

火山区 CO₂ 气体释放研究进展

赵文斌^{1 2 3} 郭正府^{1 2 3*} 孙玉涛⁴ 张茂亮^{1 2} 张丽红^{1 2} 雷鸣^{1 2 3} 马琳^{1 2 3}

1. 中国科学院 地质与地球物理研究所 新生代地质与环境重点实验室 北京 100029; 2. 中国科学院 地球科学
研究院 北京 100029; 3. 中国科学院大学 北京 100049; 4. 河北地质大学 资源学院 石家庄 050031

摘 要: 不同构造域的火山释放 CO₂ 气体的方式、机制和规模具有明显的差异。在全球变暖的大背景下, 定量化研究不同类型火山区 CO₂ 气体的释放通量、模拟及计算火山气体的来源演化 对于估算地质源温室气体释放对大气圈温室气体增加的贡献, 以及理解地球的深部碳循环过程具有重要意义。近年来, 全球火山区 CO₂ 气体释放研究取得了显著进展, 尤其在定量研究火山区 CO₂ 气体释放通量的方法、气体源区与地球动力学背景的判定以及不同构造背景的火山区 CO₂ 气体释放特征等领域取得了重大成果。本文综述了不同构造域火山区 CO₂ 气体释放研究的最新成果, 详细介绍了我国新生代典型火山地热区的 CO₂ 气体释放研究进展。

关 键 词: 火山区; CO₂ 气体释放; 构造域; 深部碳循环; 火山监测

中图分类号: P593 文章编号: 1007-2802(2018) 04-0601-20 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2018.37.099

Advances of the Research on CO₂ Degassing from Volcanic Fields

ZHAO Wen-bin^{1 2 3} GUO Zheng-fu^{1 2 3*} SUN Yu-tao⁴ ZHANG Mao-liang^{1 2} ,
ZHANG Li-hong^{1 2} LEI Ming^{1 2 3} MA Lin^{1 2 3}

1. Key Laboratory of Cenozoic Geology and Environment Institute of Geology and Geophysics Chinese Academy of Sciences ,
Beijing 100029 China; 2. Institutions of Earth Science Chinese Academy of Sciences Beijing 100029 China; 3. University of
Chinese Academy of Sciences Beijing 100049 China; 4. College of Resources Hebei GEO University Shijiazhuang 050031 , China

Abstract: The types, mechanisms and scales of the CO₂ degassing from volcanoes in various tectonic domains are obviously different from domain to domain. Under the context of global warming, quantitative studies on CO₂ fluxes released from various types of volcanoes, simulation and calculation of the origin and evolution of volcanic gases are significantly critical both to estimate the contribution of the increase of greenhouse gases in atmosphere provided by the degassing of the geological source and to understand the deep carbon cycle in earth's interior. Significant progresses of researches on the release of CO₂ in the global volcanic fields have been made in many aspects in recent years, especially in the methods of quantitative studies on the flux of released CO₂ in volcanic fields, the origin and dynamic background judgement of the volcanic gases, and the characteristics of the released CO₂ from volcanoes in various tectonic regions. In this paper, the latest achievements of researches on the release of CO₂ from volcanic fields in various tectonic domains have been comprehensively summarized and advances of studies on the release of CO₂ from typical Cenozoic volcanic fields in China have been introduced in details.

Key words: volcanic fields; the release of CO₂; tectonic domains; deep carbon cycle; volcano monitoring

1 引言

固体地球内部(地壳、地幔和地核)是一个巨大

的碳库, 地壳与地幔含碳量约为 $10^{21} \sim 10^{23}$ mol, 是地球表层流体态碳的 $10^3 \sim 10^4$ 倍(Dasgupta and Hirschmann, 2010; Lee and Lackey, 2015), 而地球内部

收稿编号: 2018-137 2018-07-04 收到 2018-07-17 改回

基金项目: 中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDY-SSW-DQC030); 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB26000000); 国家自然科学基金项目(41572321, 41772355)

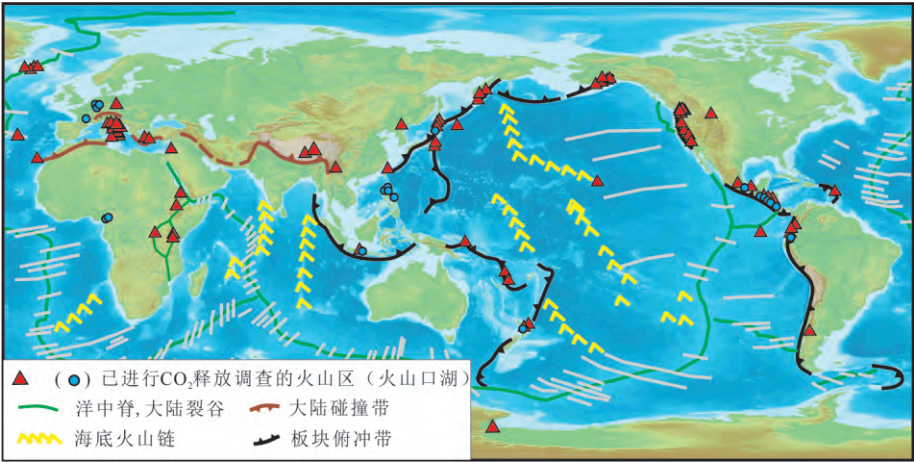
第一作者简介: 赵文斌(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 火山学. E-mail: zhaowenbin@mail.iggcas.ac.cn.

* 通讯作者简介: 郭正府(1963-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 火山学. E-mail: zfguo@mail.iggcas.ac.cn.

每年以 CO₂ 等形式向大气圈释放的碳通量可达 10⁹⁻¹⁰t(Dasgupta and Hirschmann ,2010; 郭正府等 , 2010) 。火山活动能够持续地向大气圈释放巨量的 CO₂ 气体 ,是地球深部碳向地表输送的有效途径 (Halmer *et al.* ,2002; 郭正府等 ,2010) 。研究表明 ,大规模的火山喷发作用能够贯穿地球的不同圈层 ,促进地球各圈层之间的物质交换 (Schmincke , 2004) ,并将大量含 CO₂ 的火山气体输送入大气圈 ,导致全球范围的气候和环境变化(Möner and Etiope , 2002; Keller *et al.* ,2005; White and Saunders ,2005; Kutterolf *et al.* ,2013; Bond and Grasby ,2017; Zhang *et al.* ,2018) 因而火山气体的碳释放已成为目前国际科

学界研究全球深部碳循环和自然来源温室气体释放通量的重要对象(Möner and Etiope 2002) 。

火山活动以其所处的构造位置不同 ,通常可分为板块俯冲带、大陆碰撞带、洋中脊、板内火山等类型(图 1) 。不同构造背景的火山具有不同的碳释放机制 ,其释放 CO₂ 气体的规模也存在很大的差别 (Lee and Lackey 2015) 。例如 ,岛弧和活动大陆边缘的中酸性火山喷发作用是大气圈释放 CO₂ 气体的主要地质途径 ,而占全球火山喷发总数 90% 以上的基性喷发贡献就相对较少 ,其中大陆边缘弧火山相比于岛弧火山释放碳的通量更大 (Lee and Lackey 2015) 。



图件修改自 Lee 等(2013)

图 1 全球火山区的 CO₂ 气体释放分布图

Fig.1 Distribution map of the CO₂ release from global volcanic fields

过去 10 年 ,随着“深部碳观测”(Deep Carbon Observatory ,DCO)、“地球深部碳脱气计划”(Deep Earth Carbon Degassing Project ,DECADE) 的开展以及测量设备与技术的不断发展和研究区域的逐步扩大 ,火山区 CO₂ 气体释放通量的监测数据不断增加(表 1; Burton *et al.* ,2013) ,展示出火山活动区 CO₂ 气体释放对于大气圈碳收支的重要贡献。因此 ,需关注全球火山区 CO₂ 气体释放通量的研究方法 ,及时总结不同构造域火山区 CO₂ 气体释放研究的成果 ,并对我国新生代典型火山地热区的 CO₂ 气体释放研究进行必要的回顾和展望。

2 火山区 CO₂ 气体释放通量研究方法

火山活动分为喷发期与间歇期(Sigurdsson , 2000; Schmincke 2004) ,尽管喷发期和间歇期火山均有大量 CO₂ 气体释放至大气圈 ,但气体释放的规

表 1 全球火山 CO₂ 气体释放通量
Table 1 The flux of the released CO₂ from volcanos in the world

CO ₂ 通量/(Mt/a)	文献
79	Gerlach (1991)
145	Varekamp 等(1992)
66	Allard (1992)
88	Marty 和 Le Cloarec (1992)
65	Williams 等 (1992)
136	Sano 和 Williams (1996)
242	Marty 和 Tolstikhin (1998)
99	Kerrick (2001)
300	Mörner 和 Etiope (2002)
264~308	Werner 和 Brantley (2003)
540	Burton 等 (2013)

模、形式、特征等均存在差异。喷发期一般指地下岩浆快速上升并喷出地表的过程 ,其在短时间内以火山喷发柱(尤其以中酸性火山喷发为主) 的形式向大气圈释放大量 CO₂ 气体; 间歇期没有岩浆溢出地表 ,但由于地下深部存在高温岩浆房(囊) 并不断

对围岩进行烘烤,而形成高温干热岩系统,进而导致火山区持续向大气圈释放 CO_2 气体。释放形式主要有喷气孔、温泉、土壤微渗漏等(郭正府等,2010,2015)。相对于喷发期,间歇期 CO_2 气体释放持续时间长,释放面积大且通量稳定,因而向大气圈输送的气体总量往往会更大(郭正府等,2010,2015)。

