism of Carbonate Platforms Subducted into the Upper Mantle. *Geology*, 50(8): 929–933. <https://doi.org/10.1130/g50000.1>
- 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. *Geology*, 47(1): 91–94. <https://doi.org/10.1130/g45424.1>
- Edmonds, M., Liu, E. J., Cashman, K. V., 2022. Open-Vent Volcanoes Fuelled by Depth-Integrated Magma Degassing. *Bulletin of Volcanology*, 84(3): 28. <https://doi.org/10.1007/s00445-021-01522-8>
- Eichenseer, K., Balthasar, U., Smart, C. W., et al., 2019. Jurassic Shift from Abiotic to Biotic Control on Marine Ecological Success. *Nature Geoscience*, 12(8): 638–642. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0392-9>
- Eickenbusch, P., Ken, T. K., Sissman, O., et al., 2019. Origin of Short-Chain Organic Acids in Serpentine Mud Volcanoes of the Mariana Convergent Margin. *Frontiers in Microbiology*, 10: 1729. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.01729>
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 132: 375–390. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.01.030>
- Falk, E. S., Kelemen, P. B., 2015. Geochemistry and Petrology of Listvenite in the Samail Ophiolite, Sultanate of Oman: Complete Carbonation of Peridotite during Ophiolite

- Emplacement. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 160: 70–90. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.014>
- Farsang, S., Louvel, M., Zhao, C. S., et al., 2021. Deep Carbon Cycle Constrained by Carbonate Solubility. *Nature Communications*, 12: 4311. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24533-7>
- Feng, D., Qiu, J. W., Hu, Y., et al., 2018. Cold Seep Systems in the South China Sea: An Overview. *Journal of Asian Earth Sciences*, 168: 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2018.09.021>
- Feng, W. M., Zheng, Y. F., Zhou, J. B., 2003. Carbon and Oxygen Isotope Geochemistry of Marbles from the Dabie–Sulu Orogenic Belt. *Acta Petrologica Sinica*, 19(3): 468–478(in Chinese with English abstract).
- Ferrando, S., Frezzotti, M. L., Dallai, L., et al., 2005. Multiphase Solid Inclusions in UHP Rocks (Su-Lu, China): Remnants of Supercritical Silicate-Rich Aqueous Fluids Released during Continental Subduction. *Chemical Geology*, 223(1/2/3): 68–81. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.01.029>
- Fischer, T. P., Arellano, S., Carn, S., et al., 2019. The Emissions of CO₂ and Other Volatiles from the World's Subaerial Volcanoes. *Scientific Reports*, 9: 18716. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54682-1>
- Fischer, R. A., Cottrell, E., Hauri, E., et al., 2020. The Carbon Content of Earth and Its Core. *Proceedings of the National Academy of Science*, 117(16): 8743–8749. <https://doi.org/10.1073/pnas.1919930117>
- Focru, R. A., Lcor, M., 2008. The Solubility of Carbon Dioxide in Rhyolitic Melts: A Quantitative FTIR Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(19): 4808–4826. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.06.014>
- Foley, S. F., Fischer, T. P., 2017. An Essential Role for Continental Rifts and Lithosphere in the Deep Carbon Cycle. *Nature Geoscience*, 10(12): 897–902. <https://doi.org/10.1038/s41561-017-0002-7>
- Förster, B., Aulbach, S., Bebout, G. E., et al., 2024. Iron-Sulfur - Carbon Redox Interactions in the Continental Subduction Factory and Their Effect on Volatile Element Storage in the Mantle Wedge. *Earth and Planetary Science Letters*, 648: 119074. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2024.119074>
- Frezzotti, M. L., 2019. Diamond Growth from Organic Compounds in Hydrous Fluids Deep within the Earth. *Nature Communications*, 10: 4952. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12984-y>
- Frezzotti, M. L., Selverstone, J., Sharp, Z. D., et al., 2011. Carbonate Dissolution during Subduction Revealed by Diamond-Bearing Rocks from the Alps. *Nature Geoscience*, 4(10): 703–706. <https://doi.org/10.1038/ngeo1246>
- Frost, D. A., Garnero, E. J., Creasy, N., et al., 2024. Heterogeneous Mantle Effects on the Behaviour of SmKS Waves and Outermost Core Imaging. *Geophysical Journal International*, 237(3): 1655–1673. <https://doi.org/10.1093/gji/ggae135>
- Frost, D. J., McCammon, C. A., 2008. The Redox State of Earth's Mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 36: 389–420. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.36.031207.124322>
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., et al., 1999. Global Silicate Weathering and CO₂ Consumption Rates Deduced from the Chemistry of Large Rivers. *Chemical Geology*, 159(1/2/3/4): 3–30. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00031-5)
- Galvez, M. E., Beyssac, O., Martinez, I., et al., 2013. Graphite Formation by Carbonate Reduction during Subduction. *Nature Geoscience*, 6(6): 473–477. <https://doi.org/10.1038/ngeo1827>
- Galvez, M. E., Connolly, J. A. D., Manning, C. E., 2016. Implications for Metal and Volatile Cycles from the pH of Subduction Zone Fluids. *Nature*, 539(7629): 420–424. <https://doi.org/10.1038/nature20103>
- Galy, V., Beyssac, O., France-Lanord, C., et al., 2008. Recycling of Graphite during Himalayan Erosion: A Geological Stabilization of Carbon in the Crust. *Science*, 322(5903): 943–945. <https://doi.org/10.1126/science.1161408>
- Gao, S., Luo, T. C., Zhang, B. R., et al., 1998. Chemical Composition of the Continental Crust as Revealed by Studies in East China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(11): 1959–1975. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00121-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00121-5)
