1000-0569/2022/038(05)-1328-44 *Acta Petrologica Sinica* 岩石学报 doi:10.18654/1000-0569/2022.05.04

接触变质带中的脱碳作用*

初旭 周振昊
CHU Xu and ZHOU ZhenHao

多伦多大学地球科学系,多伦多 M5S 3B1
Department of Earth Sciences, University of Toronto, Toronto (Ontario) M5S 3B1, Canada
2022-01-03 收稿, 2022-02-16 改回.

Chu X and Zhou ZH. 2022. Decarbonation in contact metamorphism. *Acta Petrologica Sinica*, 38(5):1328-1344, doi:10.18654/1000-0569/2022.05.04

Abstract An essential control of both long-term (>My) and short-term climate is the amount of carbon in the Earth's atmosphere. Recent work has suggested a possible temporal coincidence between greenhouse intervals and enhanced magmatism, motivating the hypothesis that CO_2 emissions from the volcanics and plutonism intersecting crustal carbonates may play a strong role in modulating the long-term carbon budget of exogenic system. For example, during the dispersal of Pangea, the initiation of continental arcs in the Neo-Tethys regime overlapped the culmination of circum-Pacific arcs in the Cretaceous. The pulses of CO_2 released during periods of vigorous continental arc activity potentially contributed to the Cretaceous Thermal Maximum. In addition to these big-picture hypotheses, many questions concerning the carbon fluxes from contact metamorphism remain to be solved by petrological studies. Decarbonation reactions take place in response to magmatic heating as well as fluid infiltration. The infiltrating H_2O-rich fluid significantly lowers the activity of CO_2 or other carbon species and effectively remove the reaction product from the system. Thus, the flux and pattern of infiltrating fluid, either magmatic or meteoric, is critical to the carbon flux. In this contribution, we review the heat and fluid transport around a magmatic intrusion and the decarbonation chemistry of metacarbonate and carbonaceous metapelite assemblages. Observations on modern arc volcanics suggest that the volcanic carbon fluxes are much higher if the magma interacts with the carbonate sequence on the overriding place. Abundant skarn and calc-silicate formations in the Cretaceous continental arcs provide diverse and ample field targets for quantifying carbon fluxes from outcrop to orogenic scales. In the end, we outline the technical questions that future studies are to explore or address, including the fluid origin and flow pattern, phase equilibria with saline fluid, and the timescales of decarbonation.
Key words Contact metamorphism; Carbon cycle; Continental igneous arc; Calc-silicate

摘 要 地球大气中的碳含量控制着地球长期(百万年尺度)和短期气候。最近的一些工作表明,地质历史中温室气候的时期和高强度的岩浆作用之间可能存在时间上的重合。从而提出假设,即火山和侵入岩与地壳碳酸盐岩之间相互作用释放的二氧化碳可能在调节外生系统的长期碳收支方面发挥了重要作用。例如,在 Pangea 超大陆裂解的过程中,特提斯体系大陆弧与白垩纪环太平洋弧的活动时间上重合。这些剧烈的大陆弧活动导致的接触变质作用释放的 CO_2 可能有助于形成白垩纪的温暖气候。除了这些宏观假设之外,接触变质作用产生的碳通量仍有待岩石学研究来解决。岩浆的加热和流体的渗透会促使围岩发生脱碳反应。富含 H_2O 的流体渗透会显著降低 CO_2 或其它含碳组分的活度,并有效地从系统中移除反应产物,从而促使通过发生更多的脱碳反应来恢复化学平衡。因此,渗透流体的通量和模式,无论是岩浆还是天水来源,对研究碳通量至关重要。在本文中,我们回顾了岩浆侵入周围的热量和流体传输以及碳酸盐岩和碳质变泥质岩组合的脱碳反应。对现代火山弧的观察表明,如果岩浆与上覆板块的碳酸盐岩地层相互作用,则会产生大量的碳通量。白垩纪大陆弧中丰富的矽卡岩和钙硅酸盐地体为量化从露头到造山尺度的碳通量提供了多样的野外研究机会。最后,本文概述了未来研究将要探索或解决的技术问题,包括流体来源和流动模式、含盐流体的相平衡以及脱碳的时间尺度等。
关键词 接触变质作用;碳循环;大陆岩浆弧;钙硅酸盐

---

* 本文受国家自然科学基金基础科学中心项目(41888101)与多伦多大学 Connaught Fund 联合资助.
第一作者简介:初旭,男,1986 年生,助理教授,从事变质岩石学研究,E-mail:xu.chu@utoronto.ca

中图法分类号 P588.245；P588.31

地质时间尺度内地球表层碳含量的变化对长时间尺度的气候与生命演化有着深远影响。大气中 CO_2 含量受外生地质作用(如生物圈与水圈)和内生地质作用(岩石圈)的交互控制(Berner, 1991)。在地质时间尺度下,外生系统各圈层可以认为达到稳态而成为一个单一的储库,所以碳在不同储库之间的分配主要通过构造活动的输入与通过埋藏和俯冲的地表输出之间的平衡控制来实现(Berner and Kothavala, 2001; Kerrick, 2001; Berner, 2004)。虽然这些地球化学模型在不断地改进,但是对碳循环历史的理解最终受限于对碳通量的认识,特别是对岩石圈中通过岩浆和变质过程向大气中释放的 CO_2 通量的认识。在汇聚型板块边界,浅部的碳酸盐通过俯冲作用被运移到深部,其中一部分又通过俯冲带的变质作用被释放到地幔楔,并通过发生在增生楔或岛弧的岩浆作用释放到浅部。每年有超过 10^{11} kg 的 CO_2 进入全球俯冲带,但是上覆板片和地壳浅部中的脱碳量仍有待进一步研究(Dasgupta and Hirschmann, 2010; Kelemen and Manning, 2015)。过去的模型中对变质碳通量估计的差别超过了一个数量级(Kump *et al.*, 2000; Hayes and Waldbauer, 2006; Kelemen and Manning, 2015)。

在地质或更长的时间尺度,地球大气的 CO_2 含量持续变化(Berner, 2004),导致了地质历史中若干温暖或寒冷的时期交替变化。如果风化作用与碳埋藏的机制在显生宙没有发生根本性的变化,这种大气 CO_2 含量的升降反映了内生地质过程碳通量的增减。比如,在白垩纪与早古近纪,海平面相对较高且大陆尚普遍缺少冰盖(Hallam, 1985; Wilson and Norris, 2001; Jenkyns *et al.*, 2004)。自古近纪晚期至今,全球气温单调下降(Hallam, 1985; Raymo, 1994; Zachos *et al.*, 2008)。一般认为,白垩纪和古近纪早期的大气 CO_2 含量($1200\times10^{-6}\sim2400\times10^{-6}$)远远高于全新世($300\times10^{-6}$),说明温暖的气候是由温室条件驱动的(Pearson and Palmer, 2000; Royer *et al.*, 2004; Pagani *et al.*, 2005)。解释 CO_2 含量升高的假设包括快速洋中脊扩张(Richter *et al.*, 1992; Berner and Kothavala, 2001)、高频大火成岩省(Turgeon and Creaser, 2008; Kidder and Worsley, 2010)、或者更多远洋碳酸盐沉积及其最终导致碳酸盐俯冲的增加(Caldeira and Rampino, 1993; Johnston *et al.*, 2011)。另一方面,全球碎屑锆石年龄以及全球大陆岩浆弧长度的统计研究表明,自新元古代(720~750Ma)以来,全球主要的"温室气候"阶段和全球大陆弧的活动强度成正相关(McKenzie *et al.*,2016; Cao *et al.*, 2017)。在白垩纪和在若干"温室气候"的地质时期,大陆岩浆弧的 CO_2 贡献程度与洋中脊释放的 CO_2 相当(Chu *et al.*, 2019; 图1)。因此,大陆岩浆弧在活跃期间很可能是一个能影响地表环境的重要碳源(Lee *et al.*, 2013)。但是,当今的全球碳循环模型(如 GEOCARB)还未具体考虑大陆岩浆弧的贡献(Berner and Kothavala, 2001)。

当岩浆侵入固体岩石时会发生接触变质作用,这种作用可以发生在岩浆活动活跃的任何地质单元。与区域变质作用相比,接触变质作用发生在相对较低压、高温的环境,并且集中在岩浆侵入体周围的变质晕中。如果大规模的岩浆过程与地壳中的含碳岩石相互作用,接触变质过程产生的 CO_2 被释放到表层储库并最终参与到全球碳循环中从而直接影响全球长期气候演化。大陆岩浆弧是一个接触变质作用可能导致大规模碳释放的地质单元。全球海洋碳酸盐的大部分积累发生相对较浅的大陆架和斜坡区域(Wilkinson and Walker,1989)。当其所在的地质单元中发育活动弧岩浆时,由于岩浆高温(600~1200℃)且富水的特性,岩浆侵入碳酸盐岩地层,通过接触变质作用以及岩浆的同化与交代作用导致有效的脱碳。目前,这一过程在埃特纳(Mount Etna)与维苏威(Mount Vesuvius)火山中得到反映;这两座火山的岩浆运移穿过厚厚的地壳碳酸盐岩(特提斯碳酸盐岩),火山熔岩中的原岩为碳酸盐岩的捕虏体为地壳碳酸盐岩与岩浆的广泛反应提供了证据(Fulignati *et al.*, 2000; Iacono-Marziano *et al.*, 2009);火山气体异常富集 ^{13}C,与 CO_2 的沉积来源而不是地幔来源相一致(Allard *et al.*, 1991)。全球范围的统计表明,现代活跃的大陆岩浆弧通过火山活动释放的 CO_2 中的碳同位素明显比地幔碳同位素重 1.5‰~2‰,表明大陆岩浆弧的岩浆活动中同化或混染了原先被动陆缘时期形成在大陆架上的碳酸盐岩(Mason *et al.*, 2017)。而在同化混染或变质过程中,围岩中的碳会以 CO_2 形式释放(Carter and Dasgupta, 2016)。

大多全球碳循环模型并没有包含大陆地壳中的脱碳过程,或者认为其影响可以忽略不计(Dasgupta, 2013)。除显然地加热围岩外,岩浆的侵入也为变质晕圈提供岩浆流体,浅部地壳中的热异常同时也加热地下水并带动其循环。进变质过程中含水流体的渗入可以显著增强变质脱碳所用(Ferry, 1976; Kerrick, 1977)——加入到变质围岩中的水降低了流体中的 CO_2 活度,所以体系通过推动脱碳反应进程增加 CO_2 产量来恢复化学平衡。除含碳酸盐岩层外,当岩浆侵入其它含碳地层,岩浆带来的热与流体也会驱动其他接触变质作用,比如含有有机碳或者碳酸盐的碎屑沉积岩。流体的渗透降低脱碳反应发生的温度,因此即使在中低级变质过程中,CO_2 的释放量仍然可以很显著。如果岩浆作用呈幕式特征(Paterson and Ducea, 2015),较短时期(<10Myr)集中释放的 CO_2 可以对全球气候施加显著影响(>1Tmol/yr, Kerrick and Caldeira, 1993)。

除大陆岩浆弧外,一些研究猜想大型火成岩省周围的接触晕圈的脱碳可能导致了与大规模物种灭绝相关的灾难性全球变暖(Ganino and Arndt, 2009; Pang *et al.*, 2013; Burgess *et al.*, 2017)。比如,Ganino and Arndt(2009)提出白垩纪德干、峨眉山等大火成岩省的溢流玄武岩覆盖富含有机

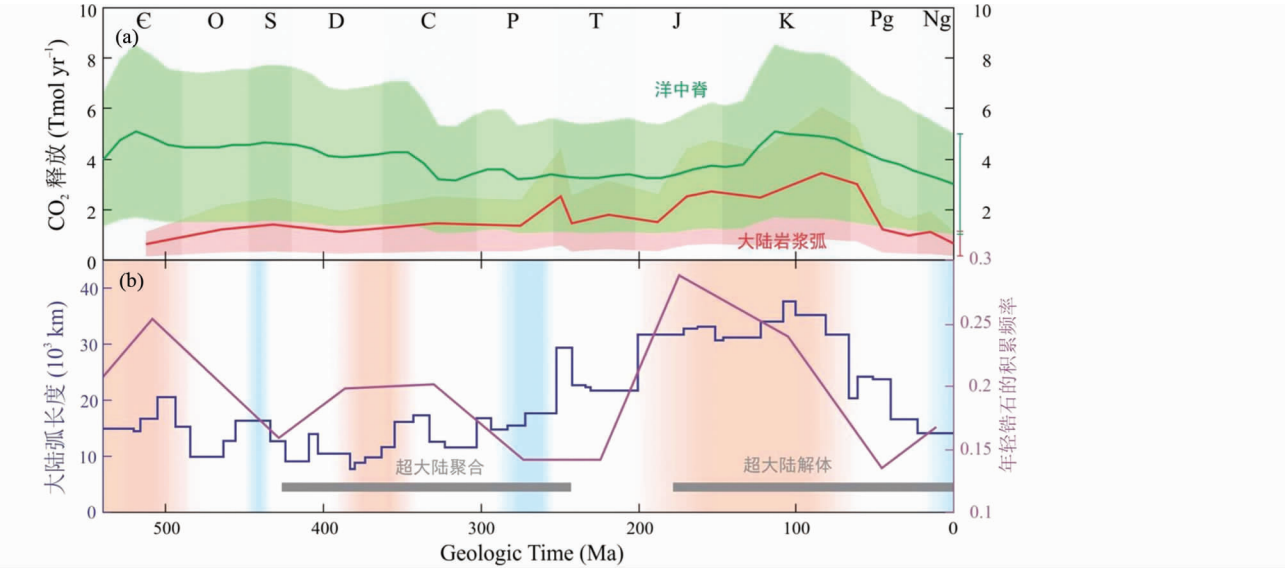

图 1 大陆弧长度和 CO_2 全球通量随时间变化图(据 Chu *et al.*, 2019 修改)

(a)显生宙大洋中脊(绿线)与大陆岩浆弧(红线)的 CO_2 全球通量:红绿条带代表不确定度的范围;洋中脊的 CO_2 通量由洋中脊扩张速率(Berner and Kothavala,2001)与当今洋中脊 CO_2 通量的估计(Dasgupta and Hirschmann, 2010)得到;在侏罗纪与白垩纪,大陆弧的 CO_2 贡献接近于洋中脊. (b)大陆岩浆弧的长度(蓝色, Cao *et al.*, 2017)与沉积岩中年轻碎屑的相对频率(紫色,McKenzie *et al.*, 2016):较长的大陆弧与相对富集的年轻锆石说明更活跃的大陆弧岩浆作用;地质历史中主要的冷期与暖期在图中分别用粉色和蓝色条带作为标记

Fig. 1 Estimated continental arc lengths and CO_2 fluxes with geological time (modified after Chu *et al.*, 2019)

(a) global CO_2 fluxes mid-ocean ridges (green curve) and continental arcs (red curve) in the Phanerozoic: Red and green bands represent the uncertainties estimation; The CO_2 flux from mid-ocean ridges is estimated using mid-ocean ridge spreading rates (Berner and Kothavala, 2001) and present-day mid-ocean ridge CO_2 flux (Dasgupta and Hirschmann, 2010); The contribution of continental arc CO_2 flux is comparable to that of mid-ocean ridges in the Jurassic to Cretaceous. (b) continental arc lengths (blue curve; Cao *et al.*, 2017) and cumulative frequencies of young detrital zircons (purple curve; McKenzie *et al.*, 2016): Longer continental arcs and the cumulation of young zircons suggest more active continental arc activities. Blue and pink bands mark the major icehouse and greenhouse intervals in geological history

质的页岩、白云岩、煤层、蒸发岩岩层,接触变质作用产生超大规模温室气体和有毒气体(CO_2、CH_4、SO_2)。这些气体排放到大气中并导致了全球变暖和白垩纪末的大规模灭绝。但是,这些猜想尚待基于野外的工作和定量地球化学研究证实,这种变质作用的相对重要性仍然存在争议(Nabelek *et al.*, 2014)。

接触变质脱碳研究的终极目的在于定量或者半定量地估计碳通量,即单位时间单位面积的脱碳量。总脱碳量可以通过实际观测的矿物组合和质量平衡关系估计。接触变质作用(尤其是流体渗入导致的)的持续时间,一般小于放射同位素定年的分辨率(>0.1Myr),因此研究接触变质作用的持续时间就需要借助其它的研究方法,如矿物中元素扩散的模拟。流体广泛活动的接触变质-蚀变往往涉及复杂的流体成分变化与开放体系反应过程(如矽卡岩成矿),所以问题的简化是特别重要的。为了理解接触变质过程中地脱碳过程,还需要需讨论以下几个关键的概念模型:(1)岩浆侵入过程中的热与流体流动体制;(2)变质脱碳反应的相平衡关系,包括碳酸盐与有机碳;(3)流体与岩石相互作用的物理与化学反应过程。这类研究刚刚开展,很多问题尚待厘清。本文就以上问题进行总结探讨:首先我们简述岩浆侵入过程的热与流体流动;然后我们分别介绍碳酸盐岩和含石墨泥质岩的脱碳反应;在此基础上我们综述现代大陆弧与白垩纪代表性的大陆弧的接触变质作用;最终我们简单讨论仍然存在的问题和可能的解决方式。

1 接触变质作用的热结构与流体流动

岩浆侵入体和碳酸盐岩围岩的接触变质作用主要受控于温度和流体通量两个主要因素。接触带的温度与围岩-侵入体的距离成反比。Ferry (1991)通过收集文献中 10 个地区的接触变质晕的温度数据,拟合出了花岗质岩浆侵入体周围的温度(T/℃)随距离(Z/km)的变化曲线(图 2)。侵入体周围的温度并非呈线性变化:在小于 1km 的区域,随着距离岩体变远,温度降低较快;而在大于 2km 的区域,温度变化明显变缓。曲线的斜率为 $dT/dZ = -346.6\exp(-0.6932 \times Z)$。

热传导是接触变质带中热量传递的一种形式。考虑到上地壳中的热扩散系数约为 $0.5 \times 10^{-6} m/s^2$, 如果热传导影响的范围为 0.1km 或 1km,那么需要的时间尺度分别约为 0.6kyr 和 60kyr ($L \sim \sqrt{kt}$;L 为距离,k 为热扩散系数,t 为时

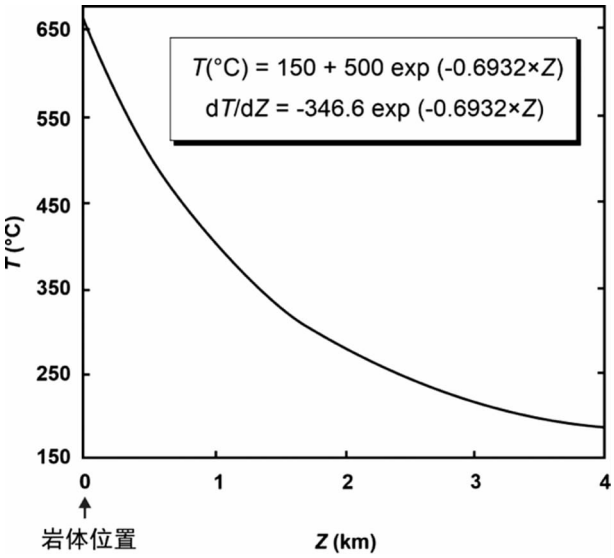

图2　花岗质侵入体附近的围岩温度变化曲线（据 Ferry，1991 修改）

Fig. 2　The temperature profile adjacent to a granitic pluton (modified after Ferry, 1991)

间）。因此，由于孔隙介质中流体的流速小于热传导的速率，在靠近岩体的接触带中温度可以看作准稳态（Chu *et al.*，2019）。在远离岩体的地方，热扩散需要更长的时间。考虑到流体到达远离岩体的变质带一般不是单纯靠孔隙介质中的流动，而是经过裂隙的管道流（channelized flow）。由于流体的流动带来了热量的平流输运（advection），所以远离岩体的变质带温度变化不适合简化为热传导。

由于均一的碳酸盐岩的孔隙度较低，流体无法轻易地在围岩中渗透，因此围岩中本身存在的微小构造薄弱带（如裂隙等）对触发接触变质反应来说就极为重要。因为这些微小的构造薄弱带的渗透性相对碳酸盐岩围岩较高，能够让初期进入围岩的岩浆流体与围岩发生脱碳反应。例如，Ramos *et al.*（2020）采用类比模型模拟了侵入体的体积、围岩渗透性和变质反应形成的矽卡岩规模三者之间的关系。他们发现，围岩的渗透性与形成钙硅酸盐矿物的规模总是成正比的。例如，在侵入体占总体积 20% 的时候，围岩的渗透率从 10^{-17} m^2 增加到 10^{-15} m^2 会使形成的矽卡岩从 20% 增加到 50%。这些既有的构造薄弱带既可以由先前的区域或者局部的构造活动产生，也可能由岩浆侵入产生。例如，位于美国加州的内华达岩基（Sierra Nevada）的 Empire 山中存在大规模由石榴子石岩和单斜辉石岩组成的矽卡岩矿床，与石英闪长岩岩体接触的围岩中存在着大量相互平行的裂隙，很有可能是岩体侵入时形成的，而这些裂隙为岩浆流体或者后期的地表水交代围岩形成大规模的矽卡岩矿床提供了通道（D'Errico *et al.*，2012）。

然而，围岩中初始存在的裂隙等构造薄弱带只能触发接触变质反应，而持续性的变质脱碳反应不仅需要有源源不断的流体供应，更需要有足够多的额外通道让二者产生接触。由于很多变质脱碳反应生成的钙硅酸盐矿物的体积要小于反应物的总体积，因此变质脱碳反应可以在初始通道附近产

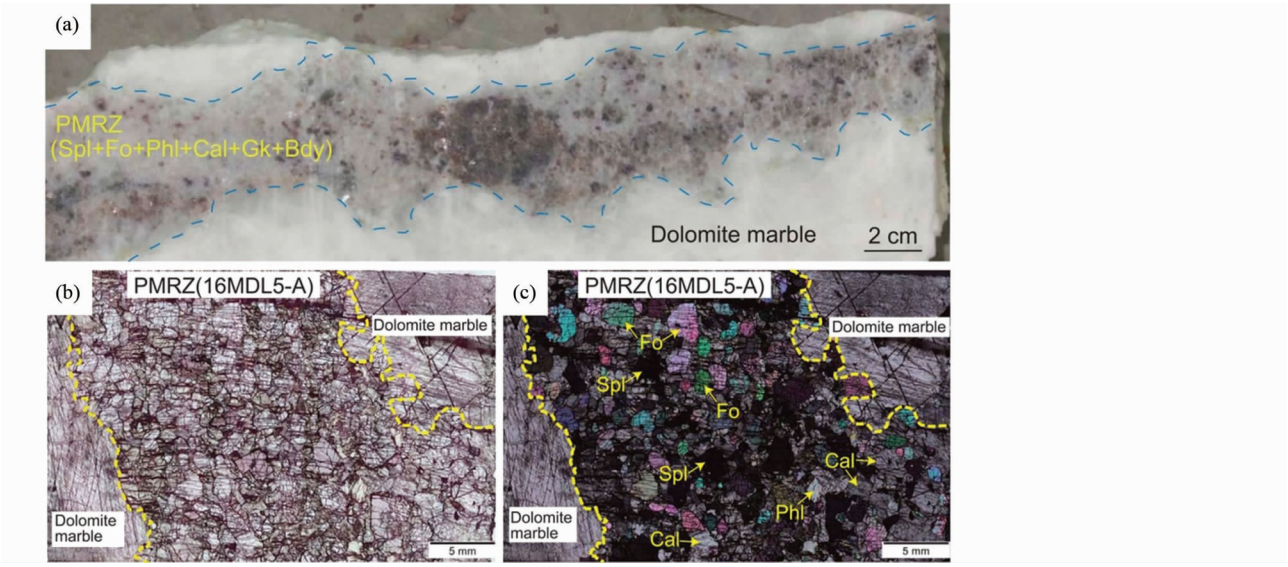

图3　白云质大理岩中发育的多晶体矿物反应带（据 Guo *et al.*，2021a）

（a）手标本中的多晶体矿物反应带和大理石之间的清晰边界；（b、c）PMRZ 矿物组合镜下照片．注意 PMRZ 与大理石的边界呈截然接触．矿物缩写：Fo-镁橄榄石；Spl-尖晶石；Phl-金云母；Cal-方解石；Gk-镁钛矿；Bdy-斜锆石

Fig. 3　Polycrystalline mineral reaction zone (PMRZ) developed in a dolomitic marble (after Guo *et al.*, 2021a)

(a) hand specimen photo showing the sharp interface between PMRZ and marble; (b, c) thin section photos showing mineral assemblages in PMRZ. Note the sharp interface between PMRZ and surrounding marble. Mineral abbreviation: Fo-fosterite; Spl-spinel; Phl-phlogopite; Cal-calcite; Gk-geikielite; Bdy-baddeleyite

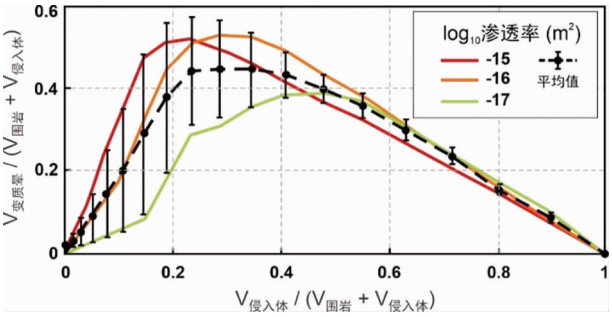

图4 模拟的接触变质晕与侵入体体积分数、围岩渗透率的关系(据 Ramos *et al.*, 2020 修改)

Fig. 4 Modelled relationships between the volume fractions of contact aureole, volume fractions of the intrusion and the permeabilities of the country rock (modified after Ramos *et al.*, 2020)

生额外的孔隙。这样的机制为后续渗透进入系统的流体提供了反应空间。这也是为什么许多钙硅酸盐矿物的接触变质带都沿着流体通道分布的原因。例如,Guo *et al.* (2021a)报道了位于缅甸 Mogok 的变质带大理岩中呈脉状分布的由钙硅酸盐矿物组成的多晶体矿物反应带(PMRZs),反映了流体与白云质围岩发生过脱碳反应。而这些矿物反应带之外的大理岩区域几乎不发育钙硅酸盐矿物(图3)。Guo *et al.* (2021a)通过对矽卡岩中具有核-边结构的斜锆石进行微区原位定年,发现该地区的矿物反应带包含了三期次的流体交代作用。其中,第一期流体交代流体与围岩发生的化学反应 $Dol + SiO_2 = 2Cal + Fo + 2CO_2$ 会造成约 9% 的体积缩小。因此,新创造的 9% 的孔隙度为随后的流体提供了优先的运移通道,使得进一步的变质脱碳反应得以发生。

另外,Ramos *et al.* (2020)也发现,变质晕中矽卡岩的规模还跟侵入体与围岩规模差有关。在围岩和侵入体总体积保持恒定的情况下,当侵入体体积小于围岩体积时,矽卡岩规模与侵入体体积呈正相关关系;而当侵入体体积大于围岩体积时,岩浆侵入的体积增加反而会导致矽卡岩规模减小(图4)。

2 碳酸盐岩中的变质-蚀变反应

碳酸盐岩接触变质晕中变质-蚀变反应受控于多种因素,如温度(T)、压力(P)、流体成分(X_{CO_2})以及岩浆的成分等。当含有碳酸盐矿物的岩石(例如硅质石灰岩)在升高的温度和压力下变质时,碳酸盐矿物与硅酸盐发生如下的反应:

$$SiO_2 + CaCO_3 = CaSiO_3 + CO_2$$

这个反应可以理解成方解石与石英反应生成硅灰石并释放 CO_2;也可以一般地代表溶解有硅酸盐成分的流体渗入碳酸盐岩围岩,反应生成钙硅酸盐矿物同时释放 CO_2。

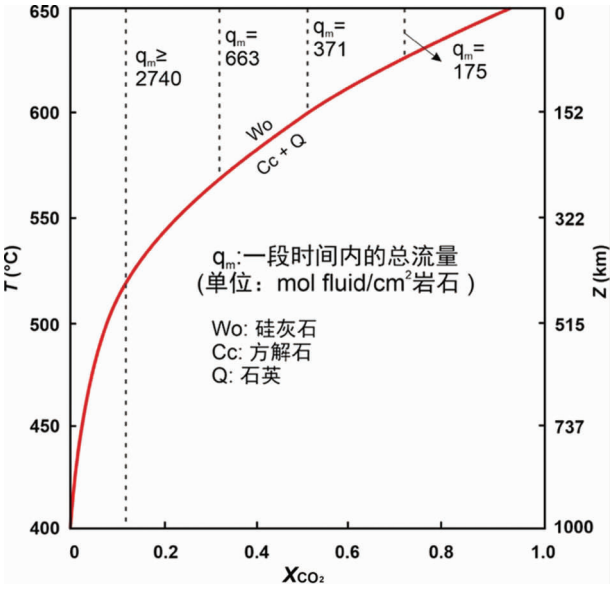

图5 方解石 + 石英 = 硅灰石 + CO_2 的 T-X_{CO_2} 相图(据 Ferry, 1991 修改)

虚线表示不同的流量的流体的 X_{CO_2};虚线与单变线的交点指示了在该流体成分下(X_{CO_2})方解石 + 石英 = 硅灰石 + CO_2 反应进行完成时的 T 和 X_{CO_2}

Fig. 5 T-X_{CO_2} diagram of the reaction calcite + quartz = wollastonite + CO_2 (modified after Ferry, 1991)

Dash lines illustrate X_{CO_2} of different fluid flux. The intersections of dash lines and solid reaction curve denote T and X_{CO_2} conditions at the time when the reaction is finished

Goldschmidt (1912)是第一个认识到变质脱碳的重要性的人。他指出,当岩石被加热到足够高的温度时,矿物石英(SiO_2)和方解石($CaCO_3$)会发生反应,形成硅灰石($CaSiO_3$)和 CO_2 气体;他的工作是最早使用热力学原理计算矿物平衡并定量限制变质条件的工作之一。Harker and Tuttle (1956)在实验室中通过以上反应生成了了硅灰石。他们的实验更严格地限制了反应的 压力-温度(P-T)条件,与 Goldschmidt (1912)在 40 多年前的热力学估计十分接近。大量基于热力学计算的相平衡模拟为研究温压条件以及流体成分是如何影响接触变质晕中钙硅酸盐矿物分带的提供了可能。

为了模拟流体通量对接触变质反应的影响,Ferry (1991)利用相平衡模拟了在压力为 0.1GPa 时,石英与方解石反应生成硅灰石并释放二氧化碳反应($Cc + Q = Wo + CO_2$)的 T-X_{CO_2} 相图(图5)。这里假设流体由 H_2O 和 CO_2 组成,所以 X_{CO_2} 代表的流体中 CO_2 的占比。结果显示,岩浆流体流量(q_m, mol/cm²)对该变质反应完成所需温度有较大的影响。例如,当 q_m 为 175mol/cm² 时,即对应 X_{CO_2} 约 0.65,此时交代流体中水含量相对较少(35%),温度需要达到 ~610℃(距离侵入体 ~150m)才能使反应完成;而当 q_m 为 2740mol/cm² 时,即对应 X_{CO_2} 为 0.1($X_{H_2O} = 0.9$),温度只需

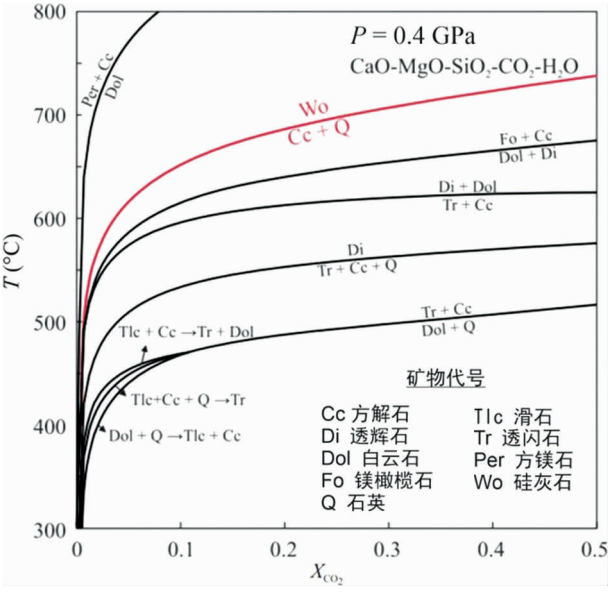

图 6 CaO-MgO-SiO_2-CO_2-H_2O 体系的 T-X_{CO_2} 图（P = 0.4GPa）（据 Chu *et al.*，2019 修改）

Fig. 6 Calculated T-X_{CO_2} diagram in the system CaO-MgO-SiO_2-CO_2-H_2O（P = 0.4GPa）（modified after Chu *et al.*，2019）

达到 ~520℃（距离侵入体 ~500m）就可以使反应完成。因此，升高温度（更靠近侵入体）或者降低 X_{CO_2}（更高的水含量）都能促使脱碳反应 Cc + Q = Wo + CO_2 向右进行，在接触变质晕中产生更多的钙硅酸盐矿物并释放更多的二氧化碳。

Bowen（1940）证明，随着硅质石灰岩或白云石的逐渐加热，根据整体成分的不同，可能会发生 13 种不同的脱碳反应。Connolly and Trommsdorff（1991）系统地模拟了变质碳酸盐岩中的相平衡关系。这些岩石成因格子（petrogenetic grid）被用来探索含碳酸盐或者钙硅酸盐的变质矿物组成和它们代表的变质过程（Groppo *et al.*，2013，2017）。CaO-MgO-SiO_2-CO_2-H_2O 是考虑白云质大理岩最简化的化学体系，其中各接触变质反应与温度和 X_{CO_2} 的关系如图 6 所示。当 X_{CO_2} 保持恒定时（例如 X_{CO_2} = 0.05），随着温度从 300℃ 升高至 800℃，原岩碳酸盐岩中的碳酸盐矿物（如白云石 Dol）与富 Si 流体（Q）反应产生的矿物组合依次为：透闪石（Tr）、透辉石（Di）、镁橄榄石（Fo）、硅灰石（Wo）。温度升高或者 X_{CO_2} 降低都会促使脱碳反应向释放 CO_2 的一侧进行（单变反应线的左侧或上侧）。在达到相对较高的温度之前，封闭系统中的变质作用不会释放出太多的 CO_2（Greenwood，1975），因为只需要消耗少量的反应物来产生足够的流体以基本上保持在平衡曲线上。富水流体渗入反应性岩石会降低给定脱碳反应所需的温度，或者说在固定的温度促进脱碳反应的发生（Ferry，1976，2016；Kerrick，1977；Ague，2002；Penniston-Dorland and Ferry，2006）。例如，在 0.4GPa，如果 X_{CO_2} = 0.2，生成透辉石的反应发生在约 550℃；而如果 X_{CO_2} = 0.01，该反应在约 450℃ 就可以发生（图 6）。如果温度固定在 450℃，当含水流体的渗入稀释导致 X_{CO_2} 足够小，透辉石就可以在矿物组合中生成。这样流体驱动的反应这可以在以多矿物反应带（PMRZ）代表的流体管道中观察到（图 3）。最早在北美阿巴拉契亚山脉变质带的实地研究解揭示了流体渗透对于驱动反应和释放 CO_2 的重要作用（Ferry，1978；Rumble III *et al.*，1982；Tracy *et al.*，1983）。由于流体渗入而生成的 CO_2 自动释放到区域流体流动系统中，该系统提供了将演化出的 CO_2 从地壳深部输送到大气和水圈的机制。

除了通过岩石成因格子，钙硅酸盐变质过程也可以用一系列封闭体系中的视剖面图（pseudosections）进行模拟。Stewart and Ague（2018）对来自美国新英格兰 Connecticut 的 Wepawaug 片岩中的变质碳酸盐岩进行了热力学 pseudosection 模拟。Stewart and Ague（2018）针对无流体渗透的封闭系统和固定成分的 H_2O-CO_2 流体渗透的开放系统这两种情况做了模拟，每种情况的 pseudosection 都包含了不同温度条件下的矿物组合。该地区的变质碳酸盐岩呈现清晰的分带，从远离侵入体（低温）向靠近侵入体方向（高温）依次为黑云母带、角闪石带和透辉石带。因此，通过将不同 X_{CO_2} 下模拟的 pseudosection 中矿物组合与野外观测到的矿物组合进行对比，可以限定该地区变质碳酸盐岩发生变质反应所对应的 X_{CO_2} 范围。他们发现，基于封闭系统无流体渗透的 pseudosection 未能模拟观测到的矿物分带、矿物成分、反应温度和流体成分，而具有流体渗透的开放系统的 pseudosection 则成功的再现了野外观测到的信息，这些流体对应的 X_{CO_2} 范围为 ~0.05 至 ~0.15。他们进一步估算了不同矿物分带所对应的脱碳量：角闪石带具有最大的脱碳量（50%），对应每 $1km^2$ 的碳酸盐岩产生 1Tmol/百万年的碳通量。该结果也佐证了低 X_{CO_2} 流体有助于促进变质脱碳的发生；在含水流体的存在下变质的岩石可以比在相同压力和温度的封闭系统中的同一岩石的变质作用多释放五倍以上的 CO_2。

宏观上变质反应脱碳量和矽卡岩化还会受到岩浆成分的影响。Carter and Dasgupta（2016）通过高压活塞圆筒压机实验模拟了在一定温压条件下（P = 0.5GPa，T = 900 ~ 1200℃）不同熔体成分对脱碳量和矽卡岩化的影响。实验的初始材料包括含水的合成英安岩（代表较为酸性的熔体）、含水的合成安山岩（代表中性的岩浆）、碳酸盐以及其它氧化物（SiO_2、TiO_2、Al_2O_3、MgO、MnO_2、K_2CO_3、Na_2CO_3）。他们用高温高压实验产物中的 CaO/SiO_2 比值来代表碳酸盐岩与岩浆发生混染作用的程度，并用钙硅酸盐矿物的占比来代表矽卡岩化的程度。结果显示，安山质岩浆与碳酸盐岩发生混染作用的程度远高于英安质岩浆：前者的 CaO/SiO_2 比值 > 1，而后者的 CaO/SiO_2 比值却 ≤ 0.3。另外，前者对应的碳通量上限为 2.9×10^{11} g/yr，而后者对应的碳通量上限为 8.1×10^{10} g/yr。然而，安山质岩浆与碳酸盐岩发生混染作用所产生的钙硅酸盐矿物比例却小于英安质岩浆：后者相较于前者反应生成了更多的硅灰石。因此，碳酸盐岩与偏中基

性的岩浆发生相互作用能释放更多的碳,而当其成分逐渐朝着酸性端元演化的时候则更容易促进矽卡岩化。

3 含碳泥质岩中的脱碳过程

中低级变质的碎屑岩中或多或少含有沉积作用形成的有机物。这些有机物在加热的过程中逐渐分解为碳单质,最终在650℃左右形成结晶石墨。碳单质(或简化为石墨)溶解于水流体中形成 COH 流体:

$$2C + 2H_2O = CO_2 + CH_4$$

如果流体中的 H∶O 比值固定为 2∶1 ($X_O = 1/3$),那么 CO_2∶CH_4 的摩尔比值为 1∶1;这时石墨的溶解度最小(图7)。如果系统更加氧化或者更加还原,相应地 CO_2 或者 CH_4 含量升高,即石墨的溶解度升高(Connolly and Cesare, 1993; Connolly, 1995)。随着温度升高,石墨饱和的曲线略微上移,但是单纯由于温度变化发生的脱碳反应十分有限,只有同时存在大量流体渗入并溶解石墨,含石墨的变质泥质岩才可以大规模发生脱碳反应(Chu and Ague, 2013)。

许多沉积序列中含有互层的碳酸盐岩层和变质泥质或杂砂岩岩层。变质岩脱水过程中产生的水或岩浆脱气释放的水可以通过扩散(diffusion)、弥散(dispersion)、平流(advection)或某种组合方式渗入偏碳酸盐岩层(Ague and Rye, 1999; Ague, 2000, 2002)。来自于泥质岩中富水的流体的渗透驱动脱碳(加热或不加热)——在相对富水的条件下,产物相位于常见反应曲线较低 CO_2 的一侧。当反应物在给定的偏碳酸盐岩层中耗尽时,由于更多富水流体从周围环境不断渗透,流体中的 CO_2 将下降。一旦达到下一条反应曲线,反应将再次开始,产生 CO_2。当重复几个反应时,这种情况会导致 T-X_{CO_2} 演化的"锯齿形"模式(Ague and Rye, 1999; 图8a)。跨层扩散/分散或平流的量可能相当大,范围超过米到数十米(Ague and Rye, 1999; Evans and Bickle, 1999; Penniston-Dorland and Ferry, 2006; Ferry, 2007)。

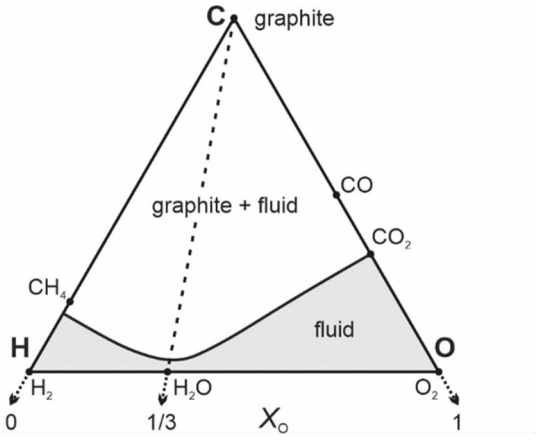

图7 含有石墨的 COH 系统(GCOH)示意图(据 Connolly, 1995 修改)

饱和石墨的 COH 流体在 $X_O = 1/3$ 处最接近纯水

Fig. 7 Phase diagram for graphite-bearing COH system (GCOH) (modified after Connolly, 1995)

Graphite-saturated COH fluid is closest to pure water at $X_O = 1/3$

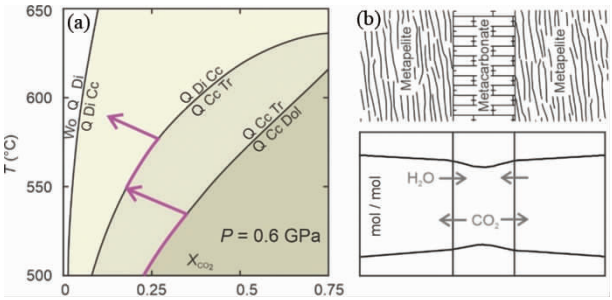

图8 来自变泥质岩的富水流体对脱碳反应的影响(据 Philpotts and Ague, 2009 修改)

(a) T-X_{CO_2} 相图(Si∶Ca∶Mg = 1∶0.33∶0.25),其中紫色轨迹反映有来自互层变质泥质岩的富水流体侵入时的 T-X_{CO_2} 变化. (b) 由互层偏碳酸盐和变泥质岩层的脱挥发作用建立的流体成分梯度:由于产生 CO_2 的反应,偏碳酸盐层中的 X_{CO_2} 会稍大一些,因此 CO_2 将倾向于通过扩散和弥散分散沿着浓度梯度移出该层,而 H_2O 将进入变质碳酸盐

Fig. 8 The effect of metapelite-derived H_2O-rich fluids on the decarbonation reactions (modified after Philpotts and Ague, 2009)

(a) T-X_{CO_2} diagram (Si∶Ca∶Mg = 1∶0.33∶0.25): The purple trajectory illustrates T and X_{CO_2} variations in response to the infiltration of H_2O-rich fluids coming from interbedded metapelite. (b) fluid composition gradient established by the devolatilization of interbedded metacarbonate and metapelite units: X_{CO_2} in metacarbonate unit is slightly higher than that in metapelite, because of decarbonation reactions, therefore, CO_2 is removed from the metacarbonate unit along the concentration gradient through diffusion and dispersion; In the meantime, H_2O enters the metacarbonate unit

在加热过程中,偏碳酸盐岩层中会产生 CO_2,而周围的变泥质岩层中会发生脱水反应。因此,碳酸盐岩层中的流体将比变泥质岩中的流体具有更多的 CO_2,并且在两种岩石类型之间的岩性界面处将建立浓度梯度。当存在这样的梯度时,扩散和分散起作用。因此,水将被输送到偏碳酸盐岩层中,而 CO_2 将离开碳酸盐岩层进入泥质岩层(图8b)。水和 CO_2 分别驱动碳酸盐组合的脱碳反应和泥质岩中的脱水反应。强化上述过程,最终导致脱水和脱碳反应互相促进。流体终将沿着如岩体界面的薄弱处离开体系。所以大规模的脱碳反应可以在互层的沉积岩层中自发发生,而不需要"外部"流体的渗入(Hewitt, 1973)。这种反应一直发生直到某一反应物被完全消耗;当温度继续升高达到下一个反应时,上述过程重复发生。不同于"外部流体"的平流或扩散,这种流体或者弥散过程发生在岩性界面附近(空间尺度几毫米至几米),因此脱碳和脱水反应可以十分迅速。基于野外的岩

石学研究揭示了这种跨岩性界面的流体流动的重要性（Ague，2002；Penniston-Dorland and Ferry，2006；Stewart and Ague，2018）。

除了与 H_2O-CO_2 流体相关的脱碳反应，富含有机物的页岩在接触变质过程中，有机物的受热裂解（thermal cracking）可能产生甲烷（CH_4）气体（Svensen *et al.*，2004）。Aarnes *et al.*（2010）的计算表明，在总有机碳含量 >5% 的页岩中，相对于脱水反应产生的 H_2O（30 ~ 110kg/m^3），CH_4 是通过有机物裂解产生的主要挥发物（85 ~ 135kg/m^3）。比如，南非的 Karoo 大火成岩省中岩床导致的接触变质作用通过脱挥发分反应，保守估计产生了 2700 ~ 16200Gt 的 CH_4。由于大火成岩省（单次）喷发或者沿墙侵入发生在 10 ~ 1000 yr 的时间尺度上，所以每年的甲烷通量可以十分显著。Aarnes *et al.*（2011）进一步估计，50,000km^2 的岩床侵入导致煤层或烃源岩中有机物受热分解可能产生多达 >1,600Gt 的 CH_4 和 >700Gt 的 CH_3Cl。页岩/煤环境中的接触变质作用预计会比类似的蒸发岩环境多产生大约一个数量级的碳质流体。由于一些火成岩大省与过去气候变化的明显时间关联，接触变质晕圈中变质沉积岩产生的 CO_2 和 CH_4 被认为贡献了额外的温室气体（Svensen *et al.*，2004；Svensen and Jamtveit，2010；Pang *et al.*，2013）。

4 现代岩浆弧中的观测

从长期时间尺度（百万年）来看，地球上的碳源和碳汇是保持平衡的（Werner *et al.*，2019）。碳源指碳从地球内部通过火山脱气作用释放到地表圈层（如大气圈）的过程，碳汇指通过硅酸岩风化作用和板片俯冲作用将地表圈层的碳再次带回至地球内部的过程。变质反应脱碳作为一个较新进入人们视野的碳源，为了更清楚地了解它跟其它碳源的碳通量之间的关系，我们有必要将其与现代岩浆弧的碳通量规模进行对比。由于大气中 CO_2 的背景值较高，无法对岩浆弧中释放的 CO_2 进行直接测量。现代岩浆弧脱碳量的估算大多通过观测值与元素/同位素比值相结合的方式实现，包括 CO_2/SO_2 和 $CO_2/^3He$ 比值。主要步骤为：首先测定某一个火山的 SO_2 通量，其次结合全球的 CO_2/SO_2 数据计算得到全球火山或者岩浆弧中 CO_2 的释放量。$CO_2/^3He$ 的估算方法与 CO_2/SO_2 类似，但其主要用于大洋中脊地区的 CO_2 释放量，因为 ^3He 为地幔来源物质的示踪同位素。但是也有研究用其来估算全球岩浆弧的 CO_2 释放量（Torgersen，1989；Sano and Williams，1996）。因为大洋中脊地区的 ^3He 通量测定是相对准确的，而全球 80% 的火山活动与洋中脊有关，20% 与岩浆弧有关，所以可以根据大洋中脊地区的 ^3He 通量推算出岩浆弧地区的 ^3He 通量，从而结合全球的 $CO_2/^3He$ 数据估算出岩浆弧的 CO_2 释放量。

基于上述估算方法，现今释放到地球表层系统的碳平均通量为 79 ± 9Mt/yr（6.6 ± 0.8Tmol/yr）（Plank and Manning，2019）（1Tmol = 10^{12}mol）。其中不同构造背景的碳通量分别为：岩浆弧 ~ 23Mt/yr（≈1.9Tmol/yr）（Werner *et al.*，2019）、大洋中脊 ~ 16Mt/yr（≈1.3Tmol/yr）（Le Voyer *et al.*，2019）、板块内部溢流喷发 ~ 40Mt/yr（≈3.3Tmol/yr）（Werner *et al.*，2019）。释放到大气中的碳通量与通过俯冲作用进入到地球内部的碳通量在数量级上保持一致（82 ± 14Mt/yr）（6.8 ± 1.2Tmol/yr）（Plank and Manning，2019）。

由于火山气体的 CO_2/SO_2 比值并非一成不变，因此以上估算全球岩浆弧 CO_2 释放量存在较大的误差。例如，不同喷发的性质有可能对应了不同的 CO_2/SO_2 比值，例如岩浆喷发和热液喷发；同一个地点不同时期脱气的成分也可能不同。其中一种降低误差的方法是通过对多年的遥感数据进行平均，能够最大可能的分辨 SO_2 释放量在时间上的不均衡，减少 CO_2/SO_2 比值的误差，进而减少最终估算 CO_2 通量的偏差（Carn *et al.*，2017）。尽管如此，由于测量条件无法穷尽所有的火山，所以上述方法仍然无法在那些没有气体观测数据的火山中发挥作用。因此 Aiuppa *et al.*（2019）提出，相对于气体含量而言，火山区域岩浆岩的全岩微量元素是更容易获取的数据。因此他们用已知样品的全岩微量元素比值和 CO_2/SO_2 比值之间的最佳拟合回归线来预测未知区域的 CO_2/SO_2 比值，这些微量元素对包括 Ba/La 和 Sr/Nb。Aiuppa *et al.*（2019）采用这种方法估算出地球上 91 个喷发最为剧烈的陆地火山在 2005-2015 年间的平均碳通量为 0.88 ± 0.06Tmol/yr。统计的火山中喷发量最多的前 28 个地点中岩浆弧火山占了 18 个，说明 CO_2 储库主要由岩浆弧火山支配。值得注意的是，Aiuppa *et al.*（2019）统计的是部分火山在 2005-2011 年期间的碳通量，所以弧火山在其它年份的碳通量很可能会更高。例如，以意大利 Etna 弧火山为例，Allard *et al.*（1991）通过收集 1975-1987 年间实测的 SO_2 数据和实测的 CO_2/SO_2 比值，计算得到了 Etna 火山 CO_2 通量为 13 ± 3Mt/yr（~0.3Tmol/yr），远高于 Aiuppa *et al.*（2019）估算的 2005-2011 年的 0.07Tmol/yr（图 9a）。

尽管通过各种方法估算的 CO_2 通量不尽相同，但是它们在数量级上是大体一致的。我们可以总结，至少在当今地质环境，通过弧火山产生的 CO_2 通量比非弧火山产生的 CO_2 通量要高出 1 ~ 2 个数量级；弧火山的 CO_2 通量范围为 0.3 ~ 3.1Tmol/yr，而非弧火山的 CO_2 通量为 0.03 ~ 0.82Tmol/yr（Marty and Tolstikhin，1998）。更重要的是，高 CO_2 通量的火山大多分布于富集碳酸盐地层的地体之上，且其 CO_2 通量与火山气体的 $\delta^{13}C$ 明显正相关。由于碳酸盐岩沉积的 $\delta^{13}C$（0‰）高于地幔来源（−6‰）和有机碳（< −20‰），火山气体中更高的 $\delta^{13}C$ 反映了地壳碳酸盐岩的混染。在上覆板块缺乏碳酸盐岩地层的岛弧火山带（如阿留申，图 9b），CO_2 通量很低，且火山气体指示地幔地球化学特征（Mason *et al.*，2017）。岩浆弧活动对全球碳平衡起到了关键的作用，但是地质历史中的岩浆弧的的碳贡献尚待定量研究。

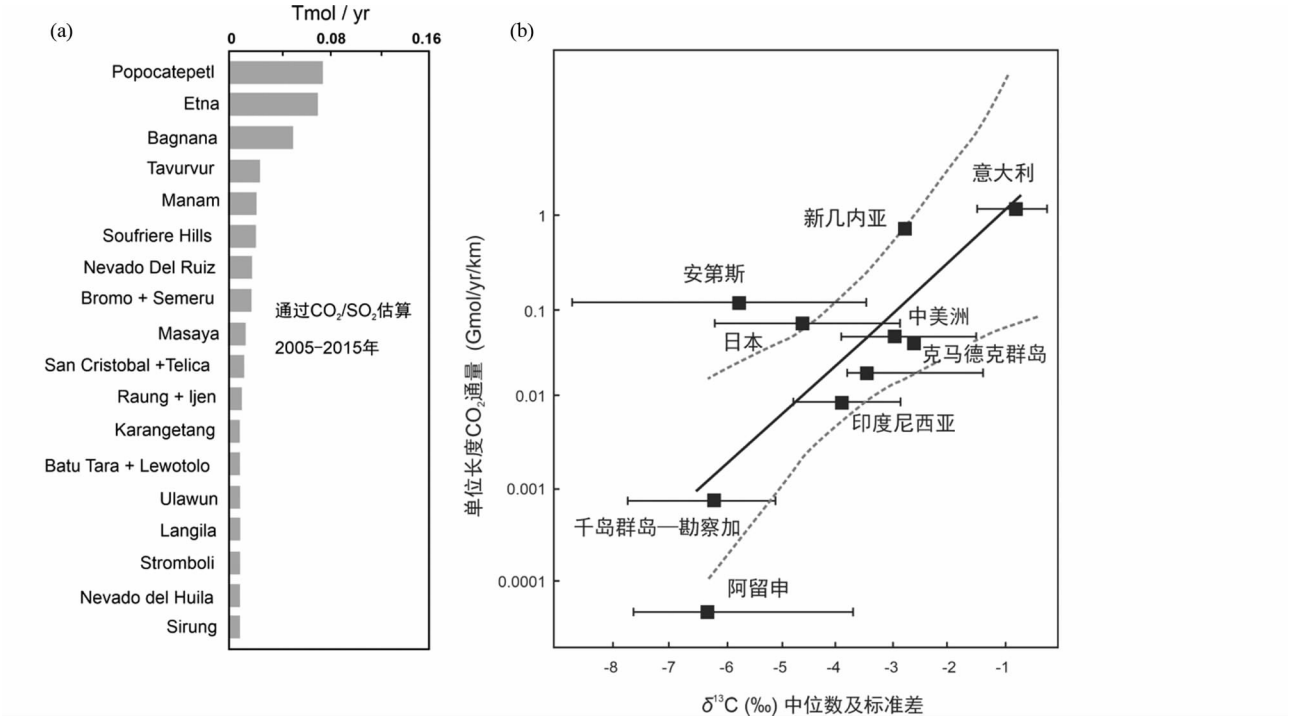

图9 岩浆弧火山的 CO_2 通量及其碳同位素成分($\delta^{13}C$)(据 Mason *et al.*, 2017)

(a)全球部分岩浆弧火山在2005-2015年间产生的碳通量(Tmol/yr):原始碳通量数据(t/d)由 CO_2/SO_2 和 SO_2 通量计算得来;CO_2/SO_2 比值来源于实测的 CO_2/SO_2 比值和根据 CO_2/SO_2-全岩 Ba/La 回归方程预测的 CO_2/SO_2 比值;数据来自 Aiuppa *et al.* (2019). (b)每千米弧长的 CO_2 通量与每个岩浆弧的碳同位素组成 $\delta^{13}C$ 中值的关系图:灰色虚线是95% 置信限

Fig. 9 CO_2 fluxes and their carbon isotope compositions ($\delta^{13}C$) at arc volcanoes (after Mason *et al.*, 2017)

(a) CO_2 fluxes (Tmol/yr) from selected earth arc volcanoes during the year 2005-2015: The raw CO_2 flux data (t/d) is obtained using CO_2/SO_2 ratio and SO_2 fluxes; The CO_2/SO_2 ratios consist of measured values and values predicted by CO_2/SO_2-whole rock Ba/La regression equation; Data from Aiuppa *et al.* (2019). (b) plot of CO_2 flux per kilometer of arc length against median $\delta^{13}C$ of arc volcano CO_2: Grey dash lines mark 95% confident interval

5 白垩纪大陆岩浆弧中的接触变质作用

早侏罗世至晚白垩世是全球岩浆弧活动最为剧烈的时期,期间全球的大陆岩浆弧总长度是整个地质历史时期最长的(~35000km)(Cao *et al.*, 2017)。而在此期间,古地理图显示地球上相当一部分大陆特别是低纬度地区陆地被大面积的碳酸盐沉积物覆盖(图10; Lee and Lackey, 2015)。在这段时间,广泛的大陆弧岩浆活动分布于:(1)北美及南美的科迪勒拉山系,自阿拉斯加延申至智利;(2)欧亚大陆南缘特提斯构造域,自现今东地中海经中国西藏延申至缅甸;和(3)欧亚大陆东缘,自华南经华北及日本至东西伯利亚。因此,早侏罗世至晚白垩世期间剧烈的岩浆弧活动与大陆上大面积的碳酸盐岩沉积物发生相互作用,产生广泛分布的矽卡岩地体。Chu *et al.* (2019)也通过全球的大陆岩浆弧的侵位速率得到了现代的接触变质作用的碳通量范围为0.06~0.9Tmol/yr。可以看出,白垩纪冈底斯岩浆弧接触变质作用产生碳通量与现代大陆岩浆弧相当,并与前文提到的现代其它构造背景下变质脱碳通量在数量级上相吻合(Marty and Tolstikhin, 1998)。这些变质地体主要位于北美科迪勒拉岩浆弧和特提斯构造域中的岩浆弧,以下我们对它们的构造历史、变质地体的特征进行概述。

5.1 北美科迪勒拉岩浆弧

科迪勒拉岩浆弧的形成是太平洋板块向着北美板块俯冲作用的产物。中生代的科迪勒拉岩基与元古宙及古生代的碳酸盐岩地层发生广泛的相互作用。其中以内华达岩基(Sierra Nevada)的花岗质侵入体最为著名。该岩基出露部分的面积超过100,000km^2,是多期次弧岩浆作用的产物,而岩基年龄主要集中在侏罗纪以及白垩纪(Gevedon *et al.*, 2021及其参考文献)。该岩基白垩纪(120~85Ma)部分出露面积就超过35,000km^2,总体积超过106km^3(Lackey *et al.*, 2008)。由于北美板块在早中生代时期位于赤道附近(Kiessling *et al.*, 2003),湿热的环境有助于大量碳酸盐岩的沉积。内华达岩基附近的沉积岩围岩总厚度超过10km,其沉积时代从石炭纪到二叠纪不等,沉积环境以深水沉积和浅

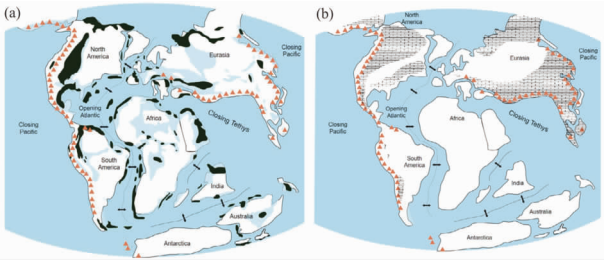

图 10　白垩纪全球古地理图以及碳酸盐地层分布(据 Lee *et al.*, 2013)

(a)白垩纪中期的古地理分布示意,显示大陆和大洋的相对位置:红色三角形代表 140 ~ 60Ma 之间的大陆弧,主要分布在环太平洋与特提斯构造域;蓝色区域代表大陆被洪水淹没的地区;黑色区域是白垩纪烃源岩.(b)早于白垩纪的显生宙含碳酸盐地层的分布(前寒武纪碳酸盐岩未显示)

Fig. 10　Cretaceous global paleographic map and distribution of carbonate sequence before Cretaceous (after Lee *et al.*, 2013)

(a) Mid-Cretaceous paleographic map showing the relative locations of continents and oceans: Red triangles mark continental arcs with ages from140Ma to 60Ma, and these arcs mostly appear in Circum Pacific and Tethys domains; Blue regions illustrate flooded regions of continents; Black regions are Cretaceous hydrocarbon source rocks. (b) distribution of Phanerozoic carbonate-bearing sequence before Cretaceous (Precambrian carbonate rocks are not shown)

水碳酸盐地台及大陆斜坡沉积为主,其中超过一半的岩石为灰岩和白云岩(Stevens and Greene, 1999)。Lee *et al.* (2013)估算白垩纪大陆岩浆弧与碳酸盐岩接触的长度长达约 13,000 ± 2000km。内华达岩基附近广泛出露的矽卡岩变质地体就是二者发生相互作用的直接证据。

这些变质地体记录了不同程度的变质脱碳反应。变质强度较强的变质地体包括不同类型的钙硅酸盐矿物组合(矽卡岩)。这类变质地体经历了较强的变质脱碳反应改造,大部分原岩中的碳都以 CO_2 的形式被释放;变质强度较弱的变质地体包括较纯净的大理岩,这类变质地体几乎没有经历脱碳反应的改造,大部分原岩中的碳被保存了下来。Lee *et al.* (2013)用白钨矿($CaWO_4$)作为半定量的脱碳指标(即白钨矿的出现代表剧烈的矽卡岩化),发现整个北美科迪勒拉地区的矽卡岩化程度总体较高。变质地体的形成深度从浅部次火山相到下地壳不等(Lee *et al.*, 2013)。强烈矽卡岩化主要发生在浅部地壳含水流体丰富的热液系统中,通常将这类矽卡岩称为"外矽卡岩"。这些矽卡岩地体主要以大量的顶垂体(pendant)形式存在,即矽卡岩区域完全被侵入体和石英脉包围,后者代表了大量的热液活动。图 11a 展示了内华达岩基附近 Empire 山的 Mineral King 矽卡岩顶垂体与石英闪长质侵入岩的野外接触关系。图 11d 展示了另一个位于 Morrison 山的矽卡岩顶垂体。图中顶垂体顶部矿物组成为方解石(Cc)和石英(Q),靠近岩浆侵入的底部为硅灰石(Wo),两个岩性换代在露头尺度上是渐变关系(图 11e, f),证明流体是自上而下垂向渗透进入碳酸盐岩围岩。顶垂体的底部全部为硅灰石并未观察到方解石存在,证明硅灰石区域所有碳酸盐岩围岩都已经反应殆尽。

Ferry *et al.* (2001)对 Morrison 山的矽卡岩变质温压进行了估计。他们通过方解石 + 石英 = 硅灰石 + CO_2 相平衡模拟得出,记录的进变质反应温压条件为 560℃ 和 0.15GPa。与岩石平衡的流体由 CO_2 和 H_2O 组成并且 $X_{CO_2} = 0.14$,说明交代碳酸盐岩围岩的流体中水含量较高($X_{H_2O} = 0.86$)。这与温压条件所记录的深度信息(<5km)共同说明了矽卡

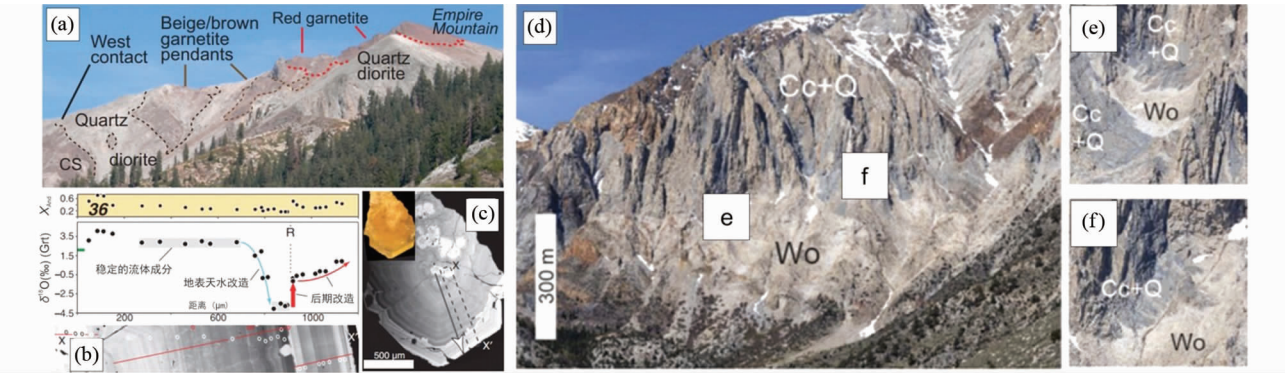

图 11　内华达岩基附近的矽卡岩地体野外照片以及石榴子石原位氧同位素剖面

(a)内华达岩基附近的 Empire 山矽卡岩顶垂体与石英闪长岩的野外接触关系,CS 代表钙硅酸盐矿物(calcsilicates);(b)矽卡岩石榴子石的原位氧同位素剖面;(c)氧同位素剖面对应的石榴子石背散射照片;(d)内华达岩基 Morrison 山的矽卡岩地体与围岩的接触关系;(e、f)接触带中两个部位的局部照片.(a-c)来源于 D'Errico *et al.* (2012),(d-f)来源于 Lee and Lackey (2015)

Fig. 11　Field photos of skarn near the Sierra Nevada batholith and garnet in-situ oxygen isotope profile

(a) field relations of skarn roof pedants and quartz diorite at Mount Empire near Nevada batholith, CS stands for calcsilicates; (b) in-situ oxygen isotope profiles analyzed in a skarn garnet; (c) back-scattered image of the analyzed garnet; (d) field relations of skarn and country rock at Mount Morrison near Nevada batholith; (e, f) zoom-in photos of the interface shown in Fig. 11d. Figures (a-c) from D'Errico *et al.* (2012); figures (d-f) from Lee and Lackey (2015)

岩化是由含水流体在浅部交代围岩形成的。

内华达岩基地区的外矽卡岩是多期次的流体交代作用形成的。通常来说,Empire 山的低 $\delta^{18}O$ 矽卡岩矿物(图 11b)指示地表天水的参与,而寄主岩角砾岩化过程中形成的裂隙则可能加强地表流体的循环。角砾岩形成是在多个尺度(毫米到米)上观察到的,并且假设是由超压孔隙流体的释放形成的,以响应岩体的就位(D'Errico *et al.*, 2012)。D'Errico *et al.* (2012)使用激光氟化法和 SIMS 原位分析对 Empire 山的矽卡岩石榴子石的氧同位素($\delta^{18}O$)做了测试,发现该地区的石榴子石总体的 $\delta^{18}O$ 很低(<4‰, VSMOW),并且石榴子石内部具有环带结构,对应了不同的 $\delta^{18}O$ 值(图 11b, c)。D'Errico *et al.* (2012)据此提出在矽卡岩化的过程中除了以地表天水为主体的流体交代作用以外,期间也有来自花岗闪长岩的岩浆流体和变质流体的贡献。而花岗闪长岩体的侵入在围岩中形成了大量的裂隙和节理,它们为地表天水的渗透和交代作用提供了通道。但是,Ramos *et al.* (2020)的模拟认为,在不引入角砾化的情况下,低 $\delta^{18}O$ 的石榴石可以在没有地表流体的情况下形成;相反,它们从相邻岩石中获取 ^{18}O 耗尽的孔隙流体。此外,在深部与围岩未达到平衡的地表流体在岩体侵位后期成为低 $\delta^{18}O$ 流体源。该研究强调,深部孔隙流体,无论其平衡状态如何,都可以成为的低 $\delta^{18}O$ 流体源。Ryan-Davis *et al.* (2019)对同一地区的不同成分(颜色)的矽卡岩石榴子石进行了 $\delta^{18}O$ 的分析(图 12),得出最早期偏红色的钙铝铁榴石对应了高 $\delta^{18}O$(~8‰)岩浆流体的交代作用;第二期的绿色钙铁榴石具有很低的 $\delta^{18}O$(-6‰~-5‰),对应的是大量低 $\delta^{18}O$ 地表天水的交代作用;第三期的石榴子石环边具有稍高的 $\delta^{18}O$(0~2‰),可能与围岩遭受的区域变质作用中的变质流体有关。总之,科迪勒拉岩浆弧中强烈矽卡岩化的变质地体主要与浅部的热液系统有着密切的联系。

科迪勒拉岩浆弧地区的另一类矽卡岩为"内矽卡岩"。这类矽卡岩化发生在较深的深度,并且多由侵入体捕获碳酸盐岩围岩发生脱碳反应而成(Shen *et al.*, 2013)。因此,这类矽卡岩往往出现在侵入体的内边缘,钙硅酸盐矿物往往以捕虏体的形式存在于岩浆岩内部。例如,在科迪勒拉加州地区 Menifee Domenigoni 峡谷的英云闪长岩岩体中出现了变碳酸盐岩捕虏体(图 13)。图 13a 为英云闪长岩内部的碳酸盐岩经历变质反应后形成的内矽卡岩,矿物组合由岩体边缘至内部依次为透辉石带(Di)、硅灰石带(Wo)和钙铝榴石带(Grs),其中透辉石带代表的是英云闪长岩的外边缘。图 13b 为英云闪长岩内部的另一个变碳酸盐岩捕虏体,其核部为硅灰石(Wo),向外依次变为透辉石(Di)和角闪石(Hb),角闪石与寄主英云闪长岩相接触。值得指出的是,形成深度较深的内矽卡岩对变质脱碳的贡献还有待进一步的研究。

5.2 特提斯构造域中的岩浆弧

除科迪勒拉岩浆弧以外,另一变质地体广泛分布的地区

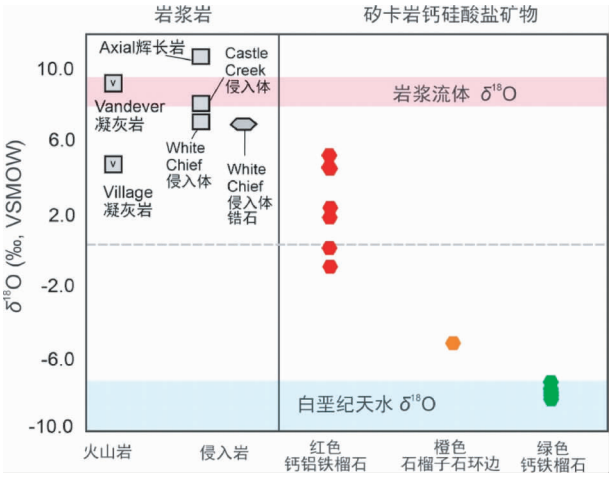

图 12 内华达 White Chief 矽卡岩中的石榴子石以及其它相关的岩浆侵入体的氧同位素成分(据 Ryan-Davis *et al.*, 2019 修改)

粉色和蓝色条带标注了岩浆流体和白垩纪天水的平均氧同位素值

Fig. 12 Oxygen isotope compositions of skarn garnet and other igneous intrusions at White Chief canyon, Sierra Nevada (modified after Ryan-Davis *et al.*, 2019)

Pink and blue bands mark the average oxygen isotope compositions of magmatic fluids and Cretaceous meteoric water

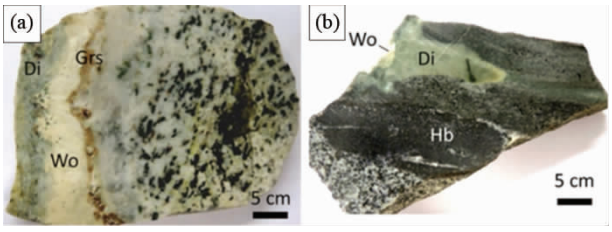

图 13 美国加州 Menifee 的 Domenigoni 峡谷侵入体中变质碳酸盐岩捕虏体和英云闪长岩的反应关系(据 Lee and Lackey, 2015)

Fig. 13 Reaction zones between metacarbonate xenoliths hosted in tonalite plutons from the Domenigoni Valley, Menifee, California, USA (after Lee and Lackey, 2015)

是特提斯构造域中的岩浆弧。特提斯构造域有着较为复杂的构造和热活动历史(Zuza and Yin, 2017; Wan *et al.*, 2019;吴福元等,2020;Zhu *et al.*, 2022)。约 660Ma 时,原始的特提斯洋伴随着冈瓦纳大陆的形成而形成。之后全球各个古大陆经历了不断的漂移、聚合,直到石炭纪(~350Ma)形成了古特提斯洋。随后伴随着塔里木板块、华北板块、华南板块以及东冈瓦纳超大陆中部分微陆块的向北漂移,在二叠纪时期(~270Ma)形成了靠近华北板块的古特提斯洋和靠近东冈瓦纳大陆的新特提斯洋。从三叠纪中期开始,冈瓦纳超大陆开始逐步瓦解,导致印度板块重新开始活跃。三叠纪晚期-侏罗纪早期(230~170Ma),新特提斯洋的面积不断

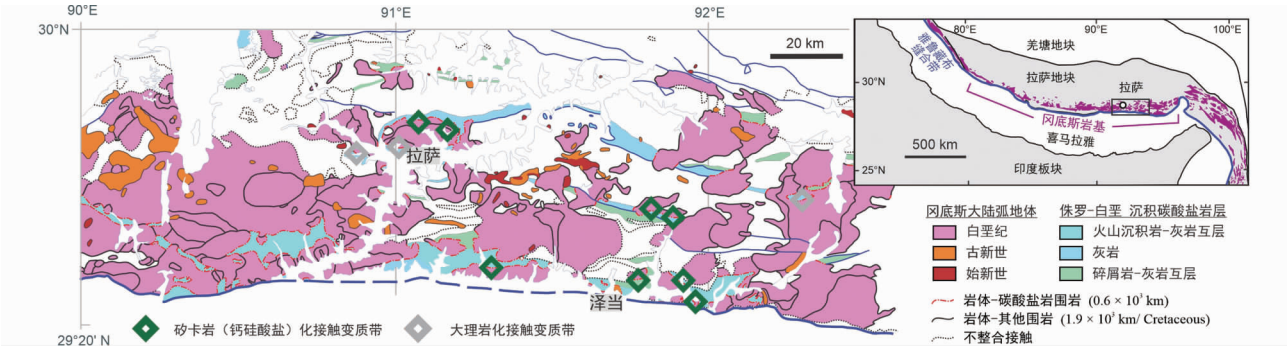

图 14　冈底斯岩基拉萨附近简化地质图，显示不同年龄的侵入体与侏罗-白垩纪含碳酸盐岩地层（据 Chu *et al.*，2019 修改）

若干矽卡岩化与大理岩化的接触变质带在图上标出

Fig. 14　Simplified geological map of Gangdese batholith near Lhasa, showing igneous intrusions with various ages and Cretaceous carbonate-bearing sequence (modified after Chu *et al.*, 2019)

Multiple skarn contact aureoles and marble aureoles are marked

扩大而古特提斯洋逐渐趋向于闭合。印度板块在此期间处于温暖的亚热带气候区，因此产生了大量的碳酸盐岩沉积（灰岩、白云岩、泥灰岩、泥岩等）（Garzanti，1999；Kiessling *et al.*，2003）。随着三叠纪新特提斯洋板块向北俯冲至欧亚板块下方，新特提斯洋的面积随着俯冲的进行逐渐缩小。晚白垩世至早古近纪期间，印度板块携带着大量的碳酸盐岩沉积与西藏拉萨地区的一系列地块发生复杂的碰撞。早期碳酸盐岩物质在被动大陆边缘的大陆架、大陆斜坡沉淀堆积。

晚白垩世-早古近纪期间，新特提斯洋的闭合和印度-欧亚板块的相互挤压作用在西藏南部经三江地区至印度支那甚至苏门答腊的数千千米区域形成了广泛的幕式弧岩浆作用（Zhang *et al.*，2019；Wang *et al.*，2022）。在西藏冈底斯，岩浆活动由三叠纪欧亚板块下新特提斯洋板块向北俯冲引发冈底斯弧岩浆活动在早白垩世（~120Ma）期间相对平静，随后岩浆活动重新开始活跃。广泛的构造和岩浆事件出现在中-晚白垩世期间（94~80Ma），可能对应了新特提斯洋脊的俯冲作用。随后是第二次岩浆平静期（78~72Ma），这可能是由于新特提斯大洋岩石圈的低角度平俯冲造成的（Kapp and DeCelles，2019）。紧随其后的是大量的峰期岩浆活动，可能与印度板块向北加速俯冲有关。峰期岩浆活动的峰值在~50Ma，并在~38Ma 终止。广泛的幕式弧岩浆活动在喜马拉雅地区形成了大范围的岩浆侵入体，其中西藏南部的冈底斯岩基是最大的岩体，延伸超过 1500km，面积约 20,000km^2（Ji *et al.*，2014）。

当被动大陆边缘转换为活动陆缘，剧烈的弧岩浆侵入到堆积在早期厚层碳酸盐岩中并发生接触变质作用，形成了大范围的矽卡岩地体（Xu *et al.*，2016；Huang *et al.*，2020 及其文献）。同时碳酸盐岩也卷入碰撞造山带中发生区域变质作用（Groppo *et al.*，2017；Rolfo *et al.*，2017）。Chu *et al.*（2019）基于方解石 + 石英 = 硅灰石 + CO_2 反应对白垩纪冈底斯岩浆弧接触变质作用的碳通量以及反应的动力学过程进行了数值模拟，在 1∶250000 的区域地质图上显示侵入体与碳酸盐岩围岩接触带的总长度约为 0.610^{3}km，占侵入体与所有地体总接触带长度的~20%（图 14）。假设 10%~40% 的冈底斯岩浆与碳酸盐岩发生接触变质作用，将计算得到的碳通量放大至整个冈底斯地区，可以得到白垩纪冈底斯岩浆弧接触变质作用的总碳通量高达 0.8Tmol/yr。但是，我们进一步的野外观察表明，并非所有的位于含碳酸盐地层中的接触变质带都发生了矽卡岩化（钙硅酸盐化）的脱碳反应（图 14）。与岩体直接接触的厚层的纯净大理岩晕圈并非罕见，这里钙硅酸盐组合只在其中穿切岩层的流体脉附近发育。因此，以上估计尚待若干代表性的接触变质带中对碳通量的估计来修正。同时，何者条件下碳酸盐岩层的接触变质可以形成大规模钙硅酸盐从而发生脱碳仍待解答。

6　问题与展望

接触变质过程中的脱碳作用，以及其潜在的对表生环境演化的可能影响，是岩石圈内地质过程与外部圈层相互作用的一个重要话题。该猜想是基于过去大尺度的时空关系（Lee *et al.*，2013；McKenzie *et al.*，2016；Burgess *et al.*，2017；Cao *et al.*，2017），和简化体系中的实验（Carter *et al.*，2016）或数值模拟研究得出来的（Aarnes *et al.*，2010；Chu *et al.*，2019；Ramos *et al.*，2020），但是基于野外的实际岩石组合研究（Nabelek *et al.*，2014；Groppo *et al.*，2017；Stewart and Ague，2018；Guo *et al.*，2021a）尚未能总结出全面系统的定量知识。目前变质脱碳认识的推进并非受限于大尺度的概念模型，所以基于具体岩石组合的研究的最终目的在于研究碳的通量（即总的脱碳量与过程持续时间的商值）以及接触变质过程中脱碳的模式（即在何者条件下发生明显脱碳，如形成钙硅酸盐或矽卡岩）。在变质碳酸盐岩中，总脱碳量基本取决于流体渗入量（Ague and Rye，1999；Groppo *et*

al., 2013; Chu *et al.*, 2019)和流体流动体制(Lackey and Valley, 2004; Ramos *et al.*, 2020; Guo *et al.*, 2021a),因此对变质流体及其余岩石相互作用的实地研究至关重要。以下,我们简单总结研究中存在的主要问题和可能的解决方案。

6.1 变质过程的流体

一般而言,变质碳酸盐岩的脱碳反应是流体渗入驱动的。在进变质过程中,流体主要来自于结晶中的岩浆,而在退变质过程中,渗入的流体来自于受热源驱动循环的地下水(天水),矽卡岩成矿作用大多发生在退变质时期(Einaudi *et al.*, 1981; Meinert, 1997)。天水流体的通量可以显著超出岩浆流体,并且导致主要的脱碳反应(D'Errico *et al.*, 2012; Ramos *et al.*, 2020)。不同来源的流体具有不同的 $\delta^{18}O$ 特征,因此可以通过变质矿物(D'Errico *et al.*, 2012; Gevedon *et al.*, 2021),或者变质晕圈的同位素环带(Lackey and Valley, 2004)来推测流体来源。特别地,石榴石一般在产生钙硅酸盐矿物的进变质过程中生长,石榴石的 $\delta^{18}O$ 环带可以反映流体来源的连续变化。石榴石的环带同时记录相平衡关系与绝对年龄(见章节6.3),所以具有潜力用来揭示变质蚀变的温度-流体-时间历史的潜力。

只有当流体有效地渗入反应物岩石,流体驱动的脱碳反应进度才和流体通量直接正相关;如果渗入流体形成管道流,大部分流体并没有与围岩发生反应,所以用简单地模拟(Chu *et al.*, 2019)会高估碳通量。碳酸盐岩地层通常具有很低的孔隙度(或渗透率),所以流体沿着岩石薄弱处逸失是常见现象,显著脱碳只在脉体代表的流体通道附近发生。这时流体的渗入并非是来自压力梯度导致的平流,而是来自于垂直流动方向的扩散与弥散。外来流体的流动方式因地而异,不能简单假设为均匀的孔隙介质中的流动来估计碳通量。所以,细致的野外和岩相学观察在未来的研究中是必要的。

6.2 含盐流体-岩石的相互作用

过去的研究通常将渗入的流体简化为 H_2O-CO_2 二元流体,并且认为 CO_2 的浓度很低(Nabelek *et al.*, 1984; Jamtveit *et al.*, 1992; Heinrich *et al.*, 1995; Ferry *et al.*, 1998)。但是实际的地质过程显然不是这样。一方面,渗入流体必然携带 Si、Al、Fe 等元素,与以 Ca、Mg 为主的碳酸盐反应生成含石榴石辉石等硅酸盐矿物的钙硅酸盐组合;另一方面,高盐度的流体包裹体和其中卤化物晶体表明,这些流体中至少一些具有高盐度,甚至饱和盐分(如 NaCl)(Heinrich, 1993; Jamtveit and Andersen, 1993; Heinrich *et al.*, 2004)。流体中的盐度影响 H_2O 和 CO_2 的活度。对系统 H_2O-CO_2-NaCl 等压 *T*-*X* 相图的脱碳平衡分析表明,矿物脱碳反应过程中温度和流体的 X_{CO_2} 很大程度上取决于关于流体的盐度(Skippen and Trommsdorf, 1986; Heinrich *et al.*, 2004),而流体的盐度主要受岩浆结晶压力和结晶分异程度影响。Heinrich *et al.* (2004)对 CaO-MgO-SiO_2-CO_2-H_2O-NaCl 体系的相平衡分析表明,因为 H_2O-CO_2-NaCl 流体的不混溶,流体中盐度的小幅上升可以导致接近完全的脱碳反应,并对温度压力高度敏感。在钙硅酸盐的低压接触变质带中内部较热的部分,流体分离不可避免地发生。不混溶的流体将单独移动,其流动过程中与围岩发生反应,形成具有不同的稳定同位素模式的脉体。Ferry and Gottschalk (2009)进一步指出,如果忽略流体盐度,基于氧同位素剖面的流体流量估计可能存在若干倍的偏差。

但是,因为缺少热力学模型,钙硅酸盐的相平衡模拟仍然很少考虑盐度。Deep Earth Water (DEW; Sverjensky *et al.*, 2014)模型包括了常见的电解质溶液溶质,且被应用在地幔的交代反应(Huang and Sverjensky, 2019)和俯冲带流体性质与交代反应(Galvez *et al.*, 2015, 2016; Debret and Sverjensky, 2017; Li *et al.*, 2020)的模拟中,结合 DEW 模型的矿物组合热力学模拟将是通过矿物组合研究接触变质交代脱碳的必由之路。

6.3 流体-岩石相互作用的时间尺度

变质作用脱碳的通量直接与时间尺度相关。在石榴石中 U 含量足够高的前提下,原位 U-Pb 定年法对矽卡岩中的钙铝-钙铁榴石进行测年,可以提供矽卡岩形成的绝对年龄,并揭示与岩体侵入相关的多次热液活动的时间(Deng *et al.*, 2017; Seman *et al.*, 2017; Gevedon *et al.*, 2018)。在理想情况下,石榴石的 U-Pb 定年分辨率可以达到1Myr。此外,钙硅酸盐组合中的副矿物定年(如:辉钼矿,Stein *et al.*, 2003;黝帘石,Deng *et al.*, 2014;榍石,Rapa *et al.*, 2017;斜锆石,Guo *et al.*, 2021a;)结合矿物组合的分析也可以给出各期次变质交代的绝对年龄。但是,与计算碳通量相关的单次流体活动的持续时间(比如千年到十万年)可能远远小于岩浆热事件的时间,不能被同位素定年手段识别。在露头尺度上,流体渗入的持续时间及流体通量可以通过矿物组合(Skelton, 2011)、微量元素或者同位素(Cartwright and Valley, 1991; van Haren *et al.*, 1996; Bickle *et al.*, 1997)的剖面结合流体运动的模拟来估计。此外,矿物成分或者同位素环带的扩散模拟可以分辨很短的流体事件(Graham *et al.*, 1998; Clechenko and Valley, 2003)。如果矿物保留复杂环带,则有可能在矿物组合反映的流体成分或脱碳量与持续时间之间建立对应关系,从而计算碳通量。

6.4 俯冲带深部作用脱碳与上覆板片接触变质脱碳的相对贡献

岩浆弧相关地质作用的碳通量除了上覆地壳岩石接触变质的贡献,还包括交代地幔楔熔融产生的原始弧岩浆带来的深部碳,涉及含碳岩石的俯冲变质脱碳-地幔富碳-地幔熔融等一系列过程(Kelemen and Manning, 2015)。比如,Mason

et al.（2017）根据火山 CO_2 通量与 $\delta^{13}C$ 的相关关系（图 9b）强调上覆地壳碳酸盐岩混染的贡献。但是，以埃特纳为代表的南意大利火山岩的 Nb/Ta 比值反映受碳酸岩交代的深部地幔来源，而不仅仅是浅部的地壳混染（Bragagni *et al.*，2022）。全球火山气体平均 CO_2/S_T 比例（~2.5）也显示俯冲沉积物的来源，来自深部的碳可能占当今岩浆弧火山气体的重要比例（19% ~32%；Aiuppa *et al.*，2017；>50%，Aiuppa *et al.*，2019）。Guo *et al.*（2021b）根据西藏 65Ma 以来岩浆岩的年龄与地球化学特征，结合大陆碰撞的地球动力学演化，模拟岩浆与区域变质作用的碳通量变化，提出印度大陆的俯冲物质导致高原下地幔发生碳酸盐质交代作用。另一方面，在明显缺乏上覆地壳同化混染的岛弧，如安地列斯群岛和勘察加，火山岩的 $\delta^{26}Mg$ 并没有显示俯冲沉积物的特征（Teng *et al.*，2016；Hu *et al.*，2020）。在岩浆弧地体中，上覆地壳的接触变质脱碳作用与俯冲板片的区域变质脱碳，岩浆在地壳运移过程中的混染与地幔楔熔融过程中的碳酸盐质交代，显然对最终由岩石圈至大气圈的碳通量均有贡献。其相对重要性可能随具体构造环境而变化，且需要应用地球化学手段探索厘清。

致谢 感谢郭顺和王佳敏博士的审稿意见和建设性讨论。

References

Aarnes I, Svensen H, Connolly JAD and Podladchikov YY. 2010. How contact metamorphism can trigger global climate changes: Modeling gas generation around igneous sills in sedimentary basins. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74(24): 7179 – 7195

Aarnes I, Fristad K, Planke S and Svensen H. 2011. The impact of host-rock composition on devolatilization of sedimentary rocks during contact metamorphism around mafic sheet intrusions. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 12(10): Q10019

Ague JJ and Rye DM. 1999. Simple models of CO_2 release from metacarbonates with implications for interpretation of directions and magnitudes of fluid flow in the deep crust. Journal of Petrology, 40(9): 1443 – 1462

Ague JJ. 2000. Release of CO_2 from carbonate rocks during regional metamorphism of lithologically heterogeneous crust. Geology, 28(12): 1123 – 1126

Ague JJ. 2002. Gradients in fluid composition across metacarbonate layers of the Wepawaug Schist, Connecticut, USA. Contributions to Mineralogy and Petrology, 143(1): 38 – 55

Aiuppa A, Fischer TP, Plank T, Robidoux P and Di Napoli R. 2017. Along-arc, inter-arc and arc-to-arc variations in volcanic gas CO_2/S_T ratios reveal dual source of carbon in arc volcanism. Earth-Science Reviews, 168: 24 – 47

Aiuppa A, Fischer TP, Plank T and Bani P. 2019. CO_2 flux emissions from the Earth's most actively degassing volcanoes, 2005 – 2015. Scientific Reports, 9(1): 5442

Allard P, Carbonnelle J, Dajlevic D, Le Bronec J, Morel P, Robe MC, Maurenas JM, Faivre-Pierret R, Martin D, Sabroux JC and Zettwoog P. 1991. Eruptive and diffuse emissions of CO_2 from Mount Etna. Nature, 351(6325): 387 – 391

Berner RA. 1991. A model for atmospheric CO_2 over phanerozoic time. American Journal of Science, 291(4): 339 – 376

Berner RA and Kothavala Z. 2001. GEOCARB III: A revised model of atmospheric CO_2 over Phanerozoic time. American Journal of Science, 301(2): 182 – 204

Berner RA. 2004. The Phanerozoic Carbon Cycle: CO_2 and O_2. Oxford: Oxford University Press

Bickle MJ, Chapman HJ, Ferry JM, Rumble III D and Fallick AE. 1997. Fluid flow and diffusion in the Waterville Limestone, South-Central Maine: Constraints from strontium, oxygen and carbon isotope profiles. Journal of Petrology, 38(11): 1489 – 1512

Bowen NL. 1940. Progressive metamorphism of siliceous limestone and dolomite. The Journal of Geology, 48(3): 225 – 274

Bragagni A, Mastroianni F, Münker C, Conticelli S and Avanzinelli R. 2022. A carbon-rich lithospheric mantle as a source for the large CO_2 emissions of Etna volcano (Italy). Geology, 50(4): 486 – 490

Burgess SD, Muirhead JD and Bowring SA. 2017. Initial pulse of Siberian Traps sills as the trigger of the end-Permian mass extinction. Nature Communications, 8(1): 164

Caldeira K and Rampino MR. 1993. Aftermath of the end-Cretaceous mass extinction: Possible biogeochemical stabilization of the carbon cycle and climate. Paleoceanography and Paleoclimatology, 8(4): 515 – 525

Cao WR, Lee CTA and Lackey JS. 2017. Episodic nature of continental arc activity since 750Ma: A global compilation. Earth and Planetary Science Letters, 461: 85 – 95

Carn SA, Fioletov VE, McLinden CA, Li C and Krotkov NA. 2017. A decade of global volcanic SO_2 emissions measured from space. Scientific Reports, 7(1): 44095

Carter LB and Dasgupta R. 2016. Effect of melt composition on crustal carbonate assimilation: Implications for the transition from calcite consumption to skarnification and associated CO_2 degassing. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 17(10): 3893 – 3916

Cartwright I and Valley JW. 1991. Steep oxygen-isotope gradients at marble-metagranite contacts in the Northwest Adirondack Mountains, New York, USA: Products of fluid-hosted diffusion. Earth and Planetary Science Letters, 107(1): 148 – 163

Chu X and Ague JJ. 2013. Phase equilibria for graphitic metapelite including solution of CO_2 in melt and cordierite: Implications for dehydration, partial melting and graphite precipitation. Journal of Metamorphic Geology, 31(8): 843 – 862

Chu X, Lee CTA, Dasgupta R and Cao WR. 2019. The contribution to exogenic CO_2 by contact metamorphism at continental arcs: A coupled model of fluid flux and metamorphic decarbonation. American Journal of Science, 319(8): 631 – 657

Clechenko CC and Valley JW. 2003. Oscillatory zoning in garnet from the Willsboro wollastonite skarn, Adirondack Mts, New York: A record of shallow hydrothermal processes preserved in a granulite facies terrane. Journal of Metamorphic Geology, 21(8): 771 – 784

Connolly JAD and Trommsdorff V. 1991. Petrogenetic grids for metacarbonate rocks: Pressure-temperature phase-diagram projection for mixed-volatile systems. Contributions to Mineralogy and Petrology, 108(1 – 2): 93 – 105

Connolly JAD and Cesare B. 1993. C-O-H-S fluid composition and oxygen fugacity in graphitic metapelites. Journal of Metamorphic Geology, 11(3): 379 – 388

Connolly JAD. 1995. Phase diagram methods for graphitic rocks and application to the system C-O-H-FeO-TiO_2-SiO_2. Contributions to Mineralogy and Petrology, 119(1): 94 – 116

D'Errico ME, Lackey JS, Surpless BE, Loewy SL, Wooden JL, Barnes JD, Strickland A and Valley JW 2012. A detailed record of shallow hydrothermal fluid flow in the Sierra Nevada magmatic arc from low-$\delta^{18}O$ skarn garnets. Geology 40(8): 763 – 766

Dasgupta R and Hirschmann MM. 2010. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. Earth and Planetary Science Letters, 298(1 – 2): 1 – 13

Dasgupta R. 2013. Ingassing, storage, and outgassing of terrestrial carbon through geologic time. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 75(1): 183 – 229

Debret B and Sverjensky DA. 2017. Highly oxidising fluids generated during serpentinite breakdown in subduction zones. Scientific Reports, 7(1): 10351

Deng XD, Li JW and Wen G. 2014. Dating iron skarn mineralization using hydrothermal allanite-(La) U-Th-Pb isotopes by laser ablation ICP-MS. Chemical Geology, 382: 95 – 110

Deng XD, Li JW, Luo T and Wang HQ. 2017. Dating magmatic and hydrothermal processes using andradite-rich garnet U-Pb geochronometry. Contributions to Mineralogy and Petrology, 172 (9): 71

Einaudi MT, Meinert LD and Newberry RJ. 1981. Skarn deposits. In: Skinner BJ (ed.). Economic Geology 75th Anniversary Volume. Littleton: Economic Geology Publishing Co, 317 – 391

Evans KA and Bickle MJ. 1999. Determination of time-integrated metamorphic fluid fluxes from the reaction progress of multivariant assemblages. Contributions to Mineralogy and Petrology, 134 (2 – 3): 277 – 293

Ferry JM. 1976. Metamorphism of calcareous sediments in the Waterville-Vassalboro area, South-central Maine: Mineral reactions and graphical analysis. American Journal of Science, 276 (7): 841 – 882

Ferry JM. 1978. Fluid interaction between granite and sediment during metamorphism, South-central Maine. American Journal of Science, 278 (8): 1025 – 1056

Ferry JM. 1991. Dehydration and decarbonation reactions as a record of fluid infiltration. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 26 (1): 351 – 393

Ferry JM, Sorensen SS and Rumble III D. 1998. Structurally controlled fluid flow during contact metamorphism in the Ritter Range pendant, California, USA. Contributions to Mineralogy and Petrology, 130 (3 – 4): 358 – 378

Ferry JM, Wing BA and Rumble III D. 2001. Formation of wollastonite by chemically reactive fluid flow during contact metamorphism, Mt. Morrison pendant, Sierra Nevada, California, USA. Journal of Petrology, 42 (9): 1705 – 1728

Ferry JM. 2007. The role of volatile transport by diffusion and dispersion in driving biotite-forming reactions during regional metamorphism of the Gile Mountain Formation, Vermont. American Mineralogist, 92 (8 – 9): 1288 – 1302

Ferry JM and Gottschalk M. 2009. The effect of fluid salinity on infiltration-driven contact metamorphism of carbonate rocks. Contributions to Mineralogy and Petrology, 158 (5): 619 – 636

Ferry JM. 2016. Fluids in the crust during regional metamorphism: Forty years in the Waterville limestone. American Mineralogist, 101 (3): 500 – 517

Fulignati P, Marianelli P, Santacroce R and Sbrana A. 2000. The skarn shell of the 1944 Vesuvius magma chamber. Genesis and *P-T-X* conditions from melt and fluid inclusion data. European Journal of Mineralogy, 12 (5): 1025 – 1039

Galvez ME, Manning CE, Connolly JAD and Rumble D. 2015. The solubility of rocks in metamorphic fluids: A model for rock-dominated conditions to upper mantle pressure and temperature. Earth and Planetary Science Letters, 430: 486 – 498

Galvez ME, Connolly JAD and Manning CE. 2016. Implications for metal and volatile cycles from the pH of subduction zone fluids. Nature, 539 (7629): 420 – 424

Ganino C and Arndt NT. 2009. Climate changes caused by degassing of sediments during the emplacement of large igneous provinces. Geology, 37 (4): 323 – 326

Garzanti E. 1999. Stratigraphy and sedimentary history of the Nepal Tethys Himalaya passive margin. Journal of Asian Earth Sciences, 17 (5 – 6): 805 – 827

Gevedon M, Seman S, Barnes JD, Lackey JS and Stockli DF. 2018. Unraveling histories of hydrothermal systems via U-Pb laser ablation dating of skarn garnet. Earth and Planetary Science Letters, 498: 237 – 246

Gevedon M, Lackey JS and Barnes JD. 2021. Skarn fluid sources as indicators of timing of Cordilleran arc emergence and paleogeography in the southwestern United States. Geology, 49 (11): 1317 – 1321

Goldschmidt VM. 1912. Die Gesetze der Gesteinsmetamorphose mit Beispielen aus der Geologie des südlichen Norwegens (the laws of rock metamorphism with examples from the geology of southern Norway). Norsk Videnskapsselskaps Skrifter I. Matematisk-Naturvidenskapelig Klasse, 22: 1 – 16

Graham CM, Valley JW, Eiler JM and Wada H. 1998. Timescales and mechanisms of fluid infiltration in a marble: An ion microprobe study. Contributions to Mineralogy and Petrology, 132 (4): 371 – 389

Greenwood HJ. 1975. Buffering of pore fluids by metamorphic reactions. American Journal of Science, 275 (5): 573 – 593

Groppo C, Rolfo F, Castelli D and Connolly JAD. 2013. Metamorphic CO_2 production from calc-silicate rocks via garnet-forming reactions in the CFAS-H_2O-CO_2 system. Contributions to Mineralogy and Petrology, 166 (6): 1655 – 1675

Groppo C, Rolfo F, Castelli D and Mosca P. 2017. Metamorphic CO_2 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

Guo S, Chu X, Hermann J, Chen Y, Li QL, Wu FY, Liu CZ and Sein K. 2021a. Multiple episodes of fluid infiltration along a single metasomatic channel in metacarbonates (Mogok metamorphic belt, Myanmar) and implications for CO_2 release in orogenic belts. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 126 (1): e2020JB020988

Guo ZF, Wilson M, Dingwell DB and Liu JQ. 2021b. India-Asia collision as a driver of atmospheric CO_2 in the Cenozoic. Nature Communications, 12 (1): 3891

Hallam A. 1985. A review of Mesozoic climates. Journal of the Geological Society, 142 (3): 433 – 445

Harker RI and Tuttle OF. 1956. Experimental data on the curve for the reaction: Calcite + quartz wollastonite + carbon dioxide. American Journal of Science, 254 (4): 239 – 256

Hayes JM and Waldbauer JR. 2006. The carbon cycle and associated redox processes through time. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 361 (1470): 931 – 950

Heinrich W. 1993. Fluid infiltration through metachert layers at the contact aureole of the Bufa del Diente intrusion, northeast Mexico: Implications for wollastonite formation and fluid immiscibility. American Mineralogist, 78 (7 – 8): 804 – 818

Heinrich W, Hoffbauer R and Hubberten HW. 1995. Contrasting fluid flow patterns at the Bufa del Diente contact metamorphic aureole, Northeast Mexico: Evidence from stable isotopes. Contributions to Mineralogy and Petrology, 119 (4): 362 – 376

Heinrich W, Churakov SS and Gottschalk M. 2004. Mineral-fluid equilibria in the system CaO-MgO-SiO_2-H_2O-CO_2-NaCl and the record of reactive fluid flow in contact metamorphic aureoles. Contributions to Mineralogy and Petrology, 148 (2): 131 – 149

Hewitt DA. 1973. The metamorphism of micaceous limestones from south-central Connecticut. American Journal of Science, 273A: 444 – 469

Hu Y, Teng FZ and Ionov DA. 2020. Magnesium isotopic composition of metasomatized upper sub-arc mantle and its implications to Mg cycling in subduction zones. Geochimica et Cosmochimica Acta, 278: 219 – 234

Huang F and Sverjensky DA. 2019. Extended Deep Earth Water Model for predicting major element mantle metasomatism. Geochimica et Cosmochimica Acta, 254: 192 – 230

Huang WT, Liang HY, Zhang J, Chen XL, Shuping L, Zou YQ, Ren L, Wu J and Zhang LP. 2020. Formation of the Cretaceous skarn Cu-Au deposits of the southern Gangdese belt, Tibet: Case studies of the Kelu and Sangbujiala deposits. Ore Geology Reviews, 122: 103481

Iacono-Marziano G, Gaillard F, Scaillet B, Pichavant M and Chiodini G. 2009. Role of non-mantle CO_2 in the dynamics of volcano degassing: The Mount Vesuvius example. Geology, 37 (4): 319 – 322

Jamtveit B, Bucher-Nurminen KURT and Stijfhoorn DE. 1992. Contact metamorphism of layered shale-carbonate sequences in the Oslo Rift: I. Buffering, infiltration, and the mechanisms of mass transport. Journal of Petrology, 33 (2): 377 – 422

Jamtveit B and Andersen T. 1993. Contact metamorphism of layered

shale-carbonate sequences in the Oslo Rift: III. The nature of skarn-forming fluids. Economic Geology, 88(7): 1830 – 1849

Jenkyns HC, Forster A, Schouten S and Damsté JSS. 2004. High temperatures in the Late Cretaceous Arctic Ocean. Nature, 432 (7019): 888 – 892

Ji WQ, Wu FY, Chung SL and Liu CZ. 2014. The Gangdese magmatic constraints on a latest Cretaceous lithospheric delamination of the Lhasa terrane, southern Tibet. Lithos, 210 – 211: 168 – 180

Johnston FKB, Turchyn AV and Edmonds M. 2011. Decarbonation efficiency in subduction zones: Implications for warm Cretaceous climates. Earth and Planetary Science Letters, 303(1 – 2): 143 – 152

Kapp P and DeCelles PG. 2019. Mesozoic-Cenozoic geological evolution of the Himalayan-Tibetan orogen and working tectonic hypotheses. American Journal of Science, 319(3): 159 – 254

Kelemen PB and Manning CE. 2015. Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 112(30): E3997-E4006

Kerrick DM. 1977. The genesis of zoned skarns in the Sierra Nevada, California. Journal of Petrology, 18(1): 144 – 181

Kerrick DM and Caldeira K. 1993. Paleoatmospheric consequences of CO_2 released during Early Cenozoic regional metamorphism in the Tethyan orogen. Chemical Geology, 108(1 – 4): 201 – 230

Kerrick DM. 2001. Present and past nonanthropogenic CO_2 degassing from the solid Earth. Reviews of Geophysics, 39(4): 565 – 585

Kidder DL and Worsley TR. 2010. Phanerozoic Large Igneous Provinces (LIPs), HEATT (Haline Euxinic Acidic Thermal Transgression) episodes, and mass extinctions. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 295(1 – 2): 162 – 191

Kiessling W, Flügel E and Golonka J. 2003. Patterns of Phanerozoic carbonate platform sedimentation. Lethaia, 36(3): 195 – 225

Kump LR, Brantley SL and Arthur MA. 2000. Chemical weathering, atmospheric CO_2, and climate. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 28: 611 – 667

Lackey JS and Valley JW. 2004. Complex patterns of fluid flow during wollastonite formation in calcareous sandstones at Laurel Mountain, Mt. Morrison Pendant, California. GSA Bulletin, 116(1 – 2): 76 – 93

Lackey JS, Valley JW, Chen JH and Stockli DF. 2008. Dynamic magma systems, crustal recycling, and alteration in the central Sierra Nevada Batholith: The oxygen isotope record. Journal of Petrology, 49(7): 1397 – 1426

Le Voyer M, Hauri EH, Cottrell E, Kelley KA, Salters VJM, Langmuir CH, Hilton DR, Barry PH and Füri E. 2019. Carbon fluxes and primary magma CO_2 contents along the global mid-ocean ridge system. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 20(3): 1387 – 1424

Lee CTA, Shen B, Slotnick BS, Liao K, Dickens GR, Yokoyama Y, Lenardic A, Dasgupta R, Jellinek M, Lackey JS, Schneider T and Tice MM. 2013. Continental arc-island arc fluctuations, growth of crustal carbonates, and long-term climate change. Geosphere, 9 (1): 21 – 36

Lee CTA and Lackey JS. 2015. Global continental arc flare-ups and their relation to long-term greenhouse conditions. Elements, 11(2): 125 – 130

Li JL, Schwarzenbach EM, John T, Ague JJ, Huang F, Gao J, Klemd R, Whitehouse MJ and Wang XS. 2020. Uncovering and quantifying the subduction zone sulfur cycle from the slab perspective. Nature Communications, 11(1): 514

Marty B and Tolstikhin IN. 1998. CO_2 fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes. Chemical Geology, 145(3 – 4): 233 – 248

Mason E, Edmonds M and Turchyn AV. 2017. Remobilization of crustal carbon may dominate volcanic arc emissions. Science, 357(6348): 290 – 294

McKenzie NR, Horton BK, Loomis SE, Stockli DF, Planavsky NJ and Lee CTA. 2016. Continental arc volcanism as the principal driver of icehouse-greenhouse variability. Science, 352(6284): 444 – 447

Meinert LD. 1997. Application of skarn deposit zonation models to mineral exploration. Exploration and Mining Geology, 6(2): 185 – 208

Nabelek PI, Labotka TC, O'neil JR and Papike JJ. 1984. Contrasting fluid/rock interaction between the Notch Peak granitic intrusion and argillites and limestones in western Utah: Evidence from stable isotopes and phase assemblages. Contributions to Mineralogy and Petrology, 86(1): 25 – 34

Nabelek PI, Bédard JH and Rainbird RH. 2014. Numerical constraints on degassing of metamorphic CO_2 during the Neoproterozoic Franklin large igneous event, Arctic Canada. GSA Bulletin, 126(5 – 6): 759 – 772

Pagani M, Zachos JC, Freeman KH, Tipple B and Bohaty S. 2005. Marked decline in atmospheric carbon dioxide concentrations during the Paleogene. Science, 309(5734): 600 – 603

Pang KN, Arndt N, Svensen H, Planke S, Polozov A, Polteau S, Iizuka Y and Chung SL. 2013. A petrologic, geochemical and Sr-Nd isotopic study on contact metamorphism and degassing of Devonian evaporites in the Norilsk aureoles, Siberia. Contributions to Mineralogy and Petrology, 165(4): 683 – 704

Paterson SR and Ducea MN. 2015. Arc magmatic tempos: Gathering the evidence. Elements, 11(2): 91 – 98

Pearson PN and Palmer MR. 2000. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years. Nature, 406(6797): 695 – 699

Penniston-Dorland SC and Ferry JM. 2006. Development of spatial variations in reaction progress during regional metamorphism of micaceous carbonate rocks, northern New England. American Journal of Science, 306(7): 475 – 524

Philpotts AR and Ague JJ. 2009. Principles of Igneous and Metamorphic Petrology. 2nd Edition. Cambridge: Cambridge University Press

Plank T and Manning CE. 2019. Subducting carbon. Nature, 574 (7778): 343 – 352

Ramos E, Lackey JS, Barnes JD and Fulton AA. 2020. Remnants and rates of metamorphic decarbonation in continental arcs. GSA Today, 30(5): 4 – 10

Rapa G, Groppo C, Rolfo F, Petrelli M, Mosca P and Perugini D. 2017. Titanite-bearing calc-silicate rocks constrain timing, duration and magnitude of metamorphic CO_2 degassing in the Himalayan belt. Lithos, 292 – 293: 364 – 378

Raymo ME. 1994. The initiation of Northern Hemisphere glaciation. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 22: 353 – 383

Richter FM, Rowley DB and DePaolo DJ. 1992. Sr isotope evolution of seawater: The role of tectonics. Earth and Planetary Science Letters, 109(1 – 2): 11 – 23

Rolfo F, Groppo C and Mosca P. 2017. Metamorphic CO_2 production in calc-silicate rocks from the eastern Himalaya. Italian Journal of Geosciences, 136(1): 28 – 38

Royer DL, Berner RA, Montañez IP, Tabor NJ and Beerling DJ. 2004. CO_2 as a primary driver of Phanerozoic climate. GSA Today, 14 (3): 4 – 10

Rumble III D, Ferry JM, Hoering TC and Boucot AJ. 1982. Fluid flow during metamorphism at the Beaver Brook fossil locality, New Hampshire. American Journal of Science, 282(6): 886 – 919

Ryan-Davis J, Lackey JS, Gevedon M, Barnes JD, Lee CTA, Kitajima K and Valley JW. 2019. Andradite skarn garnet records of exceptionally low $\delta^{18}O$ values within an Early Cretaceous hydrothermal system, Sierra Nevada, CA. Contributions to Mineralogy and Petrology, 174(8): 68

Sano Y and Williams SN. 1996. Fluxes of mantle and subducted carbon along convergent plate boundaries. Geophysical Research Letters, 23 (20): 2749 – 2752

Seman S, Stockli DF and McLean NM. 2017. U-Pb geochronology of grossular-andradite garnet. Chemical Geology, 460: 106 – 116

Shen B, Wimpenny J, Lee CTA, Tollstrup D and Yin QZ. 2013. Magnesium isotope systematics of endoskarns: Implications for wallrock reaction in magma chambers. Chemical Geology, 356: 209 – 214

Skelton A. 2011. Flux rates for water and carbon during greenschist facies metamorphism. Geology, 39(1): 43 – 46

Skippen G and Trommsdorff V. 1986. The influence of NaCl and KCl on phase relations in metamorphosed carbonate rocks. American Journal of Science, 286(2): 81 – 104

Stein H, Scherstén A, Hannah J and Markey R. 2003. Subgrain-scale decoupling of Re and ^{187}Os and assessment of laser ablation ICP-MS spot dating in molybdenite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(19): 3673 – 3686

Stevens CH and Greene DC. 1999. Stratigraphy, depositional history, and tectonic evolution of Paleozoic continental-margin rocks in roof pendants of the eastern Sierra Nevada, California. GSA Bulletin, 111(6): 919 – 933

Stewart EM and Ague JJ. 2018. Infiltration-driven metamorphism, New England, USA: Regional CO_2 fluxes and implications for Devonian climate and extinctions. Earth and Planetary Science Letters, 489: 123 – 134

Svensen H, Planke S, Malthe-Sørenssen A, Jamtveit B, Myklebust R, Eidem TR and Rey SS. 2004. Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming. Nature, 429(6991): 542 – 545

Svensen H and Jamtveit B. 2010. Metamorphic fluids and global environmental changes. Elements, 6(3): 179 – 182

Sverjensky DA, Harrison B and Azzolini D. 2014. Water in the deep Earth: The dielectric constant and the solubilities of quartz and corundum to 60kb and 1200℃. Geochimica et Cosmochimica Acta, 129: 125 – 145

Teng FZ, Hu Y and Chauvel C. 2016. Magnesium isotope geochemistry in arc volcanism. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 113(26): 7082 – 7087

Torgersen T. 1989. Terrestrial helium degassing fluxes and the atmospheric helium budget: Implications with respect to the degassing processes of continental crust. Chemical Geology: Isotope Geoscience Section, 79(1): 1 – 14

Tracy RJ, Rye DM, Hewitt DA and Schiffries CM. 1983. Petrologic and stable-isotopic studies of fluid-rock interactions, south-central Connecticut: I. The role of infiltration in producing reaction assemblages in impure marbles. American Journal of Science, 283-A: 589 – 616

Turgeon SC and Creaser RA. 2008. Cretaceous oceanic anoxic event 2 triggered by a massive magmatic episode. Nature, 454(7202): 323 – 326

van Haren JLM, Ague JJ and Rye DM. 1996. Oxygen isotope record of fluid infiltration and mass transfer during regional metamorphism of pelitic schist, Connecticut, USA. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(18): 3487 – 3504

Wan B, Wu FY, Chen L, Zhao L, Liang XF, Xiao WJ and Zhu RX. 2019. Cyclical one-way continental rupture-drift in the Tethyan evolution: Subduction-driven plate tectonics. Science China (Earth Sciences), 62(12): 2005 – 2016

Wang D, Liu FL, Palin R, Wang JM, Wolf M, Ji L and Wang F. 2022. A newly discovered Late Cretaceous metamorphic belt along the active continental margin of the Neo-Tethys ocean. GSA Bulletin, 134(1 – 2): 223 – 240

Werner C, Fischer TP, Aiuppa A, Edmonds M, Cardellini C, Carn S, Chiodini G, Cottrell E, Burton M, Shinohara H and Allard P. 2019. Carbon dioxide emissions from subaerial volcanic regions. In: Orcutt BN, Daniel I and Dasgupta R (eds.). Deep Carbon Past to Present. Cambridge: Cambridge University Press

Wilkinson BH and Walker JCG. 1989. Phanerozoic cycling of sedimentary carbonate. American Journal of Science, 289(4): 525 – 548

Wilson PA and Norris RD. 2001. Warm tropical ocean surface and global anoxia during the Mid-Cretaceous period. Nature, 412(6845): 425 – 429

Wu FY, Wan B, Zhao L, Xiao WJ and Zhu RX. 2020. Tethyan geodynamics. Acta Petrologica Sinica, 36(6): 1627 – 1674 (in Chinese with English abstract)

Xu J, Ciobanu CL, Cook NJ, Zheng YY, Sun X and Wade BP. 2016. Skarn formation and trace elements in garnet and associated minerals from Zhibula copper deposit, Gangdese Belt, southern Tibet. Lithos, 262: 213 – 231

Zachos JC, Dickens GR and Zeebe RE. 2008. An Early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. Nature, 451(7176): 279 – 283

Zhang XR, Chung SL, Lai YM, Ghani AA, Murtadha S, Lee HY and Hsu CC. 2019. A 6000-km-long Neo-Tethyan arc system with coherent magmatic flare-ups and lulls in South Asia. Geology, 47(6): 573 – 576

Zhu RX, Zhao P and Zhao L. 2022. Tectonic evolution and geodynamics of the Neo-Tethys Ocean. Science China (Earth Sciences), 65(1): 1 – 24

Zuza AV and Yin A. 2017. Balkatach hypothesis: A new model for the evolution of the Pacific, Tethyan, and Paleo-Asian oceanic domains. Geosphere, 13(5): 1664 – 1712

附中文参考文献

吴福元, 万博, 赵亮, 肖文交, 朱日祥. 2020. 特提斯地球动力学. 岩石学报, 36(6): 1627 – 1674