2.1 火山喷发期 CO_2 气体测量

喷发期火山气体直接来自于地球深部的岩浆体系,喷气速率高、通量大、气体氧化程度较低,往往具有较高的 CH_4/CO_2 值,其喷出地表后迅速与空气混合,使得直接定量化测量火山喷发柱释放的 CO_2 浓度具有很大的挑战性。因此,原位近端遥感技术已逐渐成为一种更为有效的方法,这种方法通过观测火山气体中 CO_2 与另一种气体的浓度比值开展研究。由于火山气体中 SO_2 气体更容易测量,所以常选用 CO_2/SO_2 值以及 SO_2 的释放通量计算火山气体中 CO_2 的通量(Oppenheimer *et al.*, 2011; D'Arcy *et al.*, 2018)。Aiuppa 等利用一种多气体多量程红外气体分析仪开展火山喷发时期的 CO_2/SO_2 值监测,该方法可以进行全自动、长时间无人操纵的实时监测(Shinohara, 2005; Aiuppa *et al.*, 2007)。此外,便携式质谱仪近年来也逐渐成为原位测量火山气体组成变化的重要手段之一,其优点在于可以同时观测到多种火山气体(如 CO_2 、 SO_2 、He 等)的组成及其变化趋势(Diaz *et al.*, 2010)。随着碳观测卫星技术(Orbiting Carbon Observatory, OCO)的发展和日益成熟,火山区(特别是活火山区) CO_2 气体释放通量的研究已从地面测量逐渐转向空中观测(Crisp *et al.*, 2004)。

火山活动向大气圈释放火山气体的总量可以采用岩石学方法进行模型估算(Schmincke, 2004; 郭正府等, 2010)。火山岩结晶晚期斑晶矿物原生包裹体中所含有的挥发分可以代表火山喷发前岩浆所含挥发分的化学组成,而与之共存基质玻璃中挥发分的含量代表了岩浆发生去气过程后残余的挥发分含量,二者含量之差可以代表火山活动喷发进入当时大气圈的气体含量(Schmincke, 2004; Guo *et al.*, 2007; Self *et al.*, 2008)。郭正府等(2010)通过上述岩石学方法,结合野外实地估算火山喷发物的体积,计算得到中国西昆仑阿什火山 1951 年喷发时向大气圈输送 CO_2 气体的总量达到 1.01 Mt。

2.2 火山间歇期 CO_2 气体测量

间歇期火山气体释放的剧烈程度较低,气体往往与围岩、地下水等介质发生氧化反应而具有较低

的 CH_4/CO_2 值。间歇期火山 CO_2 气体释放类型主要有喷气孔、温泉、土壤微渗漏等(郭正府等,2010,2015)。

2.2.1 喷气孔 间歇期火山气体通过喷气孔快速上升至地表的过程中只受到低程度的地壳混染,是研究原始岩浆脱气过程的理想样品之一。飞行器测量法在火山喷气孔气体释放通量研究中应用最广泛,利用安装在飞行器上的非分散 CO_2 分析仪测量喷气孔火山气体柱及其附近地区的 CO_2 浓度变化,由此获得单位面积内 CO_2 浓度,结合测量时的风速等影响因素估算喷气孔 CO_2 气体的释放通量。此外,可通过火山气体中不同组分之间的浓度比值估算 CO_2 的通量(Allard, 1992)。

2.2.2 温泉 火山区温泉释放的 CO_2 气体主要呈气态和溶解态。岩浆脱气、深部变质脱碳等过程产生的 CO_2 气体在上升至地表的过程中,部分溶解于地下水,成为溶解态,其余仍以气态的形式释放到大气中,二者在上升过程中随着温度压力及水化学条件的变化而发生赋存状态的转化。

水化学法最早由 Chiodini 等(2004)提出,主要用于测量和计算温泉水中溶解的 CO_2 气体总量,即溶解无机成因碳(Dissolved Inorganic Carbon),主要为 HCO_3^- 离子(Newell *et al.*, 2008)。值得注意的是,在计算中需要扣除在近地表环境下由碳酸盐矿物如方解石、白云石等溶解形成的 HCO_3^- 离子,才能保证计算结果的可靠性(郭正府等,2014)。

温泉直接释放的气态 CO_2 由气体化学法测定,主要仪器为数字皂膜流量计(张茂亮等,2011a),需结合温泉气中 CO_2 气体的含量及研究区温泉数量与流量计算,并假定温泉气体的释放通量为恒定值,详细测量步骤与计算过程参见郭正府等(2014)。

2.2.3 土壤微渗漏 间歇期火山在火山口及其附近区域,由于岩浆房不断对围岩烘烤,会形成干热岩系统,进而导致和促进土壤 CO_2 气体释放。火山区土壤微渗漏 CO_2 气体释放通量测量可以采用直接法和间接法两种方式。

当土壤中 CO_2 的运移方式以扩散为主,且在传播媒介参数已知的情况下,往往采取间接方式测量。间接法是基于土壤中 CO_2 浓度梯度的测定结果,通过模型计算估算火山区 CO_2 气体的释放规模。例如, Camarda 等(2006)采用该方法测定了意大利武尔卡诺火山区的 CO_2 释放通量,并发现抽气率越低其灵敏度也越低。协方差计算法(Eddy Co-

variance EC) 是一种监测火山区 CO₂ 气体释放的微小气象学方法。它是通过火山区地表风中垂直分量的波动和大气中气体浓度波动之间的协方差计算 CO₂ 气体释放通量, 是一种全自动、长时间尺度和区域集成的技术, 其观测范围大, 但容易受火山区地形与地貌的影响(Werner *et al.*, 2000; Anderson and Farrar, 2001; Werner and Brantley, 2003; Lewicki *et al.*, 2008)。

直接测量法分为静态法与动态法两种。早期火山区 CO₂ 气体的测量主要采取静态法, 它是将野外取样和实验室测试两个过程分离开, 而动态测量法则可同时开展气体取样、测试与计算, 避免了气体在运输和储存过程造成的误差(张丽红等, 2014), 如密闭气室法(Accumulation chamber method) 是当今国际上在火山地热区土壤微渗漏 CO₂ 释放调查研究中较为领先的动态测量方法(Chiodini *et al.*, 1998)。值得注意的是, 火山区 CO₂ 气体释放规模对这一方法的最终结果影响较大。例如, Carapezza 和 Granieri(2004) 发现, 此方法在高通量区域造成的不确定性(12%) 低于低通量区域(24%)。因此, 密闭气室法主要适用于地热活动较强烈、地面干燥且植被较少的地区, 在野外测量过程中需合理并尽可能多布置测量点, 使测量点能够等间距分布, 从而获得具有统计学意义的测量结果(Chiodini *et al.*, 1998)。张丽红等(2014) 在对中国西藏羊八井地热区 CO₂ 气体释放通量进行调查时, 根据断裂发育程度及野外踏勘结果, 结合释放级别分区原则(Werner *et al.*, 2008), 将研究区划分为两个亚区, 分别采用不同的测点布置密度, 获得了较理想的结果。

随着仪器和技术的不断发展, 火山区土壤微渗漏气体通量的野外测量已经可以与土壤气碳同位素的原位测量同时进行, 以便对土壤气的来源进行有效区分, 更精确地估算深源的 CO₂ 释放量。例如, 在野外利用 Delta RayTM 可以直接获得土壤气体 CO₂ 的碳同位素值(Di Martino *et al.*, 2016)。

2.2.4 火山口湖 火山通过断裂等向关联区域内的湖泊释放巨量的 CO₂ 气体并“储存”在湖水深部, 由于湖底水体温压及水化学条件等的改变, “储库”可以在短时间内释放大量的 CO₂ 气体, 这些气体沿水面或地面扩散至周边, 有可能成为火山口湖周边地区重要的灾害隐患。如 1986 年非洲喀麦隆 Nyos 湖 CO₂ 爆发事件, 造成火山湖附近村庄 1746 人和 3500 头牲畜窒息死亡(Kusakabe, 2015)。由于火山

口湖的类型特殊, 气体释放方式与普通火山不同, 加之其潜在的危险性, 因此受到越来越多人的关注(Evans *et al.*, 2009; Goepel *et al.*, 2015; Kusakabe, 2015; Christenson and Tassi, 2015)。

火山口湖主要通过湖水表面扩散以及气泡的形式向大气中释放 CO₂, 与陆上土壤微渗漏密闭气室法类似, 通过在气室上增加浮筏可以有效地测定 CO₂ 气体的释放通量。例如 Sun 等(2018) 利用此方法测得我国长白山圆池玛珥湖每年向大气圈释放 CO₂ 的总量为 34.6 t。气体膜传感器法(Gas Membrane Sensor, GMS) 是由 Zimmer 等(2015) 首次提出并用于火山区湖泊深部 CO₂、CH₄ 等温室气体浓度测量的原位测量技术, 能够实现火山口湖垂向上不同分带气体及湖水样品的原位收集与测定。对湖水不同位置和深度进行大量组分测量数据的收集和长时间的监测可以建立深层水体中不同类型气体的 3D 分布图, 从而开展对湖水中潜在深层气体储库的特点、规模及其演化的监测与研究。

Pérez 等(2011) 发现, 随着火山口湖水体酸度的增加, 其释放 CO₂ 的能力有明显提升。例如全球碱性火山口湖 CO₂ 平均释放通量为 5.5 t/km²·d, 而酸性湖泊的释放通量则达到了 614.2 t/km²·d, 据此推算出全球火山湖每年向大气圈释放的 CO₂ 总量达到了 (117±19) Mt, 其中深源释放量约为 (94±17) Mt/年(表 2)。

中国长白山天池火山是一座具有潜在喷发危险的火山(刘嘉麒, 1999), 区内水热活动强烈(张茂亮等, 2011b; 郭正府等, 2014; Zhang *et al.*, 2015)。长白山天池破火山口湖最大水深 373.2 m, 湖水面积 9.4 km², 总蓄水量接近 2 km³, 边缘环状出露 4 处温泉带, 最高温度达 47℃(杨清福等, 2018)。湖滨温泉带水下机器人摄像研究显示, 天池火山口湖正持续向大气圈释放巨量的 CO₂ 气体(图 2; 高玲等, 2010; 张茂亮等, 2011b; 杨清福等, 2018), 这表明天池破火山口湖是一个重要的 CO₂ 释放源, 并且湖底可能存在富集 CO₂ 气体的“深部储库”(<http://tv.cctv.com/2018/07/30/VIDEUI3TIMTSQnxlW447PLqH180730.shtml>)。长白山地区的二道白河镇、松江河镇以及长白县距离天池火山口不足 60 km, 居住了超过 10 万人口, 旅游及工业设施众多(魏海泉, 2014)。为了建立全方位的火山监测机制, 建议在长白山天池火山口湖开展详细的气体地球化学研究, 包括湖滨温泉带 CO₂ 气体释放与同位素的连续观测和深部湖水 CO₂ 等火山气体的原位探测。通

表2 全球火山口湖 CO₂ 气体释放通量
Table 2 The CO₂ fluxes from global volcanic lakes

编号	火山湖	时间	国家/地区	CO ₂ 通量/(t/a)
1	Nyos	2002	喀麦隆	4398.25
2	Nyos	2009	喀麦隆	6091.85
3	Monoun	2009	喀麦隆	6982.45
4	Laguna de Botos	2006	哥斯达黎加	43.80
5	Laguna de Botos	2010	哥斯达黎加	310.25
6	Laguna Río Cuarto	2010	哥斯达黎加	11461.00
7	Laguna de Hule	2010	哥斯达黎加	36500.00
8	Cuicocha	2006	厄瓜多尔	38690.00
9	Ilopango	1999	古巴	405515.00
10	Crater Santa Ana	2002	古巴	2555.00
11	Coatepeque	2006	古巴	136875.00
12	Lac Pavin	2007	法国	3.65
13	Shalkermehren	2007	德国	40.15
14	Germundeer	2007	德国	116.80
15	Laacher See	2007	德国	12811.50
16	Laguna de caldera	2008	危地马拉	3.65
17	Atitlan	2008	危地马拉	151840.00
18	Amatitlan	2008	危地马拉	24455.00
19	Ixpaco	2008	危地马拉	31244.00
20	Kelud	2001	印度尼西亚	38325.00
21	Kelud	2006	印度尼西亚	12775.00
22	Katanuma crater lake	2010	日本	6205.00
23	El Chichón	2007	墨西哥	59860.00
24	El Chichón	2007	墨西哥	21535.00
25	El Chichón	2008	墨西哥	52560.00
26	Ruapehu	2010	新西兰	33580.00
27	Apoyo	2006	尼加拉瓜	196735.00
28	Tiscapa	2006	尼加拉瓜	1460.00
29	Jilola	2006	尼加拉瓜	267910.00
30	Laguna de Masaya	2009	尼加拉瓜	317148.50
31	Asososca Managua	2009	尼加拉瓜	2646.25
32	Apoyeque	2010	尼加拉瓜	77270.50
33	Nejapa	2010	尼加拉瓜	2117.00
34	Taal caldera	2008	菲律宾	300395.00
35	Pinatubo crater lake	2008	菲律宾	259515.00
36	Taal crater lake	2008	菲律宾	184690.00
37	Laguna de Danao	2009	菲律宾	10.95
38	Pinatubo crater lake	2009	菲律宾	338720.00
39	Taal crater lake	2009	菲律宾	346020.00
40	Lago de Buhi	2009	菲律宾	149.65
41	Pinatubo crater lake	2010	菲律宾	370110.00
42	Taal crater lake	2010	菲律宾	278495.00

注:数据来自 Pérez 等(2011)。

过深入研究天池火山 CO₂ 等温室气体的来源、规模及其演变特征,为进一步探索天池深部湖水的 CO₂ 聚集特点及其潜在的灾害环境效应提供可靠的科学数据与理论依据。

3 火山气体成因的研究方法

自 19 世纪 50 年代法国地质学家 Deville 首次开展火山气体化学成分研究至今,火山气体野外采

样、实验室测试分析等已逐步得到完善并呈系统化发展的趋势(张茂亮等,2011a; Sano and Fischer, 2013; 郭正府等,2015)。利用火山气体的组分含量、同位素比值及相关模型计算能够有效地示踪火山气体的来源,进而探讨气体释放的成因机制,而气体同位素混合计算在火山气体源区判定及深部动力学背景研究中也得到了广泛有效地应用。

2.1 火山气体源区判定

火山气体由多种成分组成,主要包括 H₂O、CO₂、SO₂、H₂S、CH₄、H₂、O₂、N₂、CO,稀有气体成分 He、Ne、Ar、Kr、Xe,以及卤族元素化合物 HF、HCl、HBr 等,其中含量最高的是 H₂O (35%~90%),其次为 CO₂ (5%~50%),SO₂ 含量约为 2%~30%。

气体地球化学示踪图解(例如,CO₂-³He-⁴He 三角图解及 CO₂/³He-δ¹³C 图解等)在火山气体源区判定研究中被广泛应用。另外,在研究火山气体的成因时,还应考虑温度、压力及氧化还原条件等因素对气体成分的影响,如 H₂S 为地下深部岩浆气体的主要硫组分,当岩浆到达地壳浅部位置时,压力降低使 H₂S 被氧化为 SO₂,导致后者成为火山气体中主要的硫组分,CH₄ 气体也有类似的过程。不同构造背景火山气体的特征也有差别(表 3)。

3.1.1 ³He/⁴He 值 大气的³He/⁴He 值较稳定,约为(1.39±0.01)×10⁻⁶,记为 1 Ra;地壳源区为(0.01~0.1) Ra;去气程度较低的地幔源区为(8±1.5) Ra;俯冲带则约为(5.37±1.87) Ra(表 3)。西藏南部地区热泉释放气体的 He 同位素组成可以划分为 2 个区域:地壳 He 区域,RC/RA<0.05;地幔 He 区域,RC/RA>0.1,He 同位素的差异可能受到了现今印度大陆岩石圈向北俯冲的影响(Hoke *et al.*, 2000)。

利用样品中³He/⁴He 值与²⁰Ne/⁴He 值可以建立方程组计算火山气体中 He 的来源与比例(Sano *et al.*, 1982):

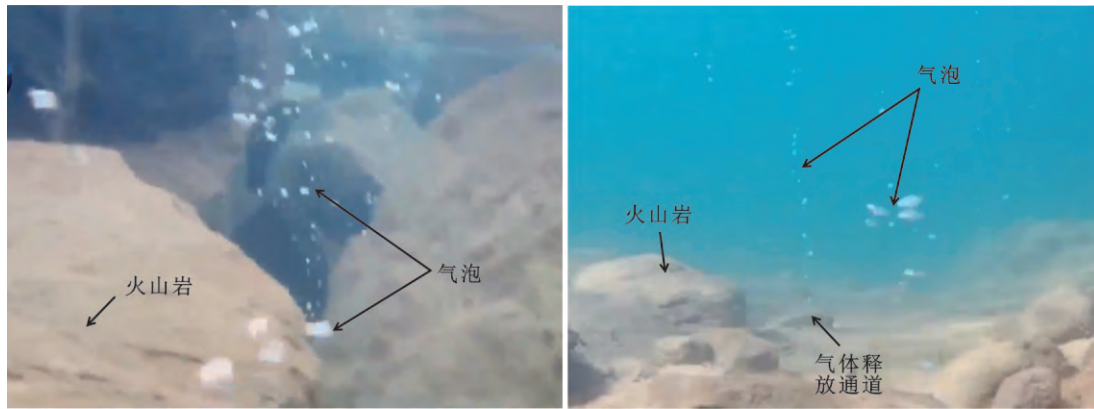
$$(^3\text{He}/^4\text{He})_m = f_M \times (^3\text{He}/^4\text{He})_M + f_C \times (^3\text{He}/^4\text{He})_C + f_A \times (^3\text{He}/^4\text{He})_A \quad (1)$$

$$(^{20}\text{Ne}/^4\text{He})_m = f_M \times (^{20}\text{Ne}/^4\text{He})_M + f_C \times (^{20}\text{Ne}/^4\text{He})_C + f_A \times (^{20}\text{Ne}/^4\text{He})_A \quad (2)$$

$$1 = f_M + f_C + f_A \quad (3)$$

式中 m 为观测值, M 为地幔端元, C 为地壳端元, A 为空气端元, f 为各端元所占的比例。例如 Sano 等人对 Chugoku 地区温泉气体的研究显示,该区较高的 Ra 值代表了三端元(地幔、地壳与大气)混合的特征(Sano and Fischer, 2013)。

¹³C/¹²C 及 ¹²C/³He 值可以用来计算火山气体中 C 的 MORB、有机沉积物、碳酸盐岩三端元混合比例



注: 图片选自央视网视频(<http://tv.cctv.com/2018/07/30/VIDEUI3TIMTSQnxdW447PLqH180730.shtml>)

图2 水下机器人拍摄长白山天池火山湖滨温泉带气体释放特征

Fig.2 Bubbling characteristics of gases released from hot springs in the shoreline hot spring zone of the Tianchi Lake of the Changbai volcano by underwater robot photography

表3 不同构造背景火山气体源区的地球化学参数

Table 3 Geochemical characteristics of volcanic gases in different tectonic regions

构造域	(³ He/ ⁴ He)/Ra	δ ¹³ C _{CO₂} /‰	CO ₂ / ³ He
地壳	0.01~0.1	0	/
洋中脊/上地幔	8±1.5	-6.5±2.5	1.5 × 10 ⁹
热点	10~30	-1.6±10.8	(1~20) × 10 ⁹
俯冲带	5.37±1.37	海相碳酸盐 0±3 有机沉积物 -40~-20	(4.5~29) × 10 ⁹

注: 数据来自 Hilton 等 (2002); Sano 和 Fischer (2013)。

(Sano and Fischer, 2013)。如 Werner 和 Brantley (2003) 利用此方法计算得出黄石公园火山口外围 CO₂ 气体大约有 50% 以上为沉积物端元的贡献, 而火山口内部的沉积物端元贡献却小于 30%, 显示火山口内部具有更强的深部来源特征。然而, 中国长白山火山区目前还未见有相应研究的报道。

3.1.2 δ¹³C_{CO₂} 值 不同来源碳的 δ¹³C_{CO₂} 值具有较大的差异。热点附近的 δ¹³C_{CO₂} 值变化范围较大 (-1.6‰~10.8‰); 上地幔 (MORB) 碳具有较高的 δ¹³C_{CO₂} 值 (-9‰~-4‰, 均值 -6.5‰); 地壳碳平均值接近于 0‰; 俯冲带碳一般有两个来源, 海相碳酸盐岩和有机沉积物, 前者的 δ¹³C_{CO₂} 值接近于 0‰, 后者为 -40‰~-20‰ (表 3)。因此, 可以根据 CO₂ 气体的 δ¹³C 值进行气体源区的判定。值得注意的是, 火山气体中不同组分的相对含量会影响气体的碳同位素组成, 例如 Chiodini 等 (2000) 发现, 当火山气体中 CO₂ 的含量远大于 N₂ 时 (p_{CO₂} >> p_{N₂}), 会提高 δ¹³C_{CO₂} 值, 意大利 Vulture 地区的火山气体中 CO₂ 的含量为 1 818 cm³/L¹ 而 N₂ 则低于 50 cm³/L¹, 可能是造成该地区 δ¹³C_{CO₂} 值偏高的原因 (Paternoster,

2005; Caracausi *et al.*, 2015)。

3.1.3 CO₂/³He 值 不同流体源区的 CO₂/³He 值不同。幔源 (MORB) 流体 CO₂/³He 值约为 1.5 × 10⁹, 俯冲带为 (4.5±29) × 10⁹, 而壳源流体 CO₂/³He 值变化范围较大 (O'Nions and Oxburgh, 1988), 例如 CO₂/³He 值在 10⁶~10¹³ 之间均有可能是地壳气体的贡献 (Minissale *et al.*, 1997)。

地热系统中 CO₂ 常发生化学反应脱离系统 (Xu *et al.*, 2012), 从而导致 CO₂/³He 值降低, 这一现象被称之为“CO₂ 损失”。

3.2 构造背景判定

同位素混合计算应用于岩石成因与源区示踪研究的原理是岩石或岩浆的同位素特征只受同位素衰变规律的控制, 而不受分离结晶作用和地壳混染等因素的影响。因此, 由源区部分熔融形成岩浆的同位素比值可反映其源区特征; 如果是混合源区, 则岩石具有多源的同位素特征, 地球内部两种物质不同比例的混合可以通过二元混合计算获得 (Faure, 1986, 2001)。

前人对气体源区的判定与计算主要基于单个同位素参数或组分比值, 如利用式 (1)~(3) 求解端元组成比例, 进而判识气体主要来源。这种方法的主要问题是, 同 1 个样品在使用不同的同位素参数建立方程式计算时所获取的源区组分比例可能不同。Van Soest 等 (1998) 首次将同位素混合计算应用于岛弧地热流体气体地球化学研究中。由于气体 He-C 同位素系统在地球各储库内的针对性研究较为广泛和深入, 因此应用最为普遍, 下面以我国藏南拉萨地块的幔源气体研究为例, 简述该方法的原理。

青藏高原南部拉萨地块温泉气体中的幔源组分来源于大陆俯冲背景下的富集地幔楔(Enriched mantle wedge, EMW)。EMW是由亏损地幔(DMM)受到俯冲的印度大陆硅酸盐熔体(SIL)交代形成的(印度大陆俯冲碳酸盐CAR组分的贡献忽略不计),而EMW组分与拉萨地壳中的硅酸盐岩(SIL)和碳酸盐岩(CAR)的混合(即地壳混染作用)可以解释温泉气体样品的He-C同位素特征(张丽红等, 2017; Zhang *et al.* 2017a)。

开展气体源区同位素混合计算的前提是,首先确定各端元(DMM, CAR, SIL)组分的相关参数,包括C与He在各个端元中的含量与同位素组成,具体参考Zhang等(2017a)。以DMM与SIL二元混合为例进行计算,公式如下所示,

$$C_M = C_1 \times f_1 + C_2 \times f_2 \quad (4)$$

$$\text{He}_M = \text{He}_1 \times f_1 + \text{He}_2 \times f_2 \quad (5)$$

$$\begin{aligned} & \left({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} \right)_M = \\ & \frac{\left[\left({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} \right)_1 \times f_1 \times C_1 + \left({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} \right)_2 \times f_2 \times C_2 \right]}{C_M} \quad (6) \\ & \left({}^3\text{He}/{}^4\text{He} \right)_M = \\ & \frac{\left[\left({}^3\text{He}/{}^4\text{He} \right)_1 \times f_1 \times \text{He}_1 + \left({}^3\text{He}/{}^4\text{He} \right)_2 \times f_2 \times \text{He}_2 \right]}{\text{He}_M} \quad (7) \end{aligned}$$

式中, 1 和 2 分别代表 DMM 端元和 SIL 端元, M 代表混合后的值, f 代表参与混合的比例, 且 $f_1 + f_2 = 1$ 。

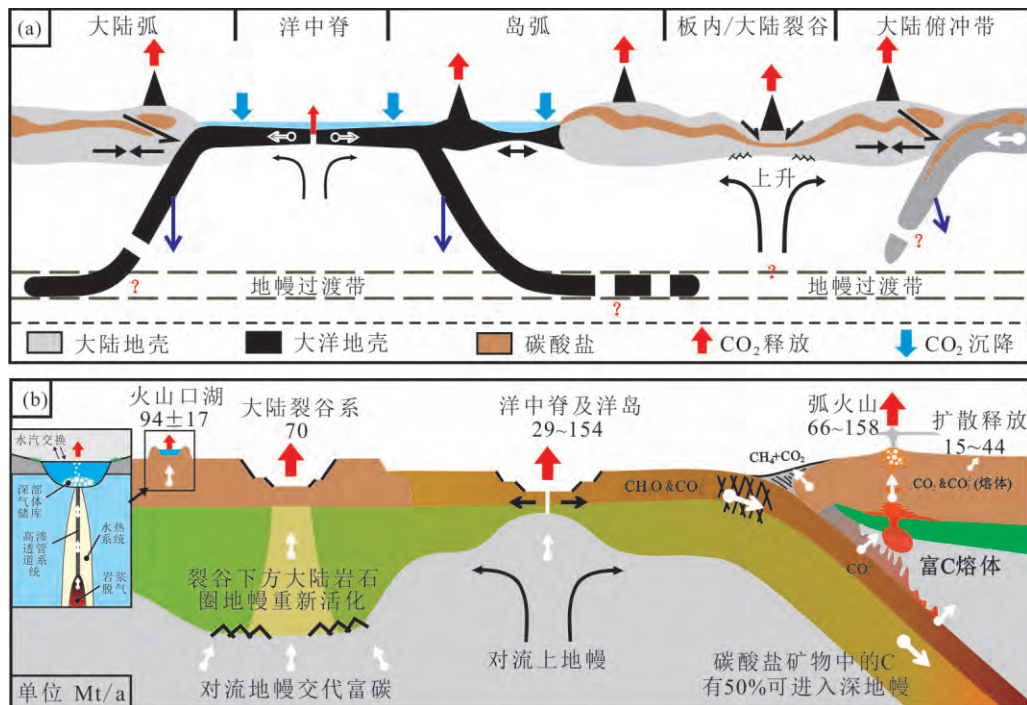
Zhang 等(2017a)利用DMM接受不同比例SIL混合形成EMW端元,再与拉萨地块地壳硅酸盐岩(SIL)和碳酸盐岩(CAR)端元混合,进行上述混合计算,得到一系列数据进行模拟曲线投图,进而分析气体形成过程中不同的源区贡献与可能的动力学背景。

4 不同构造背景火山区的 CO₂ 气体释放通量

世界上典型的火山区主要包括板块边界与板内两种类型。板块边界又分为板块俯冲带、大陆碰撞带与洋中脊(图3a)。处于不同构造域的火山在CO₂气体的释放通量及总量上有区别(图3b)。上个世纪末期开始的火山区温室气体(以CO₂为主)释放调查研究多集中于俯冲带(主要为环太平洋俯冲带)与洋中脊两种类型,并取得了大量的研究成果(表4)。

4.1 俯冲带

俯冲带是地球物质循环的重要场所,板块的俯冲系统可以比拟为一个工厂,而俯冲工厂研究的核



数据来源: 火山口湖数据参考 Pérez 等 (2011); 俯冲带、洋中脊和大陆裂谷系数据参考 Foley 和 Fischer (2017)

图片修改自: (a) Lee 等 (2013); (b) Zellmer 等 (2015); Christenson 和 Tassi (2015); Foley 和 Fischer (2017)

图3 不同构造域火山 CO₂ 气体释放概念模型 (a) 和火山 CO₂ 气体释放通量 (b)

Fig.3 Speculative conceptual model for the release of CO₂ (a) and the CO₂ fluxes released from volcanoes in various tectonic regions (b)

表 4 全球俯冲带及洋中脊火山 CO₂ 释放通量
Table 4 Global volcanic CO₂ fluxes in the subduction zones and mid-ocean ridges

CO ₂ 通量/(Mt/a)	文献
俯冲带	
136.0	Sano 和 Williams (1996)
96.8	Kagoshima 等 (2015)
洋中脊	
35.2	Des Marais 和 Moore (1984)
30.8	Gerlach (1989)
66.0	Sano 和 Williams (1996)
96.8	Marty 和 Tolstikhin (1998)
22~88	Resing 等 (2004)
46~324	Dasgupta 和 Hirschmann (2010)
176~792	Cartigny 等 (2001)
29~154	Kelemen 和 Manning (2015)
52.8	Kagoshima 等 (2015)

心问题是俯冲再循环问题,其中包括再循环通量,即俯冲物质通过俯冲带的通量和途径(金性春和于开平,2003)。俯冲作用将地表沉积物及地壳物质带入地幔深处,再以火山作用的形式回返并释放到地表,是地球深部物质、能量循环的重要方式之一(Hilton *et al.*, 2002; Wallace, 2005; Shinohara, 2013; Ague and Nicolescu, 2014; Zellmer *et al.*, 2015)。

根据俯冲作用所处的不同环境,可以将其分为板块俯冲型和大陆碰撞型,后者常紧随前者发生(张继等,2015)。全球主要的板块俯冲带都分布于太平洋沿岸,主要的大陆碰撞带则位于阿尔卑斯-喜马拉雅一线(图1)。板块俯冲带火山作用按照其发生的位置和特征,可分为岛弧火山和大陆边缘弧火山(图3a),其中,岩浆与大陆弧地壳积累的碳酸盐发生同化或矽卡岩化作用而释放巨量的 CO₂ 气体,对全球气候变化影响明显(Lee *et al.*, 2013; Lee and Lackey, 2015)。

板块俯冲过程中碳的释放方式和位置还与其温度以及赋存矿物的类型有关。当板块顶部温度较高(热板块)或碳赋存于易熔的碳酸盐矿物(如菱铁矿或铁白云石等)中时,其更容易在地幔楔浅部释放;相反,冷的俯冲环境(如西太平洋俯冲)或碳赋存于难熔矿物(如方解石、金刚石及石墨等)中时,其更容易得以保存进入深地幔(Desgupta and Hirschmann, 2010)。

全球俯冲带火山每年向大气圈释放 CO₂ 的量约为 75.6 Mt,其中环太平洋俯冲带火山区每年向大气圈释放 CO₂ 的量为 34.6 Mt(表5)。Seward 和 Kerrick(1996)通过模型计算获得环太平洋火山带平均每年向大气圈释放 CO₂ 的量为 44 Mt。Kago-

shima 等(2015)通过测量大洋俯冲带高温火山气体及中低温喷气孔气体 CO₂/³He 值与³He 元素的释放通量,得到大洋俯冲带碳释放通量为每年 96.8 Mt(表4)。可见,模型计算与实际测量之间仍有差距,随着研究区的增多与研究手段的改进,实际测量值会变得越来越来。

4.2 洋中脊

大洋中脊黑烟囱产生的挥发分是大洋深部碳释放的重要形式,但由于其突发性、瞬时性和不可预知性使得气体采样工作具有很高的挑战性(Burton *et al.*, 2013)。随着遥控潜水器和气体采集保存技术的发展,这种形式的气体释放通量和组分测量工作已经在全球几十个地点陆续开展(Kelley *et al.*, 2004)。例如 Marty 和 Tolstikhin (1998)通过对洋中脊³He 通量的估计和洋中脊玄武岩中 CO₂/³He 比值的测量估算了来自(上)地幔的 CO₂ 释放通量(表4)。另外,岛弧及热点等类型火山的 CO₂ 释放通量还可以通过岩浆的喷出速率和岩浆部分熔融程度来进行估算(Burton *et al.*, 2013),以洋底火山柱形式释放方式为例,

$$\Phi_{C,PL} = \Phi_{PL} \times (^3\text{He})_{PL} \times (C/^3\text{He})_{PL} \times r_{PL}^{-1} \quad (10)$$

其中 $\Phi_{C,PL}$ 为碳释放通量, Φ_{PL} 为岩浆的释放量, r_{PL} 为岩浆的部分熔融程度。如 Marty 和 Tolstikhin (1998)依据此方法计算得出洋内火山柱形式的 CO₂ 释放通量为每年 132 Mt。

洋中脊火山作用产生的 CO₂ 及海水中的溶解碳酸盐会与热的洋壳反应从而被“扣留”。大洋钻孔的研究表明,上述反应造成的 CO₂ 沉降量达到了每年 150 Mt(Alt and Teagle, 1999)。

4.3 板内火山及大陆裂谷系

板内火山作用主要包括大火成岩省、热点型、板内裂谷系等形式。目前全球板内火山 CO₂ 气体释放研究主要集中于美国的黄石公园、夏威夷和非洲的东非大裂谷等地区。统计结果表明,板内火山每年向大气圈释放 CO₂ 的总量至少为 36.6 Mt(表6)。

热动力学数值模拟和高温高压实验研究的结果表明,俯冲大洋板片中大多数碳酸盐能够“幸存”下来(Walter *et al.*, 2011),在深地幔低氧逸度条件下发生还原作用以石墨或金刚石的形式保留在地幔深部,在地幔对流上升的过程中,这些“还原碳”发生氧化熔融被释放出来,是深俯冲有关的板内火山作用及大陆裂谷系碳排放的重要机制(Foley, 2011; Foley and Fischer, 2017)。

表 5 俯冲带火山 CO₂ 气体释放通量Table 5 A list of volcanic CO₂ fluxes in subduction zones

(t/a)

编号	火山	国家/地区	火山柱	溶解态	土壤	合计	文献
环太平洋俯冲带							
1	Villarrica	智利	170000			170000	Sawyer 等(2011)
2	Galeras	哥伦比亚	370000			370000	Zapata 等(1997)
3	Sierra Negra	加拉帕戈斯	140000		220825	360825	Padrón 等(2012)
4	Merapi	印度尼西亚	90000		78475	168475	Toutain 等(2009)
5	Miyakejima	日本	5290000		43618	5333618	Shinohara 等(2003) ; Hernández 等(2001a)
6	Satsuma-Iwojima	日本	40000		7300	47300	Shimoike 等(2002)
7	Showa-Shinzan	日本			3760	3760	Hernández 等(2006)
8	Usu	日本			60712	60712	Hernández 等(2001b)
9	Hakkoda	日本			27010	27010	Hernández 等(2003)
10	Popocatepetl	墨西哥	10590000			10590000	Burton 等(2013)
11	El Chichón crater lake	墨西哥		187975	7665	195640	Paz 等(2016)
12	Soufrière Hills	蒙特色拉特岛	535820			535820	Edmonds 等(2010)
13	White Island	新西兰	650000			650000	Rose 等(1986) ; Wardell 等(2001)
14	Taupo	新西兰		440000	226300	666300	Werner 和 Cardellini (2006)
15	Ambrym	瓦努阿图	7300000			7300000	Allard 等 (2009)
16	Yasur	瓦努阿图	310000			310000	Métrich 等 (2011)
17	Santa Ana	古巴			59130	59130	Salazar 等(2004)
18	Cerro Negro	尼加拉瓜			1022000	1022000	Salazar 等(2001)
19	Rabaul	巴布亚新几内亚			876000	876000	Pérez 等(1998)
20	Cuicocha	厄瓜多尔			38720	38720	Padrón 等(2008) ;
21	Masaya	尼加拉瓜	710000		637655	1347655	Burton 等 (2000) ; Martin 等 (2010)
22	Pululahua	厄瓜多尔			96800	96800	Padrón 等(2008) ;
23	Kudryavy	俄罗斯	20000			20000	Fischer 等(1998)
24	Bezymianny	俄罗斯	360000			360000	López 等(2013)
25	Gorely	俄罗斯	240000			240000	Aiuppa 等(2012)
26	Lassen	美国		7600	35000	42600	Rose 和 Lee Davisson (1996)
27	Mt. Shasta	美国		8500		8500	Rose 和 Lee Davisson (1996)
28	Mammoth Mountain	美国		14600	189800	204400	Sorey 等(1998)
29	Mt. Washington and Belknap Crater	美国		2400		2400	James 等(1999)
30	Mt. Jefferson	美国		7920		7920	James 等(1999)
31	Mt. Bachelor	美国		1800		1800	James 等(1999)
32	Salton Trough	美国		44000		44000	Kerrick 等(1995)
33	Three Sisters	美国		4400		4400	James 等(1999)
34	Mageik	美国	124465			124465	Doukas 和 McGee (2007)
35	Martin	美国	20000			20000	Burton 等(2013)
36	Mt. Baker	美国	60000			60000	McGee 等(2001) ;
37	Reboubt	美国	10000			10000	Doukas 和 McGee (2007)
38	Spurr	美国	350000			350000	Burton 等(2013)
39	Ukinrek Maars	美国	70000	1095	11863	82958	Evans 等(2009)
40	Augustine	美国	642400			642400	Symonds 等(1992)
41	Iliamna	美国	50000			50000	Doukas 和 McGee (2007)
42	长白山	中国		69000 (气态)	230000	299000	张茂亮 等 (2011b) ; Zhang 等 (2015) ; Sun 等(2018)
43	大屯火山区	中国台湾			41245	41245	Wen 等(2016)
44	印尼-菲律宾				1760000	1760000	Seward 和 Kerrick (1996)
合计					34600000		
其他俯冲带							
1	Etna	意大利	5970000	250000	1000000	7220000	Burton 等 (2013) ; D ' Alessandro 等(1997)
2	Stromboli	意大利	730000		82125	812125	Burton 等(2013) ; Carapezza 和 Federico. (2000)

续表 5

编号	火山	国家/地区	火山柱	溶解态	土壤	合计	文献
其他俯冲带							
3	Vulcano	意大利	120000	2190	41975	164165	Burton 等 (2013) ; Inguaggiato 等 (2012)
4	Ischia	意大利		9461	468940	478401	Pecoraino 等(2005)
5	Pantelleria	意大利		34000	361000	395000	Favara 等(2001)
6	Solfatara	意大利			556260	556260	Chiodini 等(2001)
7	Vesuvio	意大利		202000	55115	257115	Fron dini 等(2004)
8	Albani Hills	意大利		157960	26840	184800	Chiodini 和 Frondini (2001)
9	Bossoleto Siena	意大利			3500	3500	Mörner 和 Etiope (2002)
10	Caldara di Manziana	意大利			7300	7300	Chiodini 等(1999)
11	Campanian degassing structure	意大利		3080000		3080000	Chiodini 等(2004)
12	Castiglioni	意大利			4400	4400	Mörner 和 Etiope (2002)
13	Latera Caldera	意大利			127750	127750	Chiodini 等(2007)
14	Mefite d’ Ansanto	意大利			730000	730000	Chiodini 等(2010)
15	Naftia Lake area	意大利			72217	72217	Giammanco 等(2007)
16	Pienza	意大利			4015	4015	Rogie 等(2000)
17	Poggio dell’ Ulivo	意大利			73000	73000	Chiodini 等(1999)
18	Rapalano Cecilia	意大利			17520	17520	Rogie 等(2000)
19	Rapalano Mofete Diambra	意大利			35040	35040	Rogie 等(2000)
20	San Sisto	意大利			21600	21600	Italiano 等(2000)
21	Selvena	意大利			6205	6205	Rogie 等(2000)
22	Telese	意大利			20000	20000	Italiano 等(2000)
23	Tuscan Roman degassing structure	意大利		6160000		6160000	Chiodini 等(2004)
24	Umbertide	意大利			5840	5840	Rogie 等(2000)
25	Ustica	意大利			260000	260000	Etiope 等(1999)
26	Phlegrean Fields	意大利			572000	572000	Chiodini 等(2001)
27	Panarea	意大利		17200		17200	Schipek 等(2013) ;
28	Roccamonfina	意大利		7480		7480	Gambardella 等(2004) ;
29	Amiata	意大利		3870		3870	Gambardella 等(2004) ;
30	Vulture	意大利		18000	3340	21340	Caracausi 等(2015)
31	Methana	希腊			1095	1095	D’ Alessandro 等(2008)
32	Nisyros	希腊			24787	24787	Caliro 等(2005)
33	Nisyros caldera	希腊			30660	30660	Cardellini 等(2003)
34	Nea Kameni	希腊			5621	5621	Chiodini 等(1998)
35	谷露-亚东裂谷	中国			15000000	15000000	Zhang 等(2017a)
36	腾冲	中国		53000 (气态)	4430000	4480000	成智慧等 (2012 2014) ; Zhang 等(2016)
合计						41000000	
总计						75600000	

大陆岩石圈是一个巨大的储碳库 ,其富集碳的方式主要有俯冲板片流体交代、对流地幔长时间富集交代以及地幔柱幕式相互作用等(Foley and Fischer 2017) 。国外近期研究表明 ,在大陆裂谷系形成演化的过程中 ,火山作用与断裂能够向大气圈释放大量的 CO₂ 。 Lee 等 (2016) 研究发现东非大裂谷 Magadi-Natron 盆地(<1000 km²) 每年向大气圈释放 CO₂ 的量为 4 Mt ,由此扩展到整个东非大裂谷 ,认为其规模与目前全球洋中脊火山活动碳排放总量相当 (Marty and Tolstikhin ,1998) 。 Brune 等 (2017) 重建了中生代以来全球裂谷系的发育程度

(以各时期裂谷的长度为代表参数) 和大气 CO₂ 浓度的联系 ,发现二者之间存在明显的耦合关系。他们的研究显示 ,160~100 Ma 及 50 Ma 至今两个时间段的大气 CO₂ 浓度峰值对应全球裂谷系发育程度最高的时期(Brune *et al.* 2017) ;超大陆裂解时期每年约有 142~170 Mt 的深源碳被释放到大气中 ,很可能导致大气圈 CO₂ 浓度在短期内明显增加。因此 ,地质历史时期地球上广泛存在的大陆裂谷系统及超大陆裂解产生的巨量 CO₂ 可能是导致高温事件的主要原因(Lee *et al.* ,2016; Foley and Fischer , 2017) 。由此可见 ,与大陆裂谷系有关的火山活动

表 6 洋中脊及板内火山 CO₂ 气体释放通量

Table 6 A list of volcanic CO₂ fluxes in mid-ocean ridges and intraplate volcanoes

(t/a)

编号	火山/地热区	国家/地区	火山柱	溶解态	土壤	合计	文献
洋中脊火山							
1	Grímsvötn	冰岛	190000			190000	Ágústsdóttir 和 Brantley (1994)
2	Hengill	冰岛			165345	165345	Hernández 等(2012)
3	Krafla	冰岛			84000	84000	Ármannsson 等(2007)
4	Reykjanes	冰岛			12660	12660	Burton 等(2013)
5	Furnas	葡萄牙		9358	375950	385308	Cruz 等(1999); Pedone 等(2015)
6	Teide (Las Canadas)	加那利群岛		66000	158400	224400	Koepenick 等(1996)
	合计					1060000	
板内火山							
1	Mt. Erebus	南极洲	590000		14600	604600	Wardell 等(2003, 2004)
2	Nyiragongo	刚果	10590000			10590000	Burton 等(2013)
3	Erta Ale	埃塞耳比亚	20000			20000	Burton 等(2013)
4	Aluto	埃塞俄比亚			20805	20805	Hutchison 等(2015)
5	Oldoinyo Lengai	坦桑尼亚	2420000		36432	2456432	Burton 等(2013) Brantley 和 Koepenick (1995)
6	western Eger Rift	捷克			21900	21900	Nickschick 等(2015)
7	Magadi-Natron Basin	肯尼亚/坦桑尼亚			4000000	4000000	Lee 等(2016)
8	Kilauea	美国	2390000			2390000	Burton 等(2013)
9	Yellowstone	美国			16400000	16400000	(Werner and Brantley 2003)
	合计					36550000	

及断裂带排放是地球深部碳循环的重要组成部分。然而,我国东部广泛出露的新生代大陆裂谷系火山作用释放 CO₂ 等温室气体的规模,至今尚未见研究报道。

5 中国火山区 CO₂ 气体的释放规模

5.1 中国大陆新生代火山区 CO₂ 气体释放研究进展

5.1.1 CO₂ 气体的释放规模 中国火山地热区 CO₂ 气体释放通量的研究起始于 20 世纪 90 年代末,Chiodini 等(1998)通过密闭气室法测得中国羊八井地热区每年以土壤微渗漏的方式向大气圈释放 CO₂ 达 50000 t。近年来的研究表明,中国大陆典型新生代火山-地热区向大气圈输送 CO₂ 气体的总

通量接近 20 Mt/a(表 7)。

青藏高原及腾冲火山地热带主要受特提斯构造域控制,以高温地热特征为主(郭正府等,2014, 2015),每年向大气圈释放的 CO₂ 气体总量是 19.48 Mt(表 7;图 4)。其中,腾冲火山区每年通过土壤微渗漏、温泉气态等形式向大气圈释放 CO₂ 4.48 Mt(成智慧等,2012, 2014; Zhang *et al.*, 2016),湿季和干季 CO₂ 气体平均释放通量分别为 280 g·m⁻²·d⁻¹和 875 g·m⁻²·d⁻¹;西藏谷露-亚东裂谷每年通过土壤微渗漏方式向大气圈释放 CO₂ 的量为 15 Mt,气体释放通量为 7~437 g·m⁻²·d⁻¹(Zhang *et al.*, 2017a)。

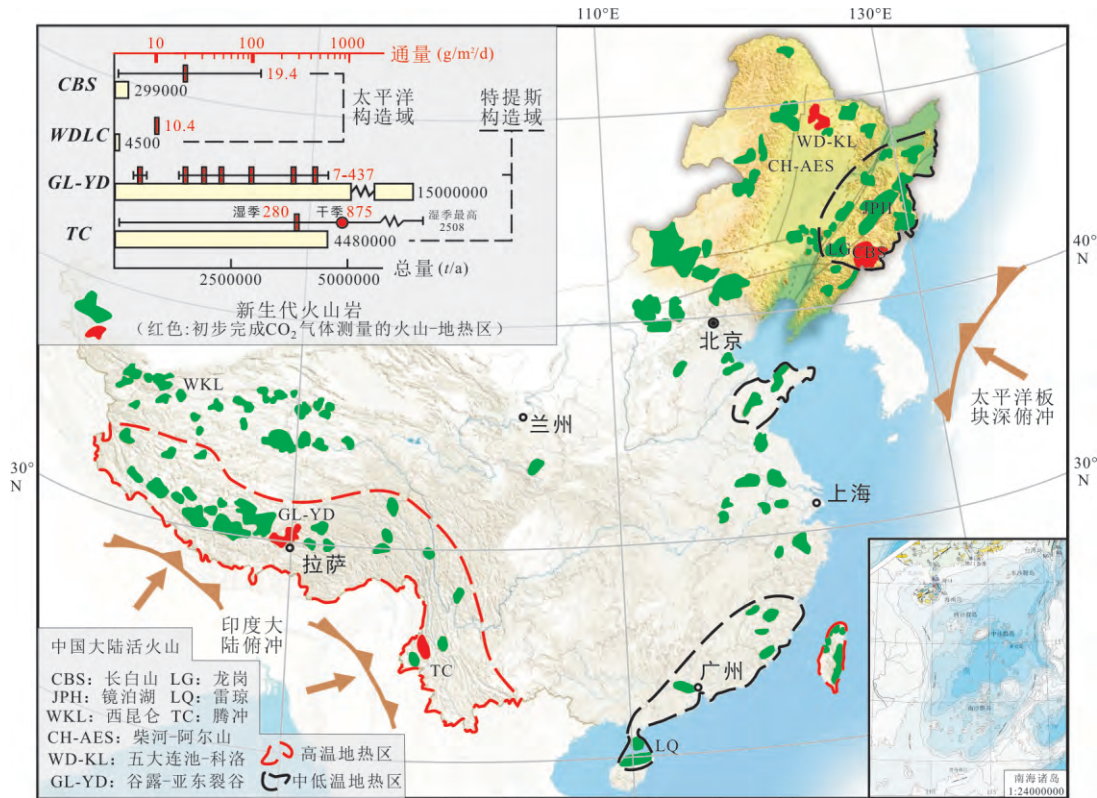
中国东北新生代火山区主要受太平洋构造域控制,以中低温地热为主(郭正府等,2014, 2015),

表 7 中国新生代火山-地热区 CO₂ 气体的释放规模

Table 7 The scale of the CO₂ release from Cenozoic volcanic-geothermal fields in China

编号	火山区	土壤微渗漏释放通量/(t/a)	温泉释放通量/(t/a)	通量合计/(t/a)	³ He/ ⁴ He(Ra)	δ ¹³ C _{CO2} /‰	构造域
1	腾冲	4430000	53000	4480000	1.55~5.27	-9.0~-2.07	特提斯构造域
2	谷露-亚东	15000000	/	15000000	0.04~1.02	-14.8~-0.1	
3	搭格架	/	268	268	/	/	
4	朗久	/	170	170	/	/	
5	长白山	230000	69000	299000	2.7~6.33	-7.5~-3.5	太平洋构造域
6	五大连池	4500	/	4500	1.88~3.87	-8.8~-3.1	
合计	/	19664500	122438	~ 2×10 ⁷	/	/	/

注:数据来源:Du 等(1999);上官志冠等(2006, 2008);Mao 等(2009);张茂亮等(2011b);成智慧等(2012, 2014);Xu 等(2013);郭正府等(2015);Zhang 等(2015, 2016, 2017b);Zhang 等(2017a);Sun 等(2018)。



图件修改自刘嘉麒(1999)和Huang(2012)

图4 中国典型火山-地热点 CO₂ 气体释放特征

Fig.4 The characteristics of the release of CO₂ from typical volcanic-geothermal fields in China

每年向大气圈释放的 CO₂ 气体总量是 303 500 t (表 7; 图 4)。其中,长白山火山区每年通过土壤微渗漏、温泉气态等方式向大气圈释放 CO₂ 的量接近 3×10^5 t,土壤微渗漏 CO₂ 气体平均释放通量为 19.4 g/m²·d,而火山区外围断裂释放气体的通量则为 39.2 g/m²·d (张茂亮等, 2011b; Zhang *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2018); 五大连池火山区距今最近的一次喷发在约 300 年前(公元 1719~1721 年),土壤微渗漏 CO₂ 气体释放通量为 10.3 g/m²·d,初步估计,五大连池火山区每年通过土壤微渗漏的方式向大气圈释放 CO₂ 的量为 4500 t (郭正府等, 2015)。

迄今为止,我们初步的研究结果显示,我国大陆新生代典型火山地热点(主要包括西藏谷露-亚东裂谷、长白山天池、五大连池、腾冲等)每年向大气圈输送的 CO₂ 气体总量约为 20 Mt (表 7),略高于美国黄石公园火山区每年的释放总量(表 8; Werner and Brantley, 2003)。

5.1.2 CO₂ 气体的源区与成因 腾冲火山区温泉气体³He/⁴He 值(1.55~5.27 Ra,均值为 3.3 Ra)与 δ¹³C_{CO₂} 值(-9.0‰~-2.07‰,均值为-4.6‰)变化范围较大,具壳幔混染特征(成智慧等, 2014; Zhang

et al., 2016)。同位素混合计算结果表明,来源于俯冲印度板块再循环的有机变沉积物和碳酸盐交代形成的富集地幔是腾冲火山区岩浆的源区,在气体上升过程中,受到不同程度地壳物质的混染,火山区温泉 CO₂ 气体有 15%~55% 来源于大陆地壳碳酸盐的贡献(成智慧等, 2014; Zhang *et al.*, 2016)。

喜马拉雅-藏南地区温泉气体的³He/⁴He 值为 0.014~0.572 Ra,且喜马拉雅地区气体样品具有典型的地壳氦同位素组成,而藏南地区气体样品则有 1%~10% 的幔源物质加入,δ¹³C_{CO₂} 值为-12.9‰~-5‰,显示碳酸盐和有机沉积物端元对于气体形成源区的贡献,南北向氦同位素的差异反映了印度大陆向北俯冲过程中形成的增生楔、岩浆弧地区不同的流体释放模式(Zhang *et al.*, 2017b)。谷露-亚东裂谷是藏南规模最大,南北向延伸最长的拉张性裂谷,裂谷内部存在多个火山地热分布区,其³He/⁴He 值为 0.04~1.02 Ra,δ¹³C_{CO₂} 值为-14.8‰~-0.1‰ (张丽红等, 2014, 2017; Zhang *et al.*, 2017a)。气体同位素混合计算结果显示,自南向北,拉萨地块碳酸盐交代混染的比例增大,而地幔富集程度变低,其释放的碳可能主要来源于大陆地壳沉积碳酸盐

表 8 中国大陆火山区与国外典型火山区 CO₂ 气体释放通量对比Table 8 Comparison between CO₂ fluxes released from typical volcanic fields in China and those in other countries

编号	火山区	火山柱/(t/a)	土壤微渗漏/(t/a)	温泉/(t/a)	合计/(Mt/a)	参考文献
1	中国	/	19664500	122438	~20	本文统计, 详见表 7
2	Etna	5970000	1000000	250000	7.22	Burton 等(2013) D' Alessandro 等(1997)
3	Vulcano	120000	41975	2190	0.16	Burton 等(2013) Inguaggiato 等(2012)
4	Yellowstone	/	16400000	/	16.4	Werner 和 Brantley(2003)
5	Merapi	90000	78475	/	0.17	Toutain 等(2009)
6	El Chichón crater	/	7665	187975	0.2	Paz 等(2016)
7	Nisyros	/	24787	/	~0.02	Caliro 等(2005)
8	Satsuma-Iwojima	40000	7300	/	~0.05	Shimoike 等(2002)

岩(张丽红等, 2014; Zhang *et al.*, 2017a)。

长白山火山温泉气体具有明显的大洋俯冲带特征(Zhang *et al.*, 2015), 其³He/⁴He 值(2.7~6.33 Ra, 均值 5.4 Ra) 与俯冲带火山气体一致(5.37±1.87 Ra)(Hilton *et al.*, 2002) δ¹³C_{CO₂} 值为-7.5‰~-3.5‰(均值-5.4‰), 表现出壳幔混合的特征, 以幔源为主。He-C 同位素混合计算研究表明, 长白山火山区 CO₂ 气体由上地幔、俯冲板块碳酸盐、俯冲有机变沉积物三端元混合而成, 并且在其上升的过程中受到不同程度大陆地壳有机沉积物的混染, 距离火山口较远的十八道沟温泉气体可能经历了更高层次的地壳混染作用(Zhang *et al.*, 2015)。

五大连池火山区冷泉气体的³He/⁴He 值较低(均值 3.0 Ra), 可能与气体上升过程中的地壳混染有关(Mao *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2013), 其 δ¹³C_{CO₂} 值(均值-5.5‰) 与幔源气体一致(-6.5±2.5‰), 表明五大连池火山区气体可能来源于古老流体交代的岩石圈地幔(Du *et al.*, 1999; 上官志冠等, 2006, 2008; Mao *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2013)。

中国大陆新生代不同构造背景的火山-地热区在水热活动、CO₂ 气体释放通量与总量以及气体地球化学特征方面存在着差异(郭正府等, 2014, 2015; 表 7; 图 4)。与东北长白山及五大连池新生代火山区相比, 青藏高原及腾冲火山地热带具有较高的 CO₂ 气体释放通量(郭正府等, 2014, 2015, 2017), 表明大洋俯冲带与大陆碰撞带背景下火山区具有不同的气体释放模式; 气体来源前者以幔源为主, 后者以壳源为主, 反映了不同构造背景的火山气体在形成过程中源区贡献和演化过程的不同(郭正府等, 2014, 2015)。主要原因可能是由于我国东北新生代火山区远离大洋俯冲带(1 000 km 以上), 水热活动较弱, 并且气体来源于较深的地幔过渡带(Zhang *et al.*, 2015), 而我国西南特提斯构造域大陆碰撞带气体来源主要与上覆巨厚的大陆地壳

碳酸盐有关, 并且水热活动较强, 导致其温室气体(以 CO₂ 为主)的释放规模明显高于太平洋俯冲带(表 7; 图 4; 郭正府等, 2014)。

5.2 火山区 CO₂ 释放与深部碳循环的关系

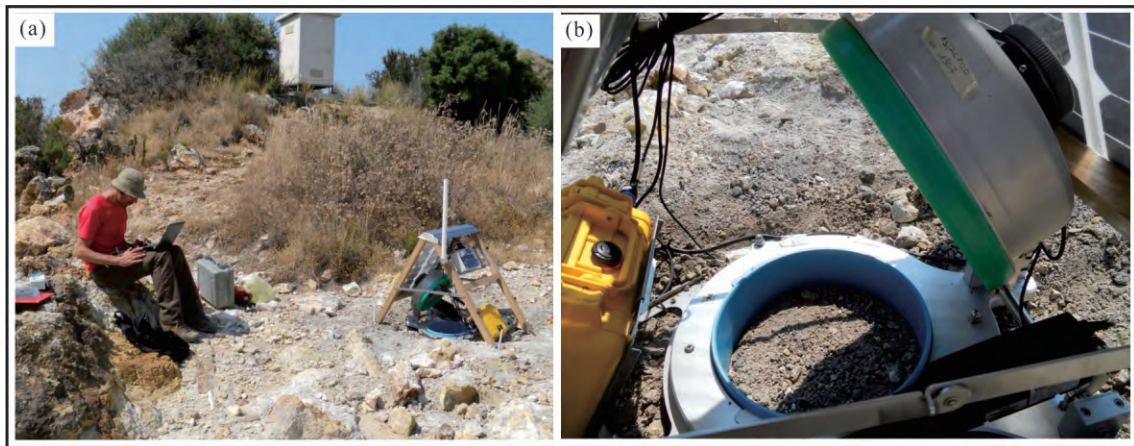
2009 年启动的国际“DCC 计划”超越了以往碳循环的地球表层模式(例如, 大气圈、水圈、生物圈), 其研究内容主要包括地球内部碳的储库和通量、生命与能量以及在极限条件下的物理化学状态等, 取得了大量的研究成果(Chen *et al.*, 2014; Sverjensky *et al.*, 2014; Burton *et al.*, 2013)。地球内部岩浆的形成运移是地球深部物质和能量交换的重要方式, 火山作用成为探索地球深部物质组成与循环的重要载体(郭正府等, 2010)。作为“地球深部碳脱气计划”(Deep Earth Carbon Degassing Project)的一部分, 定量化研究地球深部向地表环境释放碳的规模有助于理解深部碳循环及其与地史时期气候变化的关系(Brune *et al.*, 2017)。火山区温室气体(如 CO₂ 气体)、稀有气体等地质流体的调查研究, 很有可能成为有效探索地球内部各圈层物质组成及其相互作用、物质循环和能量交换的突破口。

中国新生代火山区分布广、面积大, 活火山总面积达 140000 km², 相当于欧洲火山地热带总面积的 3 倍多(图 4; 郭正府等, 2010)。我国新生代火山类型丰富, 包括单成因和复合成因的火山活动; 火山所处的构造背景多样, 包含大洋深俯冲背景、大陆碰撞背景及板内火山作用等, 这些都为开展火山区 CO₂ 气体释放和深部碳循环机制研究提供了有利的场所(图 4)。因此有必要深入研究我国不同构造域火山区 CO₂ 气体的释放规模和机制, 在土壤密闭气室法测量通量的同时, 对火山气体进行来源演化的模拟研究, 结合岩石地球化学的研究, 探索地质流体与岩浆活动的关系及其对于深部碳循环过程的指示意义。

6 火山区 CO₂ 气体释放研究在火山监测中的应用

气体地球化学方法是火山区(特别是活火山区)岩浆活动性监测的有力工具,其监测方式主要包括喷气孔及火山喷发柱监测、火山区地热水气体释放监测以及火山区土壤扩散排气监测等(Inguaggiato *et al.*, 2018)。意大利是开展火山区 CO₂ 气体释放研究最早的国家之一,许多著名的活火山区,例如 Etna、Stromboli、Vulcano 火山等,都先后开展了 CO₂ 气体释放形式、通量、机制、影响因素以及气体通量与同位素之间相关性等方面的研究,与此同时开发出一系列适合不同条件下气体释放测量的仪器设备和应用方法,并将上述研究应用到火山活动监测中,取得了很好的效果(图 5; Chiodini *et al.*, 2016; Inguaggiato *et al.*, 2018)。在岩浆上升的过程中,CO₂ 等气体由于溶解度的变化从中释放出来,在继续上升直至到达地表的过程

中,可能会经历一系列的交换反应,如与围岩、浅部地热系统的反应,然后通过火山区土壤、温泉、断裂等通道释放出来,因而可以很好的反映深部岩浆的活动性及其与浅部地热系统之间的流体交换过程,为火山监测工作提供直接的气体地球化学证据(Liuzzo *et al.*, 2013)。这种火山岩浆房-水热系统之间的物质、能量交换平衡是控制火山喷发的重要因素之一(Chiodini *et al.*, 2016)。由于火山区土壤 CO₂ 释放通量测量具有高效、安全、低成本等特点,其连续测量逐渐成为国际火山学界开展火山区深部岩浆活动状态监测和预测火山喷发的有效途径(郭正府等, 2015)。例如意大利埃特纳火山、武尔卡诺火山以及斯通博利火山等很早就开展了长时间尺度和连续的土壤 CO₂ 释放通量监测工作(Baubron *et al.*, 1991; Camarda *et al.*, 2012; Di Martino *et al.*, 2013; Inguaggiato *et al.*, 2017, 2018)。我国至今尚未开展这方面的工作,应给予高度重视并尽快开展。



据 Lelli 等(2016)

图 5 意大利西西里利帕里岛半连续自动土壤气释放与火山监测系统

Fig.5 Automatic semi-continuous soil gas emission volcanic monitoring system in Lipari island, Sicily, Italy

只有深部岩浆来源的 CO₂ 增加才能真实反映火山的“活动性”增强,因此在监测火山区土壤 CO₂ 释放通量的同时,还需要讨论其来源与成因。不同的火山区由于所处构造位置以及岩浆系统的不同,其气体释放模式也不同。气体同位素混合计算结合岩浆源区、动力学背景和气体地球化学特征,在示踪不同火山区气体来源方面可以提供独特的视角,为更深入的理解不同构造域火山流体来源提供了很好的指示意义。

7 结论

(1) 火山活动是地球深部碳向地表输送最重要

的途径,并且不同构造背景的火山 CO₂ 气体释放的方式、机制和规模存在明显的差异。深入研究火山区 CO₂ 气体的释放通量和成因对于厘定火山作用对大气圈温室气体增加的贡献及理解不同构造背景的深部碳循环过程具有重要的意义。

(2) 中国大陆新生代典型火山地热区(西藏谷露-亚东裂谷、长白山天池、五大连池、腾冲等)每年向大气圈输送 CO₂ 气体约为 20 Mt,释放形式以土壤微渗漏为主,其中特提斯构造域(西藏谷露-亚东裂谷及腾冲等)火山地热区贡献了 97% 以上。

(3) 俯冲的印度板块和深俯冲的太平洋板块再循环物质分别对特提斯构造域和太平洋构造域火

山气体的形成演化产生了贡献,在气体上升过程中二者均经历了地壳混染作用。特提斯构造域火山 CO₂ 气体释放通量与总量均较高,主要为地壳来源;而太平洋构造域火山 CO₂ 气体释放通量与总量相对较低,以地幔来源为主,反映了气体形成过程中不同的源区贡献和演化过程。

致谢: 本文是中国科学院地质与地球物理研究所新生代地质与环境重点实验室“火山作用与环境演变”研究组共同的成果,以此纪念已逝国际知名地球化学家 David R. Hilton 教授,感谢他多年来对研究组成员在气体地球化学研究方面的悉心指导和无私帮助;野外考察过程中得到长白山火山监测站刘国明高级工程师的热情帮助;成文过程中得到中国科学院兰州油气资源研究中心郑国东研究员的指导;在此一并致谢。

参考文献 (References):

- Ague J J, Nicolescu S. 2014. Carbon dioxide released from subduction zones by fluid-mediated reactions. *Nature Geoscience*, 7(5): 355–360
- Ágústssdóttir A M, Brantley S L. 1994. Volatile fluxes integrated over four decades at Grimsvötn volcano, Iceland. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 99(B5): 9505–9522
- Aiuppa A, Moretti R, Federico C, Giudice G, Gurrieri S, Liuzzo M, Papale P, Shinohara H, Valenza M. 2007. Forecasting Etna eruptions by real-time observation of volcanic gas composition. *Geology*, 35(12): 1115–1118
- Aiuppa A, Giudice G, Liuzzo M, Tamburello G, Allard P, Calabrese S, Chaplygin I, McGonigle A J S, Taran Y. 2012. First volatile inventory for Gorely volcano, Kamchatka. *Geophysical Research Letters*, 39(6): L06307
- Allard P. 1992. Global emissions of helium-3 by subaerial volcanism. *Geophysical Research Letters*, 19(14): 1479–1481
- Allard P, Aiuppa A, Bani P, Metrich N, Bertagnini A, Gauthier P G, Pelletier B. 2009. Ambrym basaltic volcano (Vanuatu Arc): Volatile fluxes, magma degassing rate and chamber depth. In: *Proceedings of the AGU Fall Meeting. USA: AGU*, V24C-04
- Alt J C, Teagle D A H. 1999. The uptake of carbon during alteration of ocean crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10): 1527–1535
- Anderson D E, Farrar C D. 2001. Eddy covariance measurement of CO₂ flux to the atmosphere from an area of high volcanogenic emissions, Mammoth Mountain, California. *Chemical Geology*, 177(1–2): 31–42
- Ármannsson H, Fridriksson T, Wiese F, Hernández P, Pérez N. 2007. CO₂ budget of the Krafla geothermal system, NE-Iceland. *Water-Rock Interaction. London: Taylor & Francis Group*, 189–192
- Baubron J C, Allard P, Sabroux J C, Tedesco D, Toutain J P. 1991. Soil gas emanations as precursory indicators of volcanic eruptions. *Journal of the Geological Society*, 148(3): 571–576
- Bond D P G, Grasby S E. 2017. On the causes of mass extinctions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 478: 3–29
- Brantley S L, Koepnick K W. 1995. Measured carbon dioxide emissions from Oldoinyo Lengai and the skewed distribution of passive volcanic fluxes. *Geology*, 23(10): 933–936
- Brune S, Williams S E, Müller R D. 2017. Potential links between continental rifting, CO₂ degassing and climate change through time. *Nature Geoscience*, 10(12): 941–946
- Burton M R, Oppenheimer C, Horrocks L A, Francis P W. 2000. Remote sensing of CO₂ and H₂O emission rates from Masaya volcano, Nicaragua. *Geology*, 28(10): 915–918
- Burton M R, Sawyer G M, Granieri D. 2013. Deep carbon emissions from volcanoes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 323–354
- Caliro S, Chiodini G, Galluzzo D, Granieri D, La Rocca M, Saccorotti G, Ventura G. 2005. Recent activity of Nisyros volcano (Greece) inferred from structural, geochemical and seismological data. *Bulletin of Volcanology*, 67(4): 358–369
- Camarda M, Gurrieri S, Valenza M. 2006. CO₂ flux measurements in volcanic areas using the dynamic concentration method: Influence of soil permeability. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 111(B5): B05202
- Camarda M, De Gregorio S, Gurrieri S. 2012. Magma-ascent processes during 2005–2009 at Mt Etna inferred by soil CO₂ emissions in peripheral areas of the volcano. *Chemical Geology*, 330–331: 218–227
- Caracausi A, Paternoster M, Nuccio P M. 2015. Mantle CO₂ degassing at Mt. Vulture volcano (Italy): Relationship between CO₂ outgassing of volcanoes and the time of their last eruption. *Earth and Planetary Science Letters*, 411: 268–280
- Carapezza M L, Federico C. 2000. The contribution of fluid geochemistry to the volcano monitoring of Stromboli. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 95(1–4): 227–245
- Carapezza M L, Granieri D. 2004. CO₂ soil flux at Vulcano (Italy): Comparison between active and passive methods. *Applied Geochemistry*, 19(1): 73–88
- Cardellini C, Chiodini G, Frondini F. 2003. Application of stochastic simulation to CO₂ flux from soil: Mapping and quantification of gas release. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108(B9): 2425
- Cartigny P, Jendrzejewski N, Pineau F, Petit E, Javoy M. 2001. 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 and Planetary Science Letters*, 194(1–2): 241–257
- Chen B, Li Z Y, Zhang D Z, Liu J C, Hu M Y, Zhao J Y, Bi W L, Alpe E E, Xiao Y M, Chow P, Li J. 2014. Hidden carbon in Earth's inner core revealed by shear softening in dense Fe₇C₃. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(50): 17755–17758
- Chiodini G, Cioni R, Guidi M, Raco B, Marini L. 1998. Soil CO₂ flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Applied Geochemistry*

- try, 13(5): 543–552
- Chiodini G, Frondini F, Kerrick D M, Rogie J, Parello F, Peruzzi L, Zanzari A R. 1999. Quantification of deep CO₂ fluxes from Central Italy. Examples of carbon balance for regional aquifers and of soil diffuse degassing. *Chemical Geology*, 159(1–4): 205–222
- Chiodini G, Frondini F, Cardellini C, Parello F, Peruzzi L. 2000. Rate of diffuse carbon dioxide Earth degassing estimated from carbon balance of regional aquifers: The case of central Apennine, Italy. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B4): 8423–8434
- Chiodini G, Frondini F. 2001. Carbon dioxide degassing from the Albani Hills volcanic region, Central Italy. *Chemical Geology*, 177(1–2): 67–83
- Chiodini G, Frondini F, Cardellini C, Granieri D, Marini L, Ventura G. 2001. CO₂ degassing and energy release at Solfatara volcano, Campi Flegrei, Italy. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 106(B8): 16213–16221
- Chiodini G, Cardellini C, Amato A, Boschi E, Caliro S, Frondini F, Ventura G. 2004. Carbon dioxide Earth degassing and seismogenesis in central and southern Italy. *Geophysical Research Letters*, 31(7): L07615
- Chiodini G, Baldini A, Barberi F, Carapezza M L, Cardellini C, Frondini F, Granieri D, Ranaldi M. 2007. Carbon dioxide degassing at Latera caldera (Italy): Evidence of geothermal reservoir and evaluation of its potential energy. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 112(B12): B12204
- Chiodini G, Granieri D, Avino R, Caliro S, Costa A, Minopoli C, Vilardo G. 2010. Non-volcanic CO₂ Earth degassing: Case of Mefite d'Ansanto (southern Apennines), Italy. *Geophysical Research Letters*, 37(11): L11303
- Chiodini G, Paonita A, Aiuppa A, Costa A, Caliro S, De Martino P, Acocella V, Vandemeulebrouck J. 2016. Magmas near the critical degassing pressