中国科学: 地球科学 2012 年 第 42 卷 第 10 期: 1459 ~ 1472
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

自然科学基金项目进展专栏

评 述

深部碳循环及同位素示踪: 回顾与展望

张洪铭[①*], 李曙光[②①]

① 中国地质大学(北京)科学研究院, 北京 100083;
② 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026
* E-mail: zhm003210501@yahoo.cn

收稿日期: 2012-02-20; 接受日期: 2012-08-27
国家自然科学基金项目(批准号: 40973016, 41230209)资助

摘要 深部碳循环是全球碳循环中的重要组成部分, 它指通过板块俯冲过程把大洋底部的碳酸盐岩带到地幔中, 然后再通过火山作用以 CO_2 气体形式释放到大气中. 目前对于深部碳循环的研究仍处在一个起步阶段. 其中一个很重要的科学问题是火山作用释放的 CO_2 中与俯冲相关的碳和原始幔源碳的比例. 传统碳同位素可以很好的区分有机碳和无机碳, 但火山作用释放的 CO_2 中, 大约 95%的与俯冲相关的碳和原始幔源碳均是无机碳, 因此传统的碳同位素方法无法区分. 近年来 Ca 和 Mg 同位素在示踪壳内物质循环方面的研究取得很大的进展, 本文针对以上科学问题, 总结了近年来对于深部碳存储总量、通量及存在形式, 洋壳俯冲过程中碳的行为, 含碳地幔的熔融, 深入探讨了 C, Ca 和 Mg 同位素示踪深部碳循环的原理和途径, 以及前人在 C, Ca 和 Mg 同位素示踪深部碳循环等方面的研究成果.

关键词
深部碳
碳循环
Ca 同位素
Mg 同位素

碳循环是地球系统科学的重要组成部分. 大气中的 CO_2 收支平衡是影响气候变化的关键因素. 伴随全球变暖及碳减排问题日益突出, 碳循环的研究受到越来越多的重视. 然而地球碳循环可分为地球表层碳循环(大气圈-水圈-生物圈之间的碳循环)和地球深部碳循环(地球表层系统-地球壳幔系统之间的碳循环)两部分. 汪品先[1]指出"水循环和碳循环是贯穿地球表层系统的'红线', 其实两者都深入到地球内部". 近年来, 地表碳循环已经有了较深入的研究[2], 然而对深部碳循环的研究还处在一个起步阶段. 深部碳循环是指在地质历史时期, 通过洋壳俯冲大量的深海碳酸盐被带到地球深部, 再通过火山作用返回地表和大气的过程. 它涉及的科学问题有深部碳存储的总量, 深部碳循环的通量, 深部碳的存在形式, 含碳地幔的熔融以及火山作用向大气释放的 CO_2 通量等. 其中一个很重要的科学问题是地幔向大气排放的碳中有多少是壳源碳(海洋碳库伴随洋壳俯冲进入地幔), 多少是原始幔源碳(地幔自发向大气排放碳). 通过碳同位素可以轻易地区分有机碳和无机碳, 但是通过火山作用释放的大部分壳源碳和幔源碳都是无机碳, 对此碳同位素很难区分[3]. Ca 和 Mg 同位素作为新兴的非传统稳定同位素, 在示踪壳源物质循环方面的已经受到越来越多的重视[4,5], 深部碳循环过程中不论是海洋富碳沉积物, 还是大洋玄武岩都含有大量的 Ca 和 Mg, 并且地球表层沉积物 Ca 和 Mg 同位素组成与典型地幔相比存在明显的差别, 使得通过它们来示踪幔源岩浆中的壳源碳成为可能, 进而为解决深部碳的来源问题提供关键性的证据.

英文引用格式: Zhang H M, Li S G, et al. Deep carbon recycling and isotope tracing: Review and prospect. Sci China Earth Sci, 2012, doi: 10.1007/s11430-012-4532-y

本文针对该研究领域主要从以下几个方面进行概述: 深部碳存储总量、循环通量及存在形式; 地表碳如何进入地球深部的; 含碳地幔的熔融; 火山作用向大气释放的 CO_2 通量; 前人在同位素示踪深部碳循环方面的研究成果; 并探讨了 Ca 和 Mg 同位素在示踪深部碳循环方面的潜在应用.

1 地幔究竟存储了多少碳

地幔的碳含量对理解深部碳循环是非常重要的, 因为这直接关系到地幔碳的存储总量. 现在研究者对此问题已经进行很多研究(文献[6~11]). 但是, 不同学者给出的地幔碳浓度值差异比较大, 从 20 到 1300 ppm(1 ppm=1 μg/g)[12]. 这主要是由于不同研究者取样不同, 加之不同体系下去气模型不同, 模拟的结果只能代表局部的储库. 现在应用最广泛的估算方法有两个: 两阶段瑞利分馏模型及岩浆作用模型.

1.1 两阶段瑞利分馏模型

第一阶段是伴随岩浆上升, 减压条件下, CO_2 溶解度的降低, 进而从岩浆当中释放出来, 这一阶段应用 CO_2 与岩浆之间的瑞利分馏模型, 使用封闭体系. 第二阶段是岩浆上升过程中, CO_2 不断地释放, 每一次去气与前一次去气之间应用瑞利分馏, 此阶段使用开放体系.

对于封闭体系, 以 Cartigny 等[7]为例, 去气模型如下:

$$\frac{C_i^{melt}}{C_i^0}=\left(\frac{\rho S_i\cdot T_C/T_0}{V^*+\rho S_i\cdot T_C/T_0}\right).$$

其中, C_i^{melt}为岩浆中的碳浓度, C_i^0源区碳的初始浓度, S_i为碳溶解度, V^*为孔隙度, T_C和 T_0分别为封闭温度和热力学标准温度, ρ 是岩浆密度. 对于开放体系, 将其分解为若干封闭体系, 在原封闭体系的基础上将挥发份的初始浓度 C_i^0替换为上一阶段的残余挥发份浓度, 逐次逼近源区挥发份浓度[7].

1.2 岩浆作用模型

Bureau 等[6]通过测定 Piton de la Fournaise 火山橄榄石斑晶中熔融包裹体和流体包裹体的碳含量, 得到包裹体中碳的含量最高可以达到 520 ppm, 由于 C 在橄榄岩-玄武岩岩浆体系中是不相容元素, 它的分配系数很低(D_{CO_2}<<1), 进而根据经典批式平衡部分熔融, 计算得到源区碳含量 63~277 ppm.

另外, 许多研究者采用 CO_2 与不相容元素或其他挥发分比值估计地幔中 CO_2 的含量[7,8,10,11]. 不相容元素之间的比值在岩浆作用的过程中稳定. 例如, Saal 等[8]通过测定未去气洋中脊玄武岩(MORB)中的 CO_2/Nb, 发现 CO_2 与 Nb 之间存在线性关系, CO_2/Nb=239±46, 这说明在未发生去气的条件下, 玄武岩浆中的 CO_2 可视为不相容元素, 它与 Nb 的比值保持恒定. 地幔源区的 Nb 含量(0.3±0.05) ppm, 据此得到源区的 CO_2 含量(72±19) ppm. 在使用该方法时应特别注意, 它并不适用于每个地幔源区(例如富集含 Nb 矿物的源区), 使用前应首先对该源区所产生的一系列岩石的 CO_2/Nb 进行研究, 观察是否存在相关性.

Hirschmann 和 Dasgupta[13]采用 H/C 方法研究亏损地幔和富集地幔碳含量, 由于 H_2O 和 CO_2 在岩浆作用过程中都是挥发性组分, 行为上具有一定的相似性, 通过建立简单批次熔融模型来重建源区 H/C, 得到洋中脊玄武岩源区和洋岛玄武岩源区的 H/C 分别为 0.75±0.25 和 0.5±0.3, 再根据已经得到的地幔 H 含量资料, 最后估算洋中脊玄武岩源区和洋岛玄武岩源区碳含量分别为 16±9, 33~500 ppm. 地幔中总碳储量估计在(0.8~12.5)×10^{23}g(见图 1), 其中全球碳储量为 4.4×10^{24} g(其中地球质量约为 6.0×10^{27}g[14], 地球平均碳含量为 730 ppm[15]), 地幔占地球总碳量的 1.8wt%~28.4wt%, 但是由于现在没有对洋中脊玄武岩地幔源区和洋岛玄武岩地幔源区所占比例详细

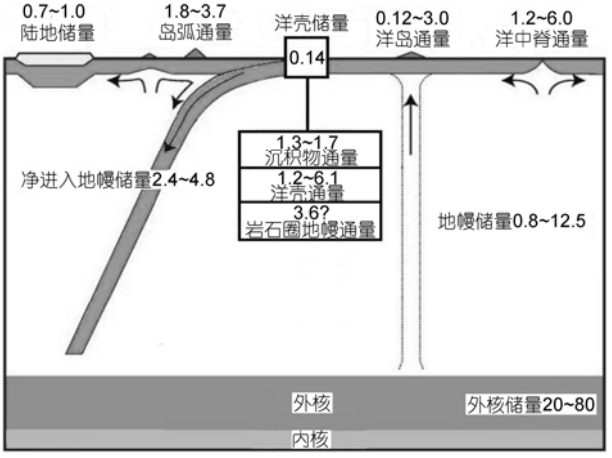


图 1 地幔碳存储总量(10^{23} g)和深部碳循环通量(10^{13} g/a)

修改自 Dasgupta 和 Hirschmann[12]

研究, 最大估计值和最小估计值之间相差一个数量级. 这需要进一步收集全球范围内不同构造环境的幔源岩浆岩中碳含量资料, 建立全球尺度下地幔不同储库碳含量的三维模型, 这项工作至今还没有人做过, 值得深入研究. 岩浆作用模型优点是研究的比较完善, 使用起来比较方便, 缺点是封闭体系的效果较好, 对于开放体系误差较大. 瑞利分馏模型优点是可以用于开放体系, 缺点是要通过其他方法详细研究岩浆的去气过程.