- Gao, Y., Zong, K., Zhang, J., et al., 2024. Continental Subduction - Triggered Carbonate Metasomatism of the Lithospheric Mantle: Implications for the Deep Carbon Cycle. *Chemical Geology*, 660: 122159. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2024.122159>
- Gerya, T. V., Connolly, J. A. D., Yuen, D. A., et al., 2006. Seismic Implications of Mantle Wedge Plumes. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 156(1/2): 59–74. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2006.02.005>
- Gerya, T. V., Meilick, F. I., 2011. Geodynamic Regimes of Subduction under an Active Margin: effects of Rheological Weakening by Fluids and Melts. *Journal of Metamorphic Geology*, 29(1): 7–31. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2010.00904.x>

- Gerya, T. V., Yuen, D. A., 2003. Rayleigh-Taylor Instabilities from Hydration and Melting Propel 'Cold Plumes' at Subduction Zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 212(1/2): 47—62. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00265-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00265-6)
- Gibson, S. A., McKenzie, D., 2023. On the Role of Earth's Lithospheric Mantle in Global Volatile Cycles. *Earth and Planetary Science Letters*, 602: 117946. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117946>
- Gillis, K. M., Coogan, L. A., 2011. Secular Variation in Carbon Uptake into the Ocean Crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 302(3/4): 385—392. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.12.030>
- Gorczyk, W., Gonzalez, C. M., 2019. CO₂ Degassing and Melting of Metasomatized Mantle Lithosphere during Rifting: Numerical Study. *Geoscience Frontiers*, 10(4): 1409—1420. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.11.003>
- Goudie, A. S., Viles, H. A., 2012. Weathering and the Global Carbon cycle: Geomorphological Perspectives. *Earth - Science Reviews*, 113(1/2): 59—71. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.03.005>
- Groppo, C., Rolfo, F., Castelli, D., et al., 2017. Metamorphic CO₂ Production in Collisional Orogens: Petrological Constraints from Phase Diagram Modeling of Himalayan, Scapolite-Bearing, Calc-Silicate Rocks in the NKC(F)MAS (T)-HC System. *Journal of Petrology*, 58(1): 53—83. <https://doi.org/10.1093/petrology/egx005>
- Groppo, C., Rolfo, F., Frezzotti, M. L., 2022. CO₂ Outgassing during Collisional Orogeny Is Facilitated by the Generation of Immiscible Fluids. *Communications Earth & Environment*, 3: 13. <https://doi.org/10.1038/s43247-022-00340-w>
- Guillot, S., Hattori, K., Agard, P., et al., 2009. Exhumation Processes in Oceanic and Continental Subduction Contexts: A Review. *Subduction Zone Geodynamics*. Berlin, Heidelberg: Springer, Berlin Heidelberg, 175—205. https://doi.org/10.1007/978-3-540-87974-9_10
- Guo, S., Hermann, J., Chu, X., et al., 2025. Substantial Carbon Dioxide Release from Subducted Dolomitic Carbonate Driven by Episodic Infiltration of Eclogite-Facies Fluids. *Geology*, 53(4): 328—332. <https://doi.org/10.1130/g52670.1>
- Guo, S., Hermann, J., Tang, P., et al., 2022. Formation of Carbon-Bearing Silicate Melts by Melt-Metacarbonate Interaction at Convergent Plate Margins. *Earth and Planetary Science Letters*, 597: 117816. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117816>
- Guo, Z. F., Wilson, M., Dingwell, D. B., et al., 2021. India - Asia Collision as a Driver of Atmospheric CO₂ in the Cenozoic. *Nature Communications*, 12: 3891. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23772-y>
- Hartmann, J., Dürr, H. H., Moosdorf, N., et al., 2012. The Geochemical Composition of the Terrestrial Surface (without Soils) and Comparison with the Upper Continental Crust. *International Journal of Earth Sciences*, 101(1): 365—376. <https://doi.org/10.1007/s00531-010-0635-x>
- Hazen, R. M., Schiffries, C. M., 2013. Why Deep Carbon? *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 1—6. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.1>
- Hilley, G. E., Porder, S., 2008. A Framework for Predicting Global Silicate Weathering and CO₂ Drawdown Rates over Geologic Time - Scales. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105: 16855—16859. <https://doi.org/10.1073/pnas.0801462105>
- Hirose, K., Wood, B., Vočadlo, L., 2021. Light Elements in the Earth's Core. *Nature Reviews Earth and Environment*, 2(9): 645—658. <https://doi.org/10.1038/s43017-021-00203-6>
- Hirschmann, M. M., 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. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.08.023>
- Hu, H., Zhang, L., Lan, C., et al., 2023. Petrological Evidence for Deep Subduction of Organic Carbon to Subarc Depths. *Communications Earth & Environment*, 4: 418. <https://doi.org/10.1038/s43247-023-01085-w>
- Huang, F., Daniel, I., Cardon, H., et al., 2017. Immiscible Hydrocarbon Fluids in the Deep Carbon Cycle. *Nature Communications*, 8(1): 15798. <https://doi.org/10.1038/ncomms15798>
- Iacono-Marziano, G., Gaillard, F., Scaillet, B., et al., 2009. Role of Non-Mantle CO₂ in the Dynamics of Volcano Degassing: The Mount Vesuvius Example. *Geology*, 37(4): 319—322. <https://doi.org/10.1130/G25446A.1>
- Jablon, B. M., Navon, O., 2016. Most Diamonds were Created Equal. *Earth and Planetary Science Letters*, 443: 41—47. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.03.013>
- James, N. P., Jones, B., 2016. Origin of Carbonate Sedimentary Rocks. Wiley, Chichester, 446.
- Jin, D. S., Xiao, Y. L., Tan, D. B., et al., 2023. Supercritical Fluid in Deep Subduction Zones as Revealed by Multiphase Fluid Inclusions in an Ultrahigh-Pressure Metamorphic Vein. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 120. <https://doi.org/10.1073/pnas.2211111120>

- 10.1073 /pnas.2219083120
- Jull, M., Kelemen, P. B., 2001. On the Conditions for Lower Crustal Convective Instability. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 106: 6423–6446. <https://doi.org/10.1029/2000JB900357>
- Kelemen, P. B., Manning, C. E., 2015. Reevaluating Carbon Fluxes in Subduction Zones, What Goes Down, Mostly Comes Up. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(3): 9564–9468. <https://doi.org/10.1073/pnas.1507889112>
- Kelley, K. A., Fischer, T. P., 2025. Melt Inclusion and Gas Perspectives on Volatiles in Subduction Zones. In: Ariel, A., Dominique, W., eds., *Treatise on Geochemistry* (Third Edition), Elsevier, 745–771. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99762-1.00081-4>
- Keppler, H., Wiedenbeck, M., Shcheka, S., 2003. Carbon Solubility in Olivine and the Mode of Carbon Storage in the Earth's Mantle. *Nature*, 424: 414–416. <https://doi.org/10.1038/nature01828>
- Kerrick, D. M., Caldeira, K., 1998. Metamorphic CO₂ Degassing from Orogenic Belts. *Chemical Geology*, 145: 213–232. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00144-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00144-7)
- Kerrick, D. M., Connolly, J. A. D., 2001a. Metamorphic Devolatilization of Subducted Marine Sediments and the Transport of Volatiles into the Earth's Mantle. *Nature*, 411: 293–296.
- Kerrick, D. M., Connolly, J. A. D., 2001b. Metamorphic Devolatilization of Subducted Oceanic Metabasalts: Implications for Seismicity, Arc Magmatism and Volatile Recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 189: 19–29. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00347-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00347-8)
- King, P. L., Holloway, J. R., 2002. CO₂ Solubility and Speciation in Intermediate (Andesitic) Melts: The Role of H₂O and Composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 1627–1640. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00872-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00872-9)
- Kohn, S. C., Brooker, R. A., Dupree, R., 1991. ¹³C MAS NMR: A Method for Studying CO₂ Speciation in Glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 3879–3884. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90082-G](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90082-G)
- Korsakov, A. V., Theunissen, K., Kozmenko, O. A., et al., 2006. Reaction Textures in Clinozoisite Gneisses. *Russ. Geol. Geophys.*, 47(4): 499–512.
- Kotková, J., Čopjaková, R., Škoda, R., 2021. Multiphase Solid Inclusions Reveal the Origin and Fate of Carbonate-Silicate Melts in Metasomatised Peridotite. *Lithos*, 398–399: 106309. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106309>
- Lan, C., Tao, R., Huang, F., et al., 2023. High-Pressure Experimental and Thermodynamic Constraints on the Solubility of Carbonates in Subduction Zone Fluids. *Earth and Planetary Science Letters*, 603: 117989. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2023.117989>
- Lan, C. Y., Tao, R. B., Zhang, L. F., et al., 2022. Carbon Releasing Mechanisms and Flux Estimation in Subducting Slabs: Problems and Progress. *Acta Petrologica Sinica*, 38 (5): 1523–1540 (in Chinese with English abstract).
- Lazar, C., Zhang, C., Manning, C. E., et al., 2014. Redox Effects on Calcite-Portlandite-Fluid Equilibria at Forearc Conditions: Carbon Mobility, Methanogenesis, and Reduction Melting of Calcite. *American Mineralogist*, 99(8–9): 1604–1615. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4696>
- Lee, C. T., Shen, B., Slotnick, B., et al., 2013. Continental Arc-Island Arc Fluctuations, Growth of Crustal Carbonates, and Long-Term Climate Change. *Geosphere*, 9: 21–36. <https://doi.org/10.1130/GES00822.1>
- Lee, C. T. A., Lackey, J. S., 2015. Global Continental Arc Flare-Ups and Their Relation to Long-Term Greenhouse Conditions. *Elements*, 11: 125–130. <https://doi.org/10.2113/gselements.11.2.125>
- Li, S. G., 2022. Tracing Deep Carbon Cycling by Metal Stable Isotopes. *National Science Review*, 9:nwac071. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwac071>
- Li, J., Ahmed, R., Li, X., 2018a. Thermodynamic Modeling of CO₂-N₂-O₂-Brine-Carbonates in Conditions from Surface to High Temperature and Pressure. *Energies*, 11: 2627. <https://doi.org/10.3390/en11102627>
- Li, J. L., Stewart, E. M., John, T., et al., 2024. Metasedimentary “Carbon Filter” and Its Implication for Subduction Zone Carbon Recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 646: 119007. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2024.119007>
- Li, S. G., Wang, Y., Liu, S. A., 2024. Two Modes of Deep Carbon Cycling in a Big Mantle Wedge: Differences and Effects on Earth's Habitability. *Geoscience Frontiers*, 31(1): 15–27 (in Chinese with English abstract).
- Li, S. G., Yang, W., Ke, S., et al., 2017. Deep Carbon Cycles Constrained by a Large-Scale Mantle Mg Isotope Anomaly in Eastern China. *National Science Review*, 4: 111–120. <https://doi.org/10.1093/nsr/nww070>
- Li, W. C., Wang, Q., 2022. In Situ Determination of Magnesite Solubility and Carbon Speciation in Water and NaCl Solutions under Subduction Zone Conditions. *Solid Earth Sciences*, 7: 200–214. <https://doi.org/10.1016/j.ses-ci.2022.06.002>

- Liu, Y. S., Chen, C. F., He, D. T., et al., 2019. Deep Carbon Cycle in Subduction Zones. *Science China Earth Sciences*, 49(12): 1982—2003 (in Chinese).
- Liu, Y., He, D., Gao, C., et al., 2015. First Direct Evidence of Sedimentary Carbonate Recycling in Subduction-Related Xenoliths. *Scientific Reports*, 5: 11547. <https://doi.org/10.1038/srep11547>
- Liu, S.A., Qu, Y.R., Wang, Z.Z., et al., 2022. The Fate of Subducting Carbon Tracked by Mg and Zn Isotopes: A Review and New Perspectives. *Earth-Science Reviews*, 228: 104010. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2022.104010>
- Liu, L., Zhang, J. F., Cao, Y.T., et al., 2018. Evidence Former Stishovite in UHP Eclogite from the South Altyn Tagh, Western China. *Earth and Planetary Science Letters*, 484: 353—362.
- Liu, W., Zhang, M., Liu, Y., et al., 2024. Massive Crustal Carbon Mobilization and Emission Driven by India Underthrusting Asia. *Communications earth & environment*, 5: 271. <https://doi.org/10.1038/s43247-024-01438-z>
- Lowenstern, J., 2001. Carbon Dioxide in Magmas and Implications for Hydrothermal Systems. *Mineralium Deposita*, 36: 490—502. <https://doi.org/10.1007/s001260100185>
- Malaspina, N., Hermann, J., Scambelluri, M., et al., 2006. Polyphase Inclusions in Garnet-Orthopyroxenite (Dabie Shan, China) as Monitors for Metasomatism and Fluid-Related Trace Element Transfer in Subduction Zone Peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, 249(3—4): 173—187. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.07.017>
- Malaspina, N., Langenhorst, F., Tumati, S., et al., 2017. The Redox Budget of Crust-Derived Fluid Phases at the Slab-Mantle Interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 209: 70—84. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.004>
- Malaspina, N., Poli, S., Fumagalli, P., 2009. The Oxidation State of Metasomatized Mantle Wedge: Insights from C-O-H-Bearing Garnet Peridotite. *Journal of Petrology*, 50: 1533—1552. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp040>
- Manning, C. E., 2013. Thermodynamic Modeling of Fluid-Rock Interaction at Mid-Crustal to Upper-Mantle Conditions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 76(1): 135—164. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.76.5>
- Marschall, H. R., Schumacher, J. C., 2012. Arc Magmas Sourced from Mélange Diapirs in Subduction Zones. *Nature Geoscience*, 5(12): 862—867. <https://doi.org/10.1038/ngeo1634>
- Marty, B., Jambon, A., Sano, Y., 1989. Helium Isotopes and CO₂ in Volcanic Gases of Japan. *Chemical Geology*, 76(1/2): 25—40. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(89\)90125-3](https://doi.org/10.1016/0009-2541(89)90125-3)
- Mason, E., Edmonds, M., Turchyn, A. V., 2017. Remobilization of Crustal Carbon may Dominate Volcanic Arc Emissions. *Science*, 357(6348): 290—294. <https://doi.org/10.1126/science.aan5049>
- Mattey, D. P., 1991. Carbon Dioxide Solubility and Carbon Isotope Fractionation in Basaltic Melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11): 3467—3473. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90508-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90508-3)
- McCollom, T. M., 2016. Abiotic Methane Formation during Experimental Serpentinization of Olivine. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113(49): 13965—13970. <https://doi.org/10.1073/pnas.1611843113>
- McCollom, T. M., 2013. Laboratory Simulations of Abiotic Hydrocarbon Formation in Earth's Deep Subsurface. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 467—494. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.15>
- Ménez, B., 2020. Abiotic Hydrogen and Methane: Fuels for Life. *Elements*, 16(1): 39—46. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.39>
- Menzel, M. D., Garrido, C. J., López Sánchez-Vizcaino, V., et al., 2018. Carbonation of Mantle Peridotite by CO₂-Rich Fluids: the Formation of Listvenites in the Advocate Ophiolite Complex (Newfoundland, Canada). *Lithos*, 323: 238—261. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.06.001>
- Menzel, M. D., Sieber, M. J., Godard, M., 2024. From Peridotite to Listvenite: Perspectives on the Processes, Mechanisms and Settings of Ultramafic Mineral Carbonation to Quartz-Magnesite Rocks. *Earth-Science Reviews*, 255: 104828. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2024.104828>
- Menzel, M. D., Urai, J. L., Ukar, E., et al., 2022. Ductile Deformation during Carbonation of Serpentinized Peridotite. *Nature Communications*, 13: 3478. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31049-1>
- Molina, J. F., Poli, S., 2000. Carbonate Stability and Fluid Composition in Subducted Oceanic Crust: an Experimental Study on H₂O-CO₂-Bearing Basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 176(3/4): 295—310. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00021-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00021-2)
- Müller, R. D., Mather, B., Dutkiewicz, A., et al., 2022. Evolution of Earth's Tectonic Carbon Conveyor Belt. *Nature*, 605(7911): 629—639. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04420-x>
- Mysen, B. O., Arculus, R. J., Eggler, D. H., 1975. Solubility of Carbon Dioxide in Melts of Andesite, Tholeiite, and Olivine Nephelinite Composition to 30 Kbar Pressure. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 53(4): 227—

239. <https://doi.org/10.1007/BF00382441>
- Newton, R. C., 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. *American Mineralogist*, 87(10): 1401–1409. <https://doi.org/10.2138/am-2002-1016>
- Nicoli, G., Borghini, A., Ferrero, S., 2022. The Carbon Budget of Crustal Reworking during Continental collision: Clues from Nanorocks and Fluid Inclusions. *Chemical Geology*, 608: 121025. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121025>
- Nielsen, S. G., Marschall, H. R., 2017. Geochemical Evidence for Mélange Melting in Global Arcs. *Science Advances*, 3(4): e1602402. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1602402>
- Oyanagi, R., Okamoto, A., 2024. Subducted Carbon Weakens the Forearc Mantle Wedge in a Warm Subduction Zone. *Nature Communications*, 15: 7159. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-51476-6>
- Pan, D., Spanu, L., Harrison, B., et al., 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. <https://doi.org/10.1073/pnas.1221581110>
- Peña-Alvarez, M., Brovarone, A. V., Donnelly, M. E., et al., 2021. In-Situ Abiogenic Methane Synthesis from Diamond and Graphite under Geologically Relevant Conditions. *Nature Communications*, 12: 6387.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270: 218–243. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.11.025>
- Peng, W. G., Zhang, L. F., Tumiati, S., et al., 2021. Abiotic Methane Generation through Reduction of Serpentine-Hosted dolomite: Implications for Carbon Mobility in Subduction Zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 311: 119–140. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.07.033>
- Penman, D. E., Caves Rugenstein, J. K., Ibarra, D. E., et al., 2020. Silicate Weathering as a Feedback and Forcing in Earth's Climate and Carbon Cycle. *Earth-Science Reviews*, 209: 103298. <https://doi.org/10.1016/j.earsci-rev.2020.103298>
- Piccoli, F., Vitale Brovarone, A., Beyssac, O., et al., 2016. Carbonation by Fluid-Rock Interactions at High-Pressure conditions: Implications for Carbon Cycling in Subduction Zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 445: 146–159. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.03.045>
- Plank, T., 2014. The Chemical Composition of Subducting Sediments. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 607–629. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-095975-7.00319-3>
- Plank, T., Langmuir, C. H., 1998. The Chemical Composition of Subducting Sediment and Its Consequences for the Crust and Mantle. *Chemical Geology*, 145(3/4): 325–394. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00150-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00150-2)
- Plank, T., Manning, C. E., 2019. Subducting Carbon. *Nature*, 574(7778): 343–352. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1643-z>
- Plümper, O., King, H. E., Geisler, T., et al., 2017. Subduction Zone Forearc Serpentinites as Incubators for Deep Microbial Life. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(17): 4324–4329. <https://doi.org/10.1073/pnas.1612147114>
- Poli, S., 2015. Carbon Mobilized at Shallow Depths in Subduction Zones by Carbonatitic Liquids. *Nature Geoscience*, 8(8): 633–636. <https://doi.org/10.1038/ngeo2464>
- Poli, S., Schmidt, M. W., 2002. Petrology of Subducted Slabs. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 30: 207–235. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.30.091201.140550>
- Pradhan, S., Sen, I. S., 2024. Metamorphic CO₂ Fluxes Offset the Net Geological Carbon Sink in the Himalayan-Tibetan Orogen. *Earth and Planetary Science Letters*, 647: 119018. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2024.119018>
- Qiao, X.Y., Xiong, J.W., Chen, Y.X., et al., 2025. Magnesium and Boron Isotope Evidence for the Generation of Arc Magma through Serpentine-Mélange Melting. *National Science Review*, 12(1): nwae363. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwae363>
- Qiu, K. F., Romer, R. L., Long, Z. Y., et al., 2024. The Role of an Oxidized Lithospheric Mantle in Gold Mobilization. *Science Advances*, 10(41): eado6262. <https://doi.org/10.1126/sciadv.ado6262>
- Read, J. F., 1985. Carbonate Platform Facies Models. *AAPG Bulletin*, 69(1):21. <https://doi.org/10.1306/AD461B79-16F7-11D7-8645000102C1865D>
- Regier, M. E., Pearson, D. G., Stachel, T., et al., 2020. The Lithospheric-to-Lower-Mantle Carbon Cycle Recorded in Superdeep Diamonds. *Nature*, 585(7824): 234–238. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2676-z>
- Rohrbach, A., Schmidt, M. W., 2011. Redox Freezing and Melting in the Earth's Deep Mantle Resulting from Carbon-Iron Redox Coupling. *Nature*, 472(7342): 209–212. <https://doi.org/10.1038/nature10111>

- //doi.org/10.1038/nature09899
- Rudnick, R. L., McDonough, W. F., Chappell, B. W., 1993. Carbonatite Metasomatism in the Northern Tanzanian mantle: Petrographic and Geochemical Characteristics. *Earth and Planetary Science Letters*, 114(4): 463–475. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90076-L](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90076-L)
- Sapienza, G. T., Scambelluri, M., Braga, R., 2009. Dolomite-Bearing Orogenic Garnet Peridotites Witness Fluid-Mediated Carbon Recycling in a Mantle Wedge (Ulten Zone, Eastern Alps, Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158(3): 401–420. <https://doi.org/10.1007/s00410-009-0389-2>
- Scambelluri, M., Bebout, G. E., Belmonte, D., et al., 2016. Carbonation of Subduction-Zone Serpentinite (High-Pressure Ophiocarbonate; Ligurian Western Alps) and Implications for the Deep Carbon Cycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 441: 155–166. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.02.034>
- Scambelluri, M., Van Roermund, H. L. M., Pettke, T., 2010. Mantle Wedge peridotites: Fossil Reservoirs of Deep Subduction Zone Processes Inferences from High and Ultrahigh-Pressure Rocks from Bardane (Western Norway) and Ulten (Italian Alps). *Lithos*, 120(1/2): 186–201. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2010.03.001>
- Schmidt, M. W., Poli, S., 2014. Devolatilization during Subduction. *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier: 669–701. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-095975-7.00321-1>
- Schrenk, M. O., Brazelton, W. J., Lang, S. Q., 2013. Serpentinization, Carbon, and Deep Life. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 575–606. <https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.18>
- Sforna, M. C., Brunelli, D., Pisapia, C., et al., 2018. Abiotic Formation of Condensed Carbonaceous Matter in the Hydrating Oceanic Crust. *Nature Communications*, 9: 5049. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07385-6>
- Shatskiy, A., Arefiev, A. V., Podborodnikov, I. V., et al., 2019. Origin of K-Rich Diamond-Forming Immiscible Melts and CO₂ Fluid *via* Partial Melting of Carbonated Pelites at a Depth of 180–200 km. *Gondwana Research*, 75: 154–171. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2019.05.004>
- Shen, J., Li, S. G., Wang, S. J., et al., 2018. Subducted Mg-Rich Carbonates into the Deep Mantle Wedge. *Earth and Planetary Science Letters*, 503: 118–130. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.09.011>
- Smith, K. V., Shirey, S. B., Stern, R. A., et al., 2016. Diamond Growth from C-H-N-O Recycled Fluids in the lithosphere: Evidence from CH₄ Micro-Inclusions and $\delta^{13}\text{C}$ - $\Delta^{15}\text{N}$ -N Content in Marange Mixed-Habit Diamonds. *Lithos*, 265: 68–81. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.03.015>
- Smith, E. M., Shirey, S. B., Richardson, S. H., et al., 2018. Blue Boron-Bearing Diamonds from Earth's Lower Mantle. *Nature*, 560(7716): 84–87. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0334-5>
- Song, S. G., Su, L., Niu, Y. L., et al., 2009. CH₄ Inclusions in Orogenic harzburgite: Evidence for Reduced Slab Fluids and Implication for Redox Melting in Mantle Wedge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(6): 1737–1754. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.12.008>
- Spandler, C., Pirard, C., 2013. Element Recycling from Subducting Slabs to Arc crust: A Review. *Lithos*, 170: 208–223. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.02.016>
- Stern, C. R., 2020. The Role of Subduction Erosion in the Generation of Andean and Other Convergent Plate Boundary Arc Magmas, the Continental Crust and Mantle. *Gondwana Research*, 88: 220–249. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2020.08.006>
- Stewart, E. M., Ague, J. J., Ferry, J. M., et al., 2019. Carbonation and Decarbonation reactions: Implications for Planetary Habitability. *American Mineralogist*, 104(10): 1369–1380. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6884>
- Straub, S. M., Gómez-Tuena, A., Vannucchi, P., 2020. Subduction Erosion and Arc Volcanism. *Nature Reviews Earth & Environment*, 1(11): 574–589. <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0095-1>
- Su, B., Chen, Y., Guo, S., et al., 2016. Carbonatitic Metasomatism in Orogenic Dunites from Lijiatun in the Sulu UHP Terrane, Eastern China. *Lithos*, 262: 266–284. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.07.007>
- Su, B., Chen, Y., Guo, S., et al., 2017. Dolomite Dissociation Indicates Ultra-Deep (>150 Km) Subduction of a Garnet-Bearing Dunite Block (the Sulu UHP Terrane). *American Mineralogist*, 102(11): 2295–2306. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5982>
- Su, Y., Li, S. N., Chen, R. X., et al., 2025. Redox Processes at the Slab-Mantle interface: Evidence from Reduced Carbon Inclusions in Mantle Wedge Peridotites. *Earth and Planetary Science Letters*, 656: 119272. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2025.119272>
- Sun, H., Xiao, Y. L., Gao, Y. J., et al., 2013. Fluid and Melt Inclusions in the Mesozoic Fangcheng Basalt from North China Craton: implications for Magma Evolution and Fluid/Melt-Peridotite Reaction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(5): 885–901. <https://doi.org/10.1007/s00410-012-0840-7>
- Sverjensky, D. A., Harrison, B., Azzolini, D., 2014. 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.019>
- Tan, D. B., Xiao, Y. L., Wang, Y. Y., et al., 2024. Carbon-Rich Polyphasic Inclusions in Postcollisional Mafic Magmatic Rocks from the Dabie Shan, China: Implications for the Carbon Cycle in Continental Subduction Zones. *Geological Society of America Bulletin*, 136(11/12): 4727–4736. <https://doi.org/10.1130/B37103.1>
- Tao, R. B., Zhang, L. F., Li, S. G., et al., 2018. 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.02.015>
- Tewksbury-Christle, C. M., Behr, W. M., Helper, M. A., 2021. Tracking Deep Sediment Underplating in a Fossil Subduction Margin: Implications for Interface Rheology and Mass and Volatile Recycling. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 22(3): e2020GC009463. <https://doi.org/10.1029/2020GC009463>
- Tumiati, S., Tiraboschi, C., Miozzi, F., et al., 2020. Dissolution Susceptibility of Glass-Like Carbon versus Crystalline Graphite in High-Pressure Aqueous Fluids and Implications for the Behavior of Organic Matter in Subduction Zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 273: 383–402. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.01.030>
- Tumiati, S., Tiraboschi, C., Sverjensky, D. A., et al., 2017. Silicate Dissolution Boosts the CO₂ Concentrations in Subduction Fluids. *Nature Communications*, 8: 616. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00562-z>
- van Achterbergh, E., Griffin, W. L., Ryan, C. G., et al., 2002. Subduction Signature for Quenched Carbonatites from the Deep Lithosphere. *Geology*, 30(8): 743. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)0300743:ssfqcf>2.0.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)0300743:ssfqcf>2.0.co;2)
- Van Roermund, H. L. M., Anthony Carswell, D., Drury, M. R., et al., 2002. Microdiamonds in a Megacrystic Garnet Websterite Pod from Bardane on the Island of Fjortoft, Western Norway: Evidence for Diamond Formation in Mantle Rocks during Deep Continental Subduction. *Geology*, 30(11): 959. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)0300959:miamgw>2.0.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)0300959:miamgw>2.0.co;2)
- Varekamp, J. C., Kreulen, R., Poorter, R. P. E., et al., 1992. Carbon Sources in Arc Volcanism, with Implications for the Carbon Cycle. *Terra Nova*, 4(3): 363–373. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1992.tb00825.x>
- Vitale Brovarone, A., Chu, X., Martin, L., et al., 2018. Intra-Slab COH Fluid Fluxes Evidenced by Fluid-Mediated Decarbonation of Lawsonite Eclogite - Facies Altered Oceanic Metabasalts. *Lithos*, 304: 211–229. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.01.028>
- Vitale Brovarone, A., Martinez, I., Elmaleh, A., et al., 2017. Massive Production of Abiotic Methane during Subduction Evidenced in Metamorphosed Ophicarbonates from the Italian Alps. *Nature Communications*, 8: 14134. <https://doi.org/10.1038/ncomms14134>
- Vitale Brovarone, A., Wong, K., Giovannelli, D., et al., 2025. Forms and Fluxes of carbon: Surface to Deep. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 647–698. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-99762-1.00142-x>
- Walton, C. R., Shorttle, O., 2024. Phanerozoic Biological Reworking of the Continental Carbonate Rock Reservoir. *Earth and Planetary Science Letters*, 632: 118640. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2024.118640>
- Wang, C. Y., Foley, S. F., Liu, Y. S., et al., 2023a. Origin of Carbonate Melts in Orogenic Belts by Anatexis of Downthrust Carbonate Sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 619: 118303. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2023.118303>
- Wang, J., Foley, S., Wang, X. F., et al., 2024a. Melting Behavior of Impure Limestone under H₂O-Poor conditions: Implications for the Contribution of Carbonate-Rich Sediments to Arc Magmatic Carbon Output. *Chemical Geology*, 654: 122066. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2024.122066>
- Wang, J. M., Larson, K. P., Zhang, J. J., et al., 2024b. Buchan-Type Metamorphic Decarbonation during the Upward Expansion of the South Tibetan Detachment System: A New Carbon Source in the Himalaya. *Lithos*, 464: 107428. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2023.107428>
- Wang, Y. C., Quan, S. Y., Tang, X., et al., 2024c. Organic and Inorganic Carbon Sinks Reduce Long-Term Deep Carbon Emissions in the Continental Collision Margin of the Southern Tibetan Plateau: Implications for Cenozoic Climate Cooling. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 129(4): e2024JB028802. <https://doi.org/10.1029/2024JB028802>
- Wang, C., Tao, R. B., Walters, J. B., et al., 2022. Favorable P-T-CO₂ Conditions for Abiotic CH₄ Production in Subducted Oceanic Crusts: A Comparison between CH₄-Bearing Ultrahigh- and CO₂-Bearing High-Pressure Eclogite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 336: 269–290. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.09.010>
- Wang, J., Tappe, S., Wang, Q., et al., 2024d. Carbon Cycling during the India-Asia Collision Revealed by $\delta^{26}\text{Mg}$ - $\Delta^{66}\text{Zn}$

- $\Delta^{98}\text{Mo}$ Evidence from Ultrapotassic Volcanoes in NW Tibet. *Geology*, 52(9): 672–677. <https://doi.org/10.1130/g52267.1>
- Wang, S. J., Teng, F. Z., Li, S. G., 2014. Tracing Carbonate-Silicate Interaction during Subduction Using Magnesium and Oxygen Isotopes. *Nature Communications*, 5: 5328. <https://doi.org/10.1038/ncomms6328>
- Wang, X. X., Xiao, Y. L., Schertl, H. P., et al., 2023b. Deep Carbon Cycling during Subduction Revealed by Coexisting Diamond - Methane - Magnesite in Peridotite. *National Science Review*, 10(10): nwad203. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwad203>
- Wang, X. X., Zhao, L., Yang, J. F., et al., 2024e. Carbon Storage in the Forearc Produced by Buoyant Diapirs of Subducted Sediment. *Geophysical Research Letters*, 51(3): e2023GL107011. <https://doi.org/10.1029/2023GL107011>
- Wedepohl, K., 1995. The Composition of the Continental Crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217–1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
- Wieser, P. E., Iacovino, K., Matthews, S., et al., 2022. VESICAL: 2. a Critical Approach to Volatile Solubility Modeling Using an Open-Source Python3 Engine. *Earth and Space Science*, 9(2): e2021EA001932. <https://doi.org/10.1029/2021EA001932>
- Wilson, J. L., 1975. Carbonate Facies in Geologic History. Springer-Verlag, Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-65923-2>
- Wolf, M., Bretkopf, O., Puk, R., 1989. Solubility of Calcite in Different Electrolytes at Temperatures between 10° and 60°C and at CO₂ Partial Pressures of about 1 kPa. *Chemical Geology*, 76(3/4): 291–301. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(89\)90097-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(89)90097-1)
- Xu, C., Kynický, J., Song, W. L., et al., 2018. Cold Deep Subduction Recorded by Remnants of a Paleoproterozoic Carbonated Slab. *Nature Communications*, 9: 2790. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05140-5>
- Yaroshevsky, A. A., 2006. Abundances of Chemical Elements in the Earth's Crust. *Geochemistry International*, 44(1): 48–55. <https://doi.org/10.1134/S001670290601006X>
- Ye, K., Song, Y. R., Chen, Y., et al., 2009. Multistage Metamorphism of Orogenic Garnet-Lherzolite from Zhimafang, Sulu UHP Terrane, E. China: Implications for Mantle Wedge Convection during Progressive Oceanic and Continental Subduction. *Lithos*, 109(3/4): 155–175. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2008.08.005>
- Yin, Z. Z., Chen, R. X., Zheng, Y. F., et al., 2023. Serpentinization and Deserpentinization of the Mantle Wedge at a Convergent Plate Margin: Evidence of Orogenic Peridotites from a Composite Oceanic-Continental Subduction Zone. *Journal of Petrology*, 64(3): 323–330
- Zhang, W., Chen, C. M., Su, P. B., et al., 2023. Formation and Implication of Cold-Seep Carbonates in the Southern South China Sea. *Journal of Asian Earth Sciences*, 241: 105485. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2022.105485>
- Zhang, R. Y., Li, T., Rumble, D., et al., 2007. Multiple Metasomatism in Sulu Ultrahigh - P Garnet Peridotite Constrained by Petrological and Geochemical Investigations. *Journal of Metamorphic Geology*, 25(2): 149–164. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2006.00683.x>
- Zhang, N. Z., Lin, M., Snyder, G. T., et al., 2019. Clumped Isotope Signatures of Methane-Derived Authigenic Carbonate Presenting Equilibrium Values of Their Formation Temperatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 512: 207–213. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.02.005>
- Zhang, R. Y., Liou, J. G., Cong, B. L., 1994. Petrogenesis of Garnet-Bearing Ultramafic Rocks and Associated Eclogites in the Su-Lu Ultrahigh-P Metamorphic Terrane, Eastern China. *Journal of Metamorphic Geology*, 12(2): 169–186. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1994.tb00012.x>
- Zhang, L. F., Tao, R. B., Zhu, J. J., 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, L., Wang, Q., Ding, X., et al., 2021. Diverse Serpentinization and Associated Abiotic Methanogenesis within Multiple Types of Olivine-Hosted Fluid Inclusions in Orogenic Peridotite from Northern Tibet. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 296: 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.12.016>
- Zhang, M. L., Xu, S., Sano, Y., 2024. Deep Carbon Recycling Viewed from Global Plate Tectonics. *National Science Review*, 11(6): nwae089. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwae089>
- Zhao, K., Dai, L. Q., Fang, W., et al., 2022. Decoupling between Mg and Ca Isotopes in Alkali basalts: Implications for Geochemical Differentiation of Subduction Zone Fluids. *Chemical Geology*, 606: 120983. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120983>
- Zhao, Y., Zheng, J. P., Xiong, Q., 2021. Prolonged Slab-Derived Silicate and Carbonate Metasomatism of a Cratonic Mantle Wedge (Maowu Ultramafic Body, China). *Journal of Petrology*, 62(11): egab081. <https://doi.org/10.1093/petrology/egab081>
- Zheng, Y. F., 2019. Subduction Zone Geochemistry. *Geoscience Frontiers*, 10(4): 1223–1254. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2019.02.003>

- Zheng, Y.F., 2023. Plate Tectonics in the 21st Century. *Science China Earth Sciences*, 53(1): 1–40 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, Y. F., Chen, Y. X., 2016. Continental versus Oceanic Subduction Zones. *National Science Review*, 3(4): 495–519. <https://doi.org/10.1093/nsr/nww049>
- Zheng, Y. F., Chen, R. X., 2017. Regional Metamorphism at Extreme conditions: Implications for Orogeny at Convergent Plate Margins. *Journal of Asian Earth Sciences*, 145: 46–73. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2017.03.009>
- Zheng, Y.F., Chen, Y.X., 2019. Crust-Mantle Interaction in Continental Subduction Zones. *Earth Science*, 44(12): 3961–3983 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, Y. F., Chen, R. X., 2021. Extreme Metamorphism and Metamorphic Facies Series at Convergent Plate boundaries: Implications for Supercontinent Dynamics. *Geosphere*, 17(6): 1647–1685. <https://doi.org/10.1130/ges02334.1>
- Zheng, Y.F., Chen, Y.X., Chen, R.X., et al., 2022. Tectonic Evolution of Convergent Plate Margins and Its Geological Effects. *Science China Earth Sciences*, 52(7): 1213–1242 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, Y. F., Chen, R. X., Gao, P., 2024. Anatexitic Metamorphism and Granite Petrogenesis in Continental Collision Zones. *Earth Science*, 49(1): 1–28 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, Y. F., Chen, R. X., Xu, Z., et al., 2016. Water Transport in Subduction Zones. *Science China Earth Sciences*, 46(3): 253–286 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, Y. F., Hermann, J., 2014. Geochemistry of Continental Subduction-Zone Fluids. *Earth, Planets and Space*, 66(1): 93. <https://doi.org/10.1186/1880-5981-66-93>
- Zheng, Y. F., Zhou, J. B., Wu, Y. B., et al., 2005. Low-Grade Metamorphic Rocks in the Dabie-Sulu Orogenic Belt: A Passive-Margin Accretionary Wedge Deformed during Continent Subduction. *International Geology Review*, 47(8): 851–871. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.47.8.851>
- Zhu, X. X., Liu, Y., Hou, Z. Q., 2023. Massive Rare Earth Element Storage in Sub-Continental Lithospheric Mantle Initiated by Diapirism, Not by Melting. *Geology*, 52(2): 105–109. <https://doi.org/10.1130/g51102.1>
- Zong, K. Q., Liu, Y. S., 2018. Carbonate Metasomatism in the Lithospheric Mantle: Implications for Cratonic Destruction in North China. *Science China Earth Sciences*, 61: 711–729 (in Chinese).
- Zong, K. Q., He, D. T., Chen, C. F., et al., 2022. The Effect of the Deep Carbon Cycle on Environment and Climate. *Acta Petrologica Sinica*, 38(5): 1389–1398 (in Chinese with English abstract).

中文参考文献

- 陈雪倩, 张立飞, 2023. 碳的固定、运输、转移和排放过程: 对地球深部碳循环的启示. *地学前缘*, 30(3): 313–339.
- 邓黎旭, 刘勇胜, 宗克清等, 2019. 地幔橄榄岩中碳酸盐熔体交代作用及其鉴定特征. *地球科学*, 44(4): 1113–1127.
- 冯伟民, 郑永飞, 周建波, 2003. 大别—苏鲁造山带大理岩碳氧同位素地球化学研究. *岩石学报*, 19(3): 468–478.
- 兰春元, 陶仁彪, 张立飞, 等, 2022. 俯冲板片的脱碳机制及通量估算: 问题与进展. *岩石学报*, 38(5): 1523–1540.
- 李曙光, 汪洋, 刘盛遨, 2024. 大地幔楔的两个深部碳循环圈: 差异及宜居效应. *地学前缘*, 31(1): 15–27.
- 刘勇胜, 陈春飞, 何德涛, 等, 2019. 俯冲带地球深部碳循环作用. *中国科学: 地球科学*, 49(12): 1982–2003.
- 倪怀玮, 肖益林, 熊小林等, 2024. 超临界地质流体的形成与演化. *中国科学: 地球科学*, 55(1): 38–51.
- 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): 1875–1890.
- 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.
- 郑永飞, 2023. 21 世纪板块构造. *中国科学: 地球科学*, 53(1): 1–40.
- 郑永飞, 陈伊翔, 2019. 大陆俯冲带壳幔相互作用. *地球科学*, 44(12): 3961–3983.
- 郑永飞, 陈伊翔, 陈仁旭, 等, 2022. 汇聚板块边缘构造演化及其地质效应. *中国科学: 地球科学*, 52(7): 1213–1242.
- 郑永飞, 陈仁旭, 高彭, 2024. 大陆碰撞带深熔变质作用与花岗岩成因. *地球科学*, 49(1): 1–28.
- 郑永飞, 陈仁旭, 徐峥, 等, 2016. 俯冲带中的水迁移. *中国科学: 地球科学*, 46(3): 253–286.
- 宗克清, 刘勇胜, 2018. 华北克拉通东部岩石圈地幔碳酸盐熔体交代作用与克拉通破坏. *中国科学: 地球科学*, 48(6): 732–752.
- 宗克清, 何德涛, 陈春飞, 等, 2022. 深部碳循环的环境气候效应. *岩石学报*, 38(5): 1389–1398.