2　地幔中碳以什么形式存在

既然地幔中有这么多的碳, 那么这些碳是以什么形式存在的呢? 这包括两个问题: 一个是固体地幔中碳的赋存状态; 另一个是岩浆中碳的赋存状态.

2.1　固体地幔中碳的赋存状态

固体地幔中的碳主要是以包裹体的形式存在于矿物颗粒中, 也有少量存在于矿物的裂隙及矿物与矿物之间的缝隙中[3], 这是因为硅酸盐矿物中碳的溶解度太低, 橄榄石(压力 1~11 GPa)和辉石(压力 1.5 GPa)的碳含量分别小于 12 ppmw 和 200 ppbw[16]. 根据氧化-还原价态, 含碳副矿物中的碳主要以三种形式存在: 氧化态碳、单质碳、还原态碳. Deines[3]在 2002 年 *Earth Science Reviews* 上有详细论述, 故在此以表格的形式简单列出(表 1). 除地幔碳外, 地核中还可能有$(Fe, Ni)_7C_3$存在[12].

而这些存在状态受地球深部的温度、压力及氧逸度控制. 温度对碳酸盐固相之间的多相转变影响不大, 主要控制碳酸盐的溶解和熔融, 下文会详细讨论与之相关的高温高压实验. 对碳的存在状态影响最大的两个因素是压力和氧逸度.

表 1　地幔碳的氧化还原状态、种类及存在形式 a)

氧化还原状态	种类	存在形式
碳的氧化物	CO_2	流体包裹体
	碳酸盐	方解石、白云石、菱镁矿矿物包裹体
单质碳	石墨	矿物颗粒表面或颗粒之间的缝隙中
	金刚石	金伯利岩、钾镁煌斑岩、经历深俯冲作用的超高压变质岩中矿物包裹体
	碳固熔体	硅酸盐矿物晶格中
还原碳	有机物	矿物颗粒裂隙、表面或矿物包裹体
	CH_4	流体包裹体
	SiC	金伯利岩或金刚石中包裹体

a) 修改自 Deines[3]

2.1.1　压力对固体地幔中碳赋存状态的影响

地球深部小于 120 km(压力小于 4 GPa)范围内, 由于氧逸度较大, 碳几乎都被氧化为碳酸盐, 此时对碳的存在状态影响最大的因素是压力, 压力的变化可以导致方解石的相变[17], 还可以导致碳酸盐的相变. 由于地幔中的碳酸盐多数都是多种组分构成的, 所以本文着重讨论的是碳酸盐的相变. 不同压力(深度)对应碳的存在状态见图 2. 总的特征是, 随着压力增高, 碳酸盐中 Ca 含量越来越低, Mg 含量越来越高.

2.1.2　氧逸度对固体地幔中碳赋存状态的影响

再往深部去对碳存在状态影响最大的因素是氧逸度. 氧逸度控制碳的价态, 在氧逸度较高的条件下, 形成氧化态的碳, 例如碳酸盐或 CO_2; 相反当氧逸度较低时, 会形成单质碳(金刚石)或还原碳(例如 CH_4 和 SiC). Woodland 和 Koch[34]研究表明, 随着压力的增加, 氧逸度逐渐减小. 当深度超过大约 120 km(压力大约大于 4 GPa)时, 由于氧逸度较小, 在克拉通下地幔及软流圈地幔中碳酸盐变得不稳定[35,36], 会

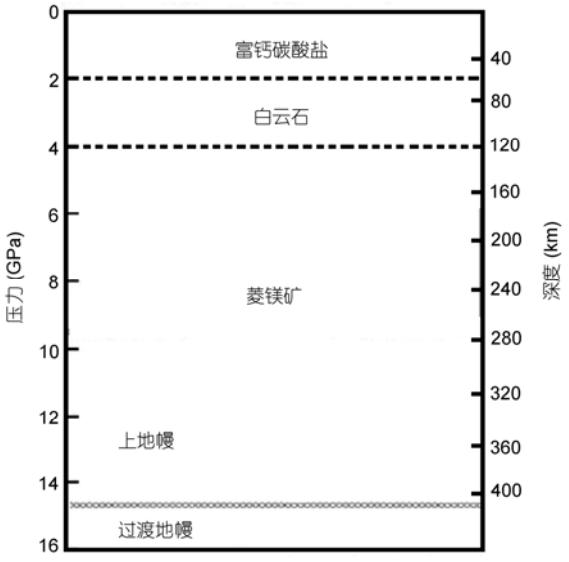


图 2　地幔中碳酸盐矿物相

据文献[18~33]

被还原为单质碳(例如金刚石)[37]. Rohrbach 和 Schmidt[37]研究压力 10~23 GPa、温度 1400~1900℃时, 氧逸度对碳存在状态影响. 他们采用碳酸盐化橄榄岩做初始物料, 金属-金属氧化物(Fe-FeO, Ni-NiO, (Ni, Au)-NiO 和 Re-ReO_2)做缓冲, 多面压砧为实验装置. 得到的结果是, 在氧逸度较高的情况下, 即 f_{O_2} 在 IW+4 到 IW+5 的范围内, 碳几乎全部是以碳酸盐的形式存在, 其中碳酸盐几乎全部是菱镁矿; 在氧逸度较低的情况下, 即 f_{O_2}<(IW+1.2)时, 碳酸盐变得不稳定, 会被还原为单质碳, 实验观察到的是微米级的金刚石, 反应式如下:

$$MgCO_3 + 2(Fe, Ni)^0 = 3(Fe, Ni, Mg)O + C$$

当碳酸盐被还原为单质碳时, 很难形成富碳岩浆, 因为金刚石的熔点大于 3500℃[38], 此时碳被固结了(redox freezing), 只有当其他地质作用使得氧逸度升高时, 碳被激活, 然后才能继续参与到循环中来.

2.2 岩浆中碳的赋存状态

岩浆喷发是将地幔深部碳输送到地表的主要途径. 岩浆中碳的赋存状态主要取决与岩浆中碱金属元素(Ca, K, Na 和 Mg 等)的含量[39]. 在碧玄岩、白榴岩和霞岩岩浆中, 碳全部以碳酸盐矿物的形式存在[39]; 在安山岩岩浆中既有碳酸盐矿物, 也有 CO_2 分子[39]; 而流纹岩岩浆中全部为 CO_2 分子[39].

Dixon[40]定义了一个参数 Π 来表示岩浆 (拉斑玄武岩、碧玄岩和白榴岩) 中 Si^{4+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, K^+, Na^+, Mg^{2+}和 Fe^{2+}份数对于 CO_2 溶解度的影响, 并发现有如下关系:

$$\Pi = -6.50(Si^{4+} + Al^{3+}) + 20.17(Ca^{2+} + 0.8K^+ + 0.7Na^+ + 0.4Mg^{2+} + 0.4Fe^{2+}).$$

在 1200℃, 0.1 GPa 下玄武质岩浆中 CO_2 溶解度与参数 Π 之间存在线性关系[41]如下:

$$CO_2(ppm) = 920(\pm1)\Pi - 17(\pm53),\ R^2 = 0.89.$$

这个线性关系可以用来估算在 1200℃、0.1 GPa 条件下, 不同碱度的玄武质岩浆中 CO_2 的溶解度, 但是没有足够的数据检验它在其他温压条件下的适用性[41].

3 洋壳俯冲过程中碳的行为

海洋沉积物中含有大量的碳酸盐, 伴随着板块俯冲, 每年有大约 1.4×10^{15} g 的沉积物被带到地球深部[42], 这其中也包括大量的碳. 一个需要了解的重要问题是地表碳通过俯洋壳冲带进地球深部的过程中的行为如何, 也就是在洋壳俯冲过程中, 洋壳表层沉积的碳酸盐矿物会一直稳定存在吗? 它们能否部分在俯冲过程中去气释放 CO_2? 能否在俯冲过程中熔融形成碳酸岩岩浆? 解决这些问题的主要途径就是通过碳酸盐化榴辉岩的高温高压实验, 模拟碳酸盐伴随洋壳俯冲过程中发生的相变[43].

很多研究者都做过这方面的实验(见文献[19~21, 26, 33]), 虽然实验结果不是完全一致, 但是结论是大体相同的, 即洋壳表层的沉积碳酸盐在洋壳俯冲过程中很难直接熔融形成碳酸岩岩浆, 大部分会伴随洋壳俯冲一直进入地球深部. 以 Dasgupta 等[26]的实验为例, 采用榴辉岩捕虏体做初始物料, 岩石粉末在 CO/CO_2 气体混合炉中 1000℃条件下干燥过夜, 然后添加人工合成的混合物(试剂等级的 Na_2CO_3, K_2CO_3, $CaCO_3$)和天然碳酸盐, 实验在活塞筒(piston cylinder)(PC, 2.0~3.3 GPa)及多面压砧(multi-anvil)(MA, 3.3~8.5 GPa)中进行的. 因为实验的目的是要得到碳酸盐熔融的固相线, 所以判断样品达到熔融固相线的标志是很重要的, 在矿物颗粒的三连点或边界观察到碳酸盐熔体出现, 即认为达到固相线.

得到的实验结果是: 在压力小于 3 GPa, 温度在 1000℃左右, 碳酸盐会分解生成挥发性的 CO_2, 这意味着深部含碳酸盐地幔岩浆上涌至大约 100 km 的深度, 会分解释放出 CO_2 气体. 随着压力继续增高达 2.0~4.0 GPa, 方解石会相变为白云石, 当压力达到 4.5~5.0 GPa 时, 白云石分解, 生成菱镁矿(见图 3, 4). 碳酸盐固相线在压力为 3~5 GPa 时温度最低 (T=1020~1050℃), 以后随着压力增高固相线温度持续增高(图 3).

将碳酸盐化榴辉岩的固相线与俯冲洋壳的压力-温度曲线(简称俯冲线)对比(见图 4)可以看到, 即使在热俯冲的条件下(即最热俯冲线), 俯冲线也无法与碳酸盐化榴辉岩的固相线相交, 即俯冲洋壳携带的碳酸盐无法直接熔融形成碳酸岩岩浆. 加之地幔深部氧逸度较低, 碳酸盐会被还原为单质碳[37], 形成碳酸岩岩浆更加困难.

尽管洋壳俯冲不能直接产生碳酸岩岩浆, 但是可以通过其他的方式脱碳, 例如俯冲洋壳变质脱水过程析出的流体可能溶解一部分碳酸盐, 并带入地

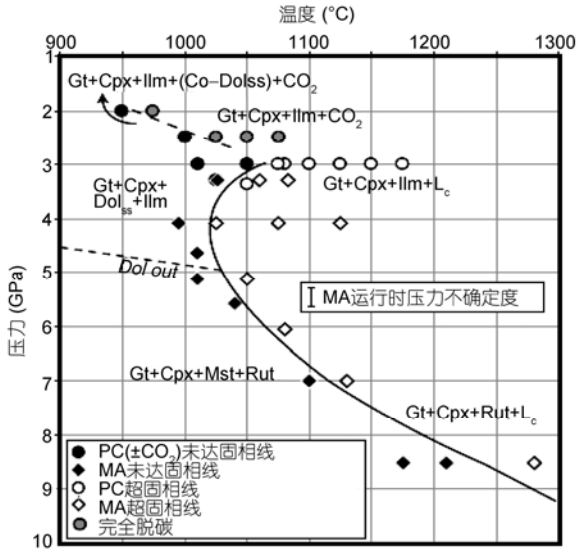


图 3　碳酸盐化榴辉岩的相图

据 Dasgupta 等[26]

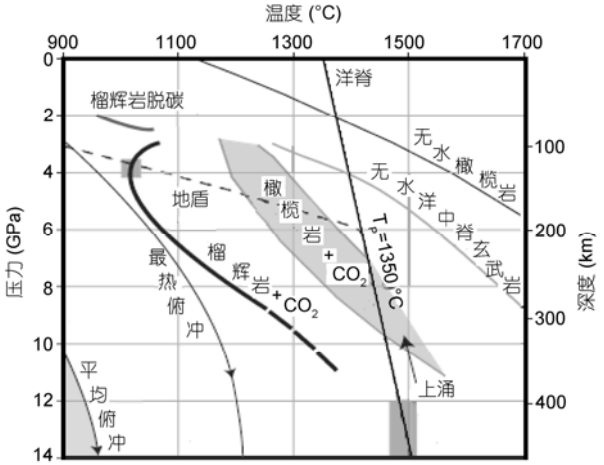


图 4　不同大地构造环境下地热曲线与碳酸盐化榴辉岩的固相线的关系图

据 Dasgupta 等[26]

幔楔, 最终伴随岛弧火山岩释放出来. 这样, 进入深部地幔的碳通量与俯冲带携带的初始碳循环的通量可能是不相同的. 为描述这一差异, 人们提出一个“脱碳效率”的概念, 即洋壳俯冲产生的岛弧火山排碳量与通过洋壳进入地幔碳通量的比值[44]. Johnston 等[44]研究了不同年龄俯冲洋壳与其脱碳效率的关系(图 5), 发现洋壳年龄小于 20 Ma 的年轻热俯冲板块, 脱碳效率小于 20%, 而年龄大于 40 Ma 的冷俯冲板块

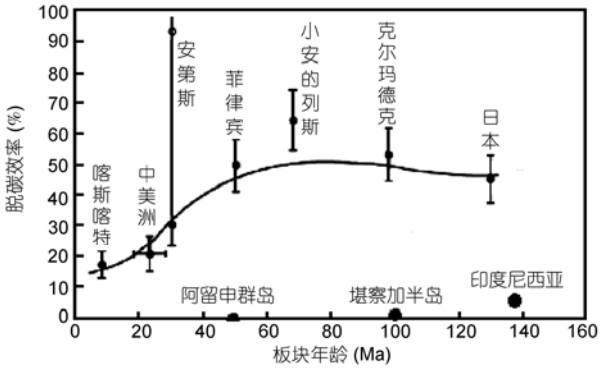


图 5　洋壳年龄与对应洋壳脱碳效率的关系图

据 Johnston 等[44]

脱碳效率可高达 50%, 个别如小安的列斯岛弧脱碳效率可高达 70%. 这与我们理论推测热俯冲板块脱碳效率高的推测相反. 如 Dasgupta 和 Hirschmann[12]指出在太古代和元古代, 由于普遍发育热板块俯冲带, 因而脱碳效率很高. 因而大部分碳在俯冲带浅部就再释放返回大气, 从而推测古老地幔是贫碳的[12]. 对现代俯冲板块这种和预期脱碳效率相反的情况 Johnston 等[44]给出的解释是由于年轻热俯冲板块脱水作用发生在弧前浅部, 使地幔楔前端蛇纹石化但不发生部分熔融, 因而流体溶解的碳不能进入岛弧岩浆体系; 而冷俯冲板块的脱水作用发生在深部, 流体溶解的碳可进入岛弧岩浆体系. 尽管根据岛弧火山数据计算的冷、热俯冲板块脱碳效率有差异, 但是最多只有约 50%的碳俯冲板块能带入地幔深部.

4　含碳地幔的熔融

和水一样, 少量 CO_2 作为挥发份的存在也会大幅降低地幔橄榄岩的固相线温度. 关于这方面的研究, 与上文提到的俯冲过程中碳酸盐行为研究相似, 也是采用高温高压实验的方法. 略有不同的是, 模拟俯冲过程初始物料用的是碳酸盐化的榴辉岩, 而研究含碳地幔的熔融, 初始物料用的是碳酸盐化的地幔橄榄岩或者与其成分相近的人工混合物(CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2±Na_2O±FeO*±其他的氧化物)(见文献[18, 27, 28]). 许多实验岩石学家针对不同压力条件研究过这个问题: 如, P=3.0~10.0 GPa[27]; P=10.0~20.0 GPa[31]; P=10.5~32.0 GPa[32]; P=10.0, 14.0, 23.0 GPa[37]. Dasgupta 和 Hirschmann[12]把前人实验

结果汇总到一起, 得到一条碳酸盐化地幔橄榄岩的固相线(图 6), 在 2.0~35.0 GPa 之间固相线温度与之对应的压力存在如下函数关系:

$$T(℃) = 0.024 \times [P(\mathrm{GPa})]^3 - 2.21 \times [P(\mathrm{GPa})]^2 + 73.8 \times [P(\mathrm{GPa})] + 830.4.$$

图 6 中的蓝线就是用该式拟合实验数据获得的碳酸盐化地幔橄榄岩固相线. 需要指出的是 P≤20.0 GPa 的实验数据是大量的, 因而对应的固相线是被实验很好约束了的(以实线表示), 而>20.0 GPa 只有 3 个数据[12], 因此对应的固相线缺少实验数据约束, 是推测性的(以虚线表示). Rohrbach 和 Schmidt[37]测试了 10.0, 14.0 和 23.0 GPa 碳酸盐化地幔橄榄岩固相线温度, 并且拟合了一段固相线(以红线表示), 在原有的基础上将实线延长了一段, 可以发现在 10.0 GPa 两条线之间有一定差距, 但是蓝色的实线是 Dasgupta 和 Hirschmann[12]所得到的是函数关系, 该函数关系与实际的数据点也有差距, 这一问题还需要进一步研究.

洋中脊下面地幔绝热线与该固相线的交点显示碳酸盐化橄榄岩在 300~600 km 的深度可以发生部分熔融, 其初始熔融深度比纯地幔地幔橄榄岩初始熔融深度要深大约 300 km. 也就是说在地幔上涌时, 碳酸盐化橄榄岩在上升至 300~600 km 时即可发生部分熔融产生含碳酸岩熔体, 而纯地幔橄榄岩要上升至小于 100 km 时才可能发生减压熔融.

上述讨论的是在氧逸度较高的情况下, 当地幔深部氧逸度较低时, 碳不是以氧化物的形式存在而是以单质态(金刚石)或还原态(碳化物)的形式存在, 那么在地幔部分熔融时, 会有两种可能, 一种是地幔橄榄岩部分熔融, 碳不熔融, 而是以包裹体的形式被携带到地表, 例如金伯利岩中的金刚石包裹体; 另一种可能是单质碳或还原碳伴随岩浆上升过程中, 随着氧逸度的增加, 被氧化成碳酸盐, 然后碳酸盐再被熔融. 后一种情况的熔点取决于地幔的氧化还原条件, 因而图 6 的碳酸盐化橄榄岩固相线就需要修正. 单质碳或碳化物在地幔中的可能发生的氧化反应[12]如下:

$$C + Mg_2SiO_4 + O_2 = MgCO_3 + MgSiO_3$$
$$C + 3FeSiO_3 + 2Fe_2O_3 = FeCO_3 + 3Fe_2SiO_4$$
$$2Fe_3C + 4FeSiO_3 + 5O_2 = 2FeCO_3 + 4Fe_2SiO_4$$
$$Fe_7C_3 + 30FeSiO_3 + 13Fe_2O_3 = 3FeCO_3 + 30Fe_2SiO_4$$

其中 C 以金刚石或石墨形式存在, Mg_2SiO_4, Fe_2SiO_4 以橄榄石或瓦士利石(橄榄石的超高压多形体)形式存在, $MgSiO_3$ 以贫 Ca 辉石或具钙钛矿结构的辉石形式存在, $FeSiO_3$ 以斜方辉石或具钙钛矿结构的斜方辉石形式存在, Fe_2O_3 以赤铁矿或具钙钛矿结构的赤铁矿形式存在, $MgCO_3$ 和 $FeCO_3$ 以熔体形式存在, Fe_3C 和 Fe_7C_3 为铁的碳化物.

单质态的碳或还原态的碳被氧化之后形成的碳酸盐再熔融, 这使原先的固相线就会发生变化(图 7), 因为在深部氧逸度较低时, 碳以单质碳或碳化物形式存在, 难于发生熔融; 只有当它们上升到浅部并转变为碳酸盐的时候, 它们才会熔融. 因此, 其固相线

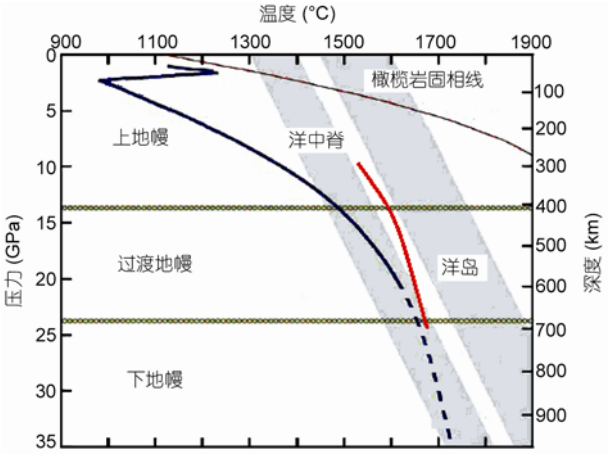


图 6　碳酸盐化地幔橄榄岩固相线

其中蓝线是Dasgupta和Hirschmann[12]的实验结果, 红线是Rohrbach和Schmidt[37]的研究结果, 修改自 Dasgupta 和 Hirschmann[12]

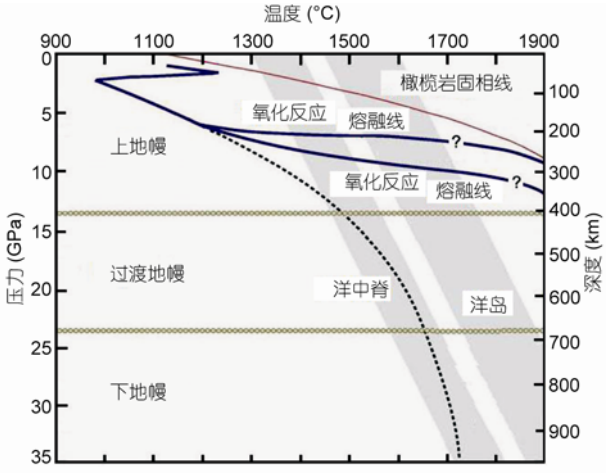


图 7　低氧逸度条件下碳酸盐化地幔橄榄岩固相线

据 Dasgupta 和 Hirschmann[12]

取决于发生上述氧化反应时的深度(如图 7 所示). 但是由于缺乏对于地幔深部的氧逸度的详细资料, 所以图 7 的那两条氧化还原反应熔融线是不确定的[12].

含碳地幔在上述氧化或还原条件下熔融的差异可影响地幔 CO_2 去气效率, 大于 300 km 氧化条件下的去气效率大于还原条件下的去气效率[12].

5 地幔现代进、出碳通量的估算

每年通过洋壳俯冲把地表碳带到地球深部, 同时通过含碳地幔的熔融将深部碳又带回地表, 那么这两个过程, 哪个碳通量更多呢? 也就是说, 地球深部是在为地表存储碳, 还是在向地表排放碳? 显然, 这是一个非常重要的问题. 为此, 我们需要对大洋板块俯冲带进入地幔的碳通量及火山作用向大气释放的 CO_2 通量做出估计.

5.1 洋壳俯冲过程中进入地幔碳通量

我们根据俯冲洋壳的组成及含碳情况可以把它分为三个部分: (1) 海洋沉积物; (2) 玄武质洋壳; (3) 岩石圈地幔. 并采用以下公式进行估算:

洋壳俯冲碳通量 = 洋壳俯冲速率 × 各部分厚度 × 密度 × 含碳量.

5.1.1 海洋沉积物对进入地幔碳通量的贡献

Plank 和 Langmuir[45]收集了位于部分大洋的深海沉积物的样品, 并且分析了沉积物的类型、密度、CO_2 含量, 研究每个俯冲带沉积物进入地幔的碳通量, 然后加和到一起, 得到全球大洋沉积物进入地幔的碳通量.

他们采用的计算方法与上述公式原理一致, 因为要针对不同的俯冲带进行讨论, 所以又引入了俯冲带宽度, 即 $F = C_a \times t \times L \times \rho \times R$, 其中 C_a 是元素 a 的含量, t 是沉积物厚度, L 是俯冲带宽度, ρ 是沉积物密度, R 是俯冲速率(km/a). 最终得到海洋沉积物进入地幔碳通量 1.1×10^{13} g/a.

5.1.2 玄武质洋壳对进入地幔碳通量的贡献

由典型 7 km 厚玄武质洋壳平均 CO_2 含量约为 0.3 wt%[12], 洋壳密度 (2.86±0.03) g/cm^3[46], 俯冲速率 3 km^2/a[47], 得到玄武质洋壳进入地幔碳通量 4.9×10^{13} g/a, 与 Dasgupta 和 Hirschmann[12]估计的 6.1×10^{13} g/a 基本一致, 因为 Dasgupta 和 Hirschmann[12]没有详细的计算过程, 所以无法查明产生差距的原因.

5.1.3 岩石圈地幔对进入地幔碳通量的贡献

首先要搞清楚岩石圈地幔的含碳量, 上文已经讨论过此问题, 不同学者给出的地幔碳浓度值差异比较大, 由于不同研究者取样不同, 加之不同体系下去气模型不同, 模拟的结果只能代表局部的储库. 但是在全球尺度上研究岩石圈地幔对地幔碳通量的贡献, 取上地幔含碳量近似平均值 14.4~60.0 ppm[48], 假定俯冲岩石圈平均厚度 80 km, 密度 3.3~3.4 g/cm^3[49], 同样洋壳俯冲速率 3 km^2/a, 可以得到岩石圈地幔对地幔碳通量的$(1.1\sim4.9)\times10^{13}$g/a.

将以上三个部分加到一起, 得到俯冲带全部进入地幔碳通量$(7.1\sim10.9)\times10^{13}$ g/a, 在 Dasgupta 和 Hirschmann[12]估计的范围$(6.1\sim11.4)\times10^{13}$ g/a 内(图 1), 范围比较大的原因也是缺乏各方面的精确数据.

5.2 地幔经火山作用向大气释放的碳通量

通过未去气的火山岩中 CO_2 含量, 再减去经过去气作用冷却的岩石 CO_2 含量, 乘以一次喷发的岩浆量, 就得到火山作用的 CO_2 通量[50]. 通过火山作用向地表排放碳途径主要有洋中脊玄武岩, 岛弧火山岩和洋岛及地幔柱. Hayes 和 Waldbauer[50]采用 Saal 等[8]的研究成果, 即 CO_2 与 Nb 之间存在线性关系 (CO_2/Nb=239±46), 根据 MORB 的平均 Nb 含量 5.02 ppm, 乘以 239, 得到去气前 MORB 的 CO_2 含量 1200 ppm, 减去冷却的 MORB 的 CO_2 含量 200 ppm, 得到去气量 1000 ppm, 全球每年新增 MORB 量 21 km^3, 假设岩石密度 2.8 g/cm^3, 最终得到 MORB 的碳通量 1.6×10^{13} g/a. 估算岛弧火山岩和洋岛及地幔柱的碳通量分别为 1.9×10^{13} g/a[51], 1.2×10^{13} g/a[50].

Dasgupta 和 Hirschmann[12]最近的估计结果示于图 1, 他们得到 MORB 的碳通量$(1.2\sim6.0)\times10^{13}$ g/a, 并认为洋岛玄武岩 OIB 的碳通量是很难准确估计的, 因为形成洋岛玄武岩时, CO_2 并不是全部排到大气, 而是有一部分在板内水下去气作用时损失掉了, 另外也由于洋岛玄武岩地幔源区富集的不均一性, Dasgupta 和 Hirschmann[12]认为 OIB 的碳通量是 MORB 的 10%~50% , 也就是$(0.12\sim3.0)\times10^{13}$ g/a. 对于岛弧火山岩, 则认为先前估计的碳通量[48,51,52]可能

偏低, 这是因为有一些非岩浆作用(如变质流体)也可能向地表释放挥发分没有考虑进去[53], 这其中也有可能含有一定量的CO_2, 此外岛弧岩浆侵入体的去气也未考虑[12], 原始岛弧火山岩浆可能更富CO_2[54].

总之, 现在对于地表与深部地幔之间的碳循环通量估计是不精确的, 所以地表与深部地幔之间的碳循环是否达到平衡也不清楚. 尽管有一定的不确定性, 但是 Dasgupta 和 Hirschmann[12]认为每年净入地幔的碳量最多可达 3.1×10^{13} g, 对比火山作用向大气释放的 CO_2 通量及地幔中碳的总储量, 推之地幔中碳的居留时间很长, 可达 10 亿年, 有的甚至长达 46 亿年.

由幔源岩浆释放到地表的碳究竟是否是经俯冲板片携带进入地幔深处的再循环碳, 以及它所占的比例还需要用同位素示踪加以观测和证明. 再循环的碳一般以碳酸盐岩的形式存在, 即(Ca, Mg, Fe)CO_3, 主要包含五个元素. 传统稳定同位素 C 比 O 更具潜力, 因为一方面 C 同位素可以示踪再循环的生源有机碳[55], 另一方面, 岩浆分离结晶作用可以导致 O 同位素分馏[56]. 非传统稳定同位素 Fe 示踪碳循环的潜力不如 Mg 和 Ca, 因为在现有的分析精度下, 岩浆作用过程中, Fe 同位素发生分馏[57,58], 而 Mg 和 Ca 同位素不分馏[59~61]. 目前暂时没有关于 Fe 和 O 同位素示踪深部碳循环的研究, 所以本文着重探讨 C, Mg 和 Ca 同位素示踪深部碳循环.

6 碳同位素示踪深部碳循环

6.1 金伯利岩的金刚石碳同位素研究

对于深部碳的同位素示踪, 首选莫过于碳同位素, 碳同位素对于区分有机碳和无机碳的效果很好有机碳 δ^{13}C(相对于 PDB)小于−15, 而无机碳大于 −10[3,62,63]. 如果地幔岩或其中包裹体发现原始碳同位素 δ^{13}C 小于−15, 那么一定有壳源物质混入, 因为地幔里没有生物. Bulanova 等[55]研究了巴西 Juina 地区的 Collier 4 金伯利岩管中金刚石的碳同位素, 并且发现有一组金伯利核部 δ^{13}C 小于−20, 他认为与形成该岩管的地幔柱源区混入俯冲远洋沉积物有关. Walter 等[64]也研究该地区金伯利岩管中金刚石的碳同位素, 发现有一部分金刚石 δ^{13}C 小于−15, 最低可达−24.1, 通过对其内部矿物包裹物的岩石学分析表明这些金刚石来源于下地幔, 为洋壳俯冲到下地幔提供了直接的地球化学证据, 并且将深部碳循环也扩展到下地幔.

6.2 碳与稀有气体同位素联合示踪深部碳循环——火山喷气中壳源再循环碳和原始地幔碳所占比例的估计

地壳和地幔具有很不相同的 He 同位素组成, 陆壳 $^3He/^4He < 0.1$ Ra, MORB 的 $^3He/^4He$ 约为 8~9 Ra[65]. He 同位素可以示踪壳源物质混染. Sano 和 Marty[66]应用 He 同位素联合碳同位素建立火山喷气 CO_2 的三端源混合模型(石灰岩-沉积有机碳-幔源碳)(见三端元混合图 8). 建立如下三个方程:

$$(^{13}C/^{12}C)_{Obs} = (^{13}C/^{12}C)_{MORB} \times M + (^{13}C/^{12}C)_{Lim} \times L + (^{13}C/^{12}C)_{Sed} \times S,$$

$$1/(^{12}C/^{3}He)_{Obs} = M/(^{12}C/^{3}He)_{MORB} + L/(^{12}C/^{3}He)_{Lim} + S/(^{12}C/^{3}He)_{Sed},$$

$$M + L + S = 1.$$

下标 Obs, MORB, Lim 和 Sed 分别代表观测样品, 大洋中脊玄武岩, 沉积石灰岩(包括海洋沉积碳酸盐)及沉积有机碳. M, L, S 分别为三者所占的百分比. 其中 $(^{13}C/^{12}C)_{MORB}=1.1147\times10^{-2}$, $(^{13}C/^{12}C)_{Lim}=1.1220\times10^{-2}$, $(^{13}C/^{12}C)_{Sed}=1.0883\times10^{-2}$, $(^{12}C/^{3}He)_{MORB}=1.5\times10^{9}$, $(^{12}C/^{3}He)_{Lim}=1.0\times10^{13}$, $(^{12}C/^{3}He)_{Sed}=1.0\times10^{13}$. 可以求得 M, L, S, 进而知道火山喷气 CO_2 的三端元比例. 以 Sano 等[67]为例, 他们测试了美国哥伦比亚 Galeras 火山口 CO_2 端元成分, 使用的集气装置是两端有真空阀的并且事先密闭的铅玻璃容器, 收集火山气体时, 将容器放到火山口, 打开真空阀, 开始集气, 几分钟后关闭真空阀, 完成对火山口气体的收集. 应用上述混合方程计算得到 Galeras 火山喷气中的碳大部分来自沉积碳酸盐包括板片, 只有 3%~10%是来自 MORB 型地幔. 其中可以用 $CO_2/^3He$ 代替 $^{12}C/^3He$, 这是因为在相对高温的条件下, 火山口气体碳同位素分馏不明显, $CO_2/^3He$ 和 $^{12}C/^3He$ 近似相等.

这种方法优点在于, CO_2 气体由地球深部(例如地幔)向大气圈释放的过程中, 除了火山喷发, 还包括其他过程(例如深大断裂、微渗漏等). 这些过程可能只排气而没有岩浆活动, 那么只有通过气体地球化学的方法进行研究, 例如 He 同位素进行深部碳循环过程中碳来源的研究[68]. 缺点在于该方法适用于较年轻的火山岩而不适用于侵入岩及形成时代较古

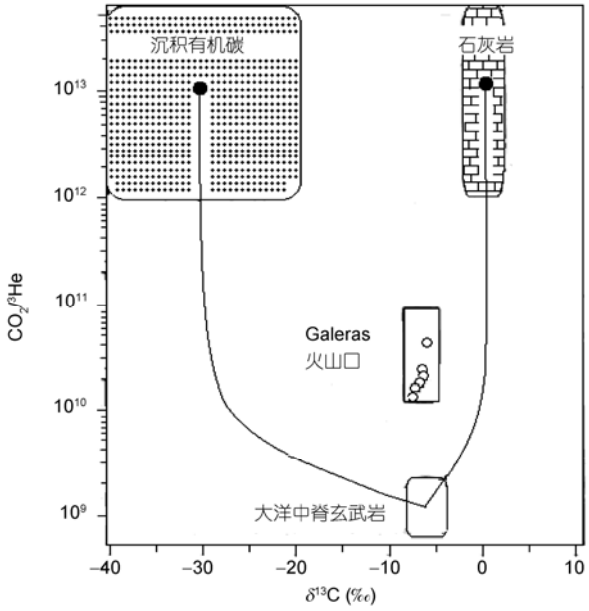


图 8　Galeras 火山口喷气的 $CO_2/^3He$ 及碳同位素的三端元混合图

修改自 Sano 等[67]

老的岩石, 因为形成时代较古老的岩石由于时间较长可能存在气体的散逸, 这会造成结果误差较大.

火山喷出的不同来源的 CO_2 气体中, 也有可能包含火山喷发所经过的地壳混染的 CO_2 气体, 由于这一部分 CO_2 气体并没有参与到深部碳循环的过程中, 所以不是深部碳循环的组成部分, 与洋壳俯冲相关的及地幔的原始碳是深部碳循环的重要组成部分. 利用碳同位素区分这 CO_2 气体的这两种来源有困难, 需要配合稀有气体同位素研究. 相比与直接测定火山气体中的稀有气体同位素, 幔源岩浆岩中的 Mg 和 Ca 同位素示踪深部碳循环更具优势.

7　Ca 和 Mg 同位素示踪壳源碳再循环

7.1　Mg 同位素示踪碳循环的原理

7.1.1　大洋沉积碳酸盐 Mg 同位素组成特征

现在全球大洋每年产生 $CaCO_3$ 5×10^{12} kg, 60%形成沉积物, 40%溶解, 将近一半沉积在珊瑚礁, 近岸及热带大陆架, 其中远洋深水沉积的 $CaCO_3$ 绝大部分是有孔虫、颗石藻[69], 它们对俯冲碳酸盐的 Mg 同位素起决定性的控制作用. Chang 等[70]报道了有孔虫的 Mg 同位素组成, 不同种属有孔虫之间 Mg 同位素组成 $\delta^{26}Mg$ ($\delta^{26}Mg = [(^{26}Mg/^{24}Mg)_{样品}/(^{26}Mg/^{24}Mg)_{标样}-1] \times 1000$, 标样为 DSM3[71])存在一定的差异, 但是差异不大, $\delta^{26}Mg$=−6.19~−4.18. Wombacher 等[72]报道了从多个不同海区取得生物样品的 Mg 同位素组成, 其中包括有孔虫类($\delta^{26}Mg$=−5.57~−2.48) 和颗石藻软泥($\delta^{26}Mg$=−3.05~−1.04).

综上所述, 大洋沉积碳酸盐比普通的地幔岩石富集轻 Mg 同位素亏损重 Mg 同位素.

7.1.2　洋壳俯冲的脱水过程可否导致 Mg 同位素分馏?

伴随洋壳俯冲, 随着温度和压力的增加, 俯冲洋壳从蓝片岩相到角闪岩相再到榴辉岩相的变质程度逐渐递增可导致构成洋壳的碳酸盐化玄武岩会发生变质作用和脱水作用. 一个重要的科学问题是在变质脱水过程中, Mg 同位素会不会发生分馏? 这是在应用 Mg 同位素示踪再循环碳酸盐首先需要认识清楚的问题.

Li 等[73]研究碧溪岭榴辉岩的全岩 Mg 同位素, 得到的结果是 $\delta^{26}Mg$=−0.44~−0.26, 接近地幔 $\delta^{26}Mg$, 表明榴辉岩相变质不会导致明显的 Mg 同位素分馏. 但是碧溪岭榴辉岩原岩是堆晶辉长岩[74,75], 含水量低, 它还不能真实地指示洋壳俯冲过程中的脱水作用可能导致的 Mg 同位素分馏. 这需要采集一套能代表俯冲洋壳的高压-超高压变质岩, 分别测试各个变质相代表岩石的 Mg 同位素, 这项工作至今还没有人做过, 值得做深入研究.

7.1.3　Mg 同位素示踪碳循环的研究实例

Yang 等[76]系统地研究华北克拉通中、新生代玄武岩 Mg 同位素. 他根据岩石的年龄把研究的对象分成了两组年龄, 分别为大于 120 Ma 的辽西义县组玄武岩和年龄小于 110 Ma 阜新和太行山玄武岩. 得到的结果是第一组玄武岩的 Mg 同位素组成($\delta^{26}Mg$ = −0.31~−0.25), 平均值为−0.27±0.05(2SD), 具有类似于地幔的 Mg 同位素组成特征; 第二组玄武岩的 Mg 同位素组成($\delta^{26}Mg$=−0.60~−0.42), 平均值为−0.46±0.10(2SD), 且富 Ca. 作者的模拟计算表明第二组玄武岩 Mg 同位素组成最可能是俯冲洋壳携带再循环大洋沉积物中碳酸盐对上地幔的混染造成的, 该组玄武岩具有亏损地幔型的 Sr-Nd-Pb 同位素特征以及

Ce/Pb 和 Nb/U 比值, 并具有类似地幔 HIMU 端元的高 U/Pb 和 Th/Pb, 而 HIMU 端元与俯冲洋壳再循环有关. 因此, 论证了华北东部小于 110 Ma 玄武岩的低 δ^{26}Mg 值是由于地幔岩浆源区混入了俯冲洋壳携带的再循环碳酸盐岩的结果.

7.2 Ca 同位素示踪深部碳循环的原理

7.2.1 大洋沉积碳酸盐 Ca 同位素组成特征

俯冲洋壳携带的沉积物中 CaO 的含量[45]超过地幔中的 CaO 含量[77]. 因此, 应用 Ca 同位素示踪深部碳循环较 Mg 同位素更有效. Ca 同位素通常也是用 δCa 表示样品与标样之间的同位素差异. $\delta^{x/y}\mathrm{Ca}=[(^{x}\mathrm{Ca}/^{y}\mathrm{Ca})_{样品}/(^{x}\mathrm{Ca}/^{y}\mathrm{Ca})_{标样}-1]\times1000$, 标样为 NIST SRM915a[78], 其中 x 为 42 或 44, y 为 40 或 42. 古老的大洋沉积碳酸盐(石灰岩和白云岩)$\delta^{44/40}$Ca 通常小于 0.5(例如文献[79, 80]), 而岩石圈和典型地幔 $\delta^{44/40}\mathrm{Ca}=1.05\pm0.04$[61,81~83]. 当幔源火成岩混入有大洋沉积碳酸盐会导致其 $\delta^{44/40}$Ca 降低, 以此来示踪壳源碳酸盐物质的混入.

7.2.2 Ca 同位素示踪碳循环的研究实例

Huang 等[4]最近通过研究夏威夷玄武岩 Ca 同位素, 发现夏威夷地幔柱有古老海洋沉积碳酸盐的混入. 他分别测试了夏威夷四个地点近十余块样品, 得到 $\delta^{44/40}\mathrm{Ca}=0.75\sim1.02$, 明显低于典型上地幔值 1.05±0.04, 而古老的海洋沉积碳酸盐 $\delta^{44/40}$Ca 通常低于 0.5. 还发现 $\delta^{44/40}$Ca-Sr/Nb 与 $\delta^{44/40}$Ca-^{87}Sr/^{86}Sr 呈明显负相关关系(图 9), 表明海洋沉积物混入的越多, $\delta^{44/40}$Ca 值越低. Huang 等[4]还通过对比 $\delta^{44/40}$Ca 与 CaO 含量、Sr/Nb 和 ^{87}Sr/^{86}Sr, 进行碳酸盐混入量的模拟计算, 结果表明形成夏威夷玄武岩的地幔柱混入 4%的古老海洋沉积碳酸盐.

7.3 Mg 和 Ca 同位素示踪深部碳循环的区别

同位素示踪深部碳循环的基本原理就是地球表层沉积物的 Mg 和 Ca 同位素组成与典型地幔同位素组成上存在的差别, 并且这个差别可以通过仪器准确地测试出来. 地球表层沉积物 Mg 和 Ca 同位素组成有可能是随时间变化而变化的, 也就是说, 地质历史时期大洋沉积物 Mg 和 Ca 同位素组成与现代大洋沉积物 Mg 和 Ca 同位素组成是不一样的.

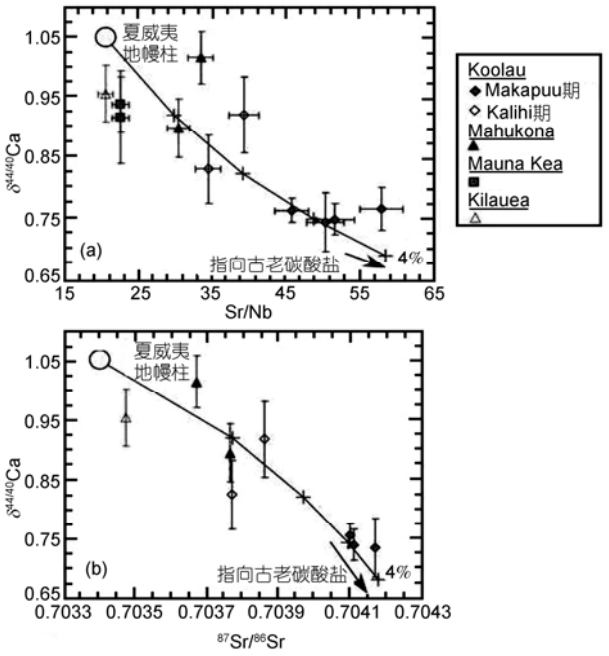


图 9 夏威夷玄武岩 $\delta^{44/40}$Ca 与 Sr/Nb, ^{87}Sr/^{86}Sr 关系图

据 Huang 等[4]

古代大洋沉积碳酸盐(石灰岩和白云岩)$\delta^{44/40}$Ca 通常小于 0.5, 现代大洋沉积碳酸盐(石灰岩和白云岩) $\delta^{44/40}$Ca 有较大的变化范围, 但是通常大于 0.5(例如文献[84, 85]). 正如前文所述现在全球大洋产生 $CaCO_3$ 60%形成沉积物, 40%溶解, 将近一半沉积在珊瑚礁, 近岸及热带大陆架, 远洋深水沉积的 $CaCO_3$ 绝大部分是有孔虫、颗石藻, 它们对俯冲碳酸盐的 Ca 同位素起决定性的控制作用, 而海洋沉积的 $CaCO_3$ 优先从海水里提取轻 Ca 同位素, 使海水的 Ca 同位素变重, 造成后来形成的海洋沉积物 Ca 同位素越来越重[86] (见图 10), 所以 Ca 同位素可以示踪古老的沉积碳酸盐的混入, 对于现代大洋沉积碳酸盐示踪效果可能会差一些.

而现在还没关于大洋沉积碳酸盐 Mg 同位素组成随时间变化的研究, 这也是值得研究问题. 但是考虑到现代大洋沉积碳酸盐 Mg 同位素组成远比典型地幔岩低, 以及大洋沉积碳酸盐优先从海水里提取轻 Mg 同位素[72], 古老沉积物 Mg 同位素只可能比现代的还低, 也就是与典型地幔岩差别更大, 所以 Mg 同位素可以示踪任何时代沉积碳酸盐的混入, 古老的、年轻的都可以. 然而, 地幔的高 MgO 含量[77]更容易稀释再循环碳酸盐 Mg 同位素信号, 这使得它不如 Ca 同位素示踪灵敏.

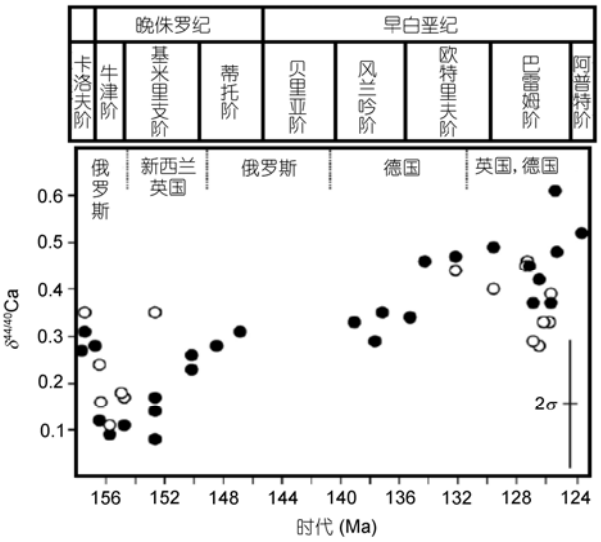


图 10　中侏罗纪到早白垩纪箭石 $\delta^{44/40}$Ca 与其年龄之间的关系图

其中实心数据是通过 TIMS 获得, 空心的是通过 MC-ICP-MS 获得, 据 Farkaš 等[79]

8　展望

深部碳循环是全球碳循环中非常重要的一环, 它是通过板块俯冲过程把地表的碳酸盐带入深部地幔, 然后再通过火山作用把深部碳以 CO_2 的形式释放回大气, 形成地球深部与表层之间的碳循环. 随着俯冲板块温度变冷, 现代地幔碳含量有可能比古代大, 这对大气中 CO_2 含量演化规律的认识至关重要. 深部碳储量及赋存状态的研究取得了大量的成果, 但是对于全球尺度深部碳的再循环研究刚刚起步, 是一个值得关注的新的研究领域. 下列科学问题值得在未来研究中给予重视.

(1) 现在对于地幔存储碳总量的研究, 最大估计值和最小估计值之间相差一个数量级. 获得地幔碳存储总量的精确值, 以及不同地质历史时期地幔碳总量的变化仍是深部碳循环研究中的非常重要的课题.

(2) 洋壳俯冲过程中可能的脱碳方式除了 CO_2 脱气和生成碳酸岩岩浆外, 还包括俯冲板块脱水过程中溶解的碳酸盐, 但是现在还没有关于碳酸盐水溶解的高温高压实验资料, 无法绘制不同温压条件下, 碳酸盐的溶解度曲线.

(3) Ca 和 Mg 同位素在示踪深部碳循环方面的研究取得了初步进展, 但还有很多问题需要研究, 如伴随时间变化大洋沉积碳酸盐 Mg 同位素组成是否发生变化?伴随洋壳俯冲发生的高压-超高压变质和脱水作用是否会导致 Ca 和 Mg 同位素分馏? Ca-Mg 同位素示踪的差异性, 及不同地质背景的幔源岩浆岩的 Ca-Mg 同位素示踪等.

(4) 为理解深部碳循环对大气 CO_2 的影响, 需要准确估计岩浆作用向大气释放的 CO_2 中再循环壳源碳和地幔原始碳所占比列. C-He 同位素联合示踪是探讨这一问题的途径之一, 尚需要更多的实验研究.

(5) 火山喷出的岩浆与其中所含气体的来源可以是相同的, 也可以是不同的. 对于开放的岩浆体系来讲, 因为火山中的 CO_2 气体的流动性大, 它们可以与岩浆不同源, 而 Mg 和 Ca 同位素主要示踪岩浆中的碳, 它不完全等同于火山喷气中的碳, 由于 Mg 和 Ca 同位素示踪深部碳循环刚刚开始, 二者的关系问题尚未涉及, 但这应当是一个未来值得研究的问题.

致谢　感谢黄方教授及审稿专家提出的宝贵意见.

参考文献

1　汪品先. 我国的地球系统科学研究向何处去. 地球科学进展, 2003, 18: 837–851
2　曲建升, 孙成权, 张志强, 等. 全球变化科学中的碳循环研究进展与趋向. 地球科学进展, 2003, 18: 980–987
3　Deines P. The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. Earth Sci Rev, 2002, 58: 247–278
4　Huang S C, Farkaš J, Jacobsen S B. Stable calcium isotopic compositions of Hawaiian shield lavas: Evidence for recycling of ancient marine carbonates into the mantle. Geochim Cosmochim Acta, 2011, 75: 4987–4997
5　Li W Y, Teng F Z, Ke S, et al. Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust. Geochim Cosmochim Acta, 2010, 74: 6867–6884
6　Bureau H, Pineau F, Métrich N, et al. A melt and fluid inclusion study of the gas phase at Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island). Chem Geol, 1998, 147: 115–130

7 Cartigny P, Jendrzejewski N, Pineau F, et al. Volatile (C, N, Ar) variability in MORB and the respective roles of mantle source heterogeneity and degassing: The case of the Southwest Indian Ridge. Earth Planet Sci Lett, 2001, 194: 241–257
8 Saal A E, Hauri E H, Langmuir C H, et al. Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle. Nature, 2002, 419: 451–455
9 Aubaud C, Pineau F, Hékinian R, et al. Degassing of CO_2 and H_2O in submarine lavas from the Society hotspot. Earth Planet Sci Lett, 2005, 235: 511–527
10 Cartigny P, Pineau F, Aubaud C, et al. Towards a consistent mantle carbon flux estimate: Insights from volatile systematics (H_2O/Ce, δD, CO_2/Nb) in the North Atlantic mantle (14°N and 34°N). Earth Planet Sci Lett, 2008, 265: 672–685
11 Shaw A M, Behn M D, Humphris S E, et al. Deep pooling of low degree melts and volatile fluxes at the 85°E segment of the Gakkel Ridge: Evidence from olivine-hosted melt inclusions and glasses. Earth Planet Sci Lett, 2010, 289: 311–322
12 Dasgupta R, Hirschmann M M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. Earth Planet Sci Lett, 2010, 298: 1–13
13 Hirschmann M M, Dasgupta R. The H/C ratios of Earth's near-surface and deep reservoirs, and consequences for deep Earth volatile cycles. Chem Geol, 2009, 262: 4–16
14 Yoder C F. Astrometric and geodetic properties of Earth and the solar system. In: Ahrens T J, ed. Global Earth Physics: A Handbook of Physical Constants, AGU Reference Shelf. Washington DC: American Geophysical Union, 1995. 1–31
15 McDonough W F. Compositional Model for the Earth's Core. In: Holland H D, Turrekian K K, eds. Treatise on Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2004. 547–568
16 Shcheka S S, Wiedenbeck M, Frost D J, et al. Carbon solubility in mantle minerals. Earth Planet Sci Lett, 2006, 245: 730–742
17 Liu L G, Mernagh T P. Phase transitions and Raman spectra of calcite at high pressures and room temperature. Am Mineral, 1990, 75: 801–806
18 Dalton J A, Presnall D C. Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2 from 3 to 7 GPa. Contrib Mineral Petrol, 1998, 131: 123–135
19 Hammouda T. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. Earth Planet Sci Lett, 2003, 214: 357–368
20 Yaxley G M, Brey G P. Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: Implications for petrogenesis of carbonatites. Contrib Mineral Petrol, 2004, 146: 606–619
21 Dasgupta R, Hirschmann M M, Dellas N. The effect of bulk composition on the solidus of carbonated eclogite from partial melting experiments at 3 GPa. Contrib Mineral Petrol, 2005, 149: 288–305
22 Thomsen T B, Schmidt M W. Melting of carbonated pelites at 2.5–5.0 GPa, silicate-carbonatitie liquid immiscibility, and potassium-carbon metasomatism of the mantle. Earth Planet Sci Lett, 2008, 267: 17–31
23 Wallace M E, Green D H. An experimental determination of primary carbonatite magma composition. Nature, 1988, 335: 343–346
24 Falloon T J, Green D H. The solidus of carbonated, fertile peridotite. Earth Planet Sci Lett, 1989, 94: 364–370
25 Falloon T J, Green D H. Solidus of carbonated fertile peridotite under fluid-saturated conditions. Geology, 1990, 18: 195–199
26 Dasgupta R, Hirschmann M M, Withers A C. Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. Earth Planet Sci Lett, 2004, 227: 73–85
27 Dasgupta R, Hirschmann M M. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide. Nature, 2006, 440: 659–662
28 Dasgupta R, Hirschmann M M. Effect of variable carbonate concentration on the solidus of mantle peridotite. Am Mineral, 2007, 92: 370–379
29 Dasgupta R, Hirschmann M M. A modified iterative sandwich method for determination of near-solidus partial melt compositions. II. Application to determination of near-solidus melt compositions of carbonated peridotite. Contrib Mineral Petrol, 2007, 154: 647–661
30 Brey G P, Bulatov V K, Girnis A V, et al. Experimental melting of carbonated peridotite at 6–10 GPa. J Petrol, 2008, 49: 797–821
31 Ghosh S, Ohtani E, Litasov K D, et al. Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesiocarbonatite melt in the Earth's deep mantle. Chem Geol, 2009, 262: 17–28
32 Litasov K D, Ohtani E. Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2-Na_2O-CO_2 to the lower mantle depths. Phys Earth Planet Interiors, 2009, 177: 46–58
33 Tsuno K, Dasgupta R. Melting phase relation of nominally anhydrous, carbonated pelitic-eclogite at 2.5–3.0 GPa and deep cycling of sedimentary carbon. Contrib Mineral Petrol, 2011, 161: 743–763
34 Woodland A B, Koch M. Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, South Africa. Earth Planet Sci Lett, 2003, 214: 295–310

35 Frost D J, McCammon C A. The redox state of the Earth's mantle. Annu Rev Earth Planet Sci. 2008, 36: 389–420
36 Stagno V, Frost D J. Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages. Earth Planet Sci Lett, 2010, 300: 72–84
37 Rohrbach A, Schmidt M W. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling. Nature, 2011, 472: 209–212
38 尹庆平. 金刚石的起源与合成. 珠宝科技, 2004, 16: 44–50
39 Lowenstern J B. Carbon dioxide in magmas and implications for hydrothermal systems. Miner Depos, 2001, 36: 490–502
40 Dixon J E. Degassing of alkalic basalts. Am Mineral, 1997, 82: 368–378
41 Lesne P, Scaillet B, Pichavant M, et al. The carbon dioxide solubility in alkali basalts: An experimental study. Contrib Mineral Petrol, 2011, 162: 153–168
42 Rea D K, Ruff L J. Composition and mass flux of sediment entering the world's subduction zones: Implications for global sediment budgets, great earthquakes, and volcanism. Earth Planet Sci Lett, 1996, 140: 1–12
43 沈晓洁, 张立飞. 碳酸盐化榴辉岩的岩石学研究进展. 地学前缘, 2009, 16: 374–384
44 Johnston F K B, Turchyn A V, Edmonds M. Decarbonation efficiency in subduction zones: Implications for warm Cretaceous climates. Earth Planet Sci Lett, 2011, 303: 143–152
45 Plank T, Langmuir C H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. Chem Geol, 1998, 145: 325–394
46 Carlson R L, Herrick C N. Densities and porosities in the oceanic crust and their variations with depth and age. J Geophys Res, 1990, 95: 9153–9170
47 Reymer A, Schubert G. Phanerozoic addition rates to the continental crust and crustal growth. Tectonics, 1984, 3: 63–77
48 Marty B, Tolstikhin I N. CO_2 fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes. Chem Geol, 1998, 145: 233–248
49 Wang C Y. Density and constitution of the mantle. J Geophys Res, 1970, 75: 3264–3284
50 Hayes J M, Waldbauer J R. The carbon cycle and associated redox processes through time. Phil Trans R Soc B, 2006, 361: 931–950
51 Hilton D R, Fischer T P, Marty B. Noble gases and volatile recycling at subduction zones. Rev Mineral Geochem, 2002, 47: 319–370
52 Sano Y, Williams S N. Fluxes of mantle and subducted carbon along convergent plate boundaries. Geophys Res Lett, 1996, 23: 2749–2752
53 Ingebritsen S E, Manning C E. Diffuse fluid flux through orogenic belts: Implications for the world ocean. Proc Nat Acad Sci USA, 2002, 99: 9113–9116
54 Blundy J, Cashman K V, Rust A, et al. A case for CO_2-rich arc magmas. Earth Planet Sci Lett, 2010, 290: 289–301
55 Bulanova G P, Walter M J, Smith C B, et al. Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: Subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism. Contrib Mineral Petrol, 2010, 160: 489–510
56 Muehlenbachs K, Byerly G. ^{18}O-Enrichment of silicic magmas caused by crystal fractionation at the Galapagos Spreading Center. Contrib Mineral Petrol, 1982, 79: 76–79
57 Teng F Z, Dauphas N, Helz R T. Iron isotope fractionation during magmatic differentiation in Kilauea Iki lava lake. Science, 2008, 320: 1620–1622
58 Schuessler J A, Schoenberg R, Sigmarsson O. Iron and lithium isotope systematics of the Hekla volcano, Iceland—Evidence for Fe isotope fractionation during magma differentiation. Chem Geol, 2009, 258: 78–91
59 Teng F Z, Wadhwa M, Helz R T. Investigation of magnesium isotope fractionation during basalt differentiation: Implications for a chondritic composition of the terrestrial mantle. Earth Planet Sci Lett, 2007, 261: 84–92
60 Liu S A, Teng F Z, He Y S, et al. Investigation of magnesium isotope fractionation during granite differentiation: Implication for Mg isotopic composition of the continental crust. Earth Planet Sci Lett, 2010, 297: 646–654
61 Amini M, Eisenhauer A, Böhm F, et al. Calcium isotopes ($\delta^{44/40}$Ca) in MPI-DING reference glasses, USGS rock powders and various rocks: Evidence for Ca isotope fractionation in terrestrial silicates. Geostand Geoanal Res, 2009, 33: 231–247
62 Schidlowski M. A 3800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. Nature, 1988, 333: 313–318
63 Cartigny P. Stable isotopes and the origin of diamond. Elements, 2005, 1: 79–84
64 Walter M J, Kohn S C, Araujo D, et al. Deep mantle cycling of oceanic crust: Evidence from diamonds and their mineral inclusions. Science, 2011, 334: 54–57
65 Lupton J E. Terrestrial inert gases-Isotope tracer studies and clues to primordial components in the mantle. Ann Rev Earth Planet Sci, 1983, 11: 371–414
66 Sano Y, Marty B. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. Chem Geol, 1995, 119: 265–274

67 Sano Y, Gamo T, Williams S N. Secular variations of helium and carbon isotopes at Galeras volcano, Colombia. J Volcanol Geotherm Res, 1997, 77: 255–265
68 Hilton D R, Craig H. A helium isotope transect along the Indonesian archipelago. Nature, 1989, 342: 906–908
69 Milliman J D. Production and accumulation of calcium carbonate in the ocean: Budget of a nonsteady state. Global Biogeochem Cycles, 1993, 7: 927–957
70 Chang V T, Williams R J P, Makishima A, et al. Mg and Ca isotope fractionation during $CaCO_3$ biomineralisation. Biochem Biophys Res Commun, 2004, 323: 79–85
71 Galy A, Yoffe O, Janney P E, et al. Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements. J Anal At Spectrom, 2003, 18: 1352–1356
72 Wombacher F, Eisenhauer A, Böhm F, et al. Magnesium stable isotope fractionation in marine biogenic calcite and aragonite. Geochim Cosmochim Acta, 2011, 75: 5797–5818
73 Li W Y, Teng F Z, Xiao Y L, et al. High-temperature inter-mineral magnesium isotope fractionation in eclogite from the Dabie orogen, China. Earth Planet Sci Lett, 2011, 304: 224–230
74 Chavagnac V, Jahn B M. Coesite-bearing eclogites from the Bixiling complex, Dabie Mountains, China: Sm-Nd ages, geochemical characteristics and tectonic implications. Chem Geol, 1996, 133: 29–51
75 Zhang R Y, Liou J G, Cong B L. Talc-, magnesite- and Ti-clinohumite-bearing ultrahigh-pressure meta-mafic and ultramafic complex in the Dabie Mountains, China. J Petrol, 1995, 36: 1011–1037
76 Yang W, Teng F Z, Zhang H F, et al. Magnesium isotopic systematics of continental basalts from the North China craton: Implications for tracing subducted carbonate in the mantle. Chem Geol, 2012, doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.05.018
77 Anderson D L. Chemical composition of the mantle. J Geophys Res, 1983, 88(Suppl): B41–B52
78 Eisenhauer A, Nägler T F, Stille P, et al. Proposal for an international agreement on Ca notation as a result of the discussion from the workshop on stable isotope measurements in Davos (Goldschmidt 2002) and Nice (EGS-AGU-EUG 2003). Geostand Geoanal Res, 2004, 28: 149–151
79 Farkaš J, Buhl D, Blenkinsop J, et al. Evolution of the oceanic calcium cycle during the late Mesozoic: Evidence from $\delta^{44/40}$Ca of marine skeletal carbonates. Earth Planet Sci Lett, 2007, 253: 96–111
80 Holmden C. Ca isotope study of Ordovician dolomite, limestone, and anhydrite in the Williston Basin: Implications for subsurface dolomitisation and local Ca cycling. Chem Geol, 2009, 268: 180–188
81 DePaolo D J. Calcium isotopic variations produced by biological, kinetic, radiogenic and nucleosynthetic processes. Rev Mineral Geochem, 2004, 55: 255–288
82 Huang S C, Farkaš J, Jacobsen S B. Calcium isotopic fractionation between clinopyroxene and orthopyroxene from mantle peridotites. Earth Planet Sci Lett, 2010, 292: 337–344
83 Simon J I, DePaolo D J. Stable calcium isotopic composition of meteorites and rocky planets. Earth Planet Sci Lett, 2010, 289: 457–466
84 De La Rocha C L, DePaolo D J. Isotopic evidence for variations in the marine calcium cycle over the Cenozoic. Science, 2000, 289: 1176–1178
85 Fantle M S, DePaolo D J. Variations in the marine Ca cycle over the past 20 million years. Earth Planet Sci Lett, 2005, 237: 102–117
86 Gussone N, Böhm F, Eisenhauer A, et al. Calcium isotope fractionation in calcite and aragonite. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69: 4485–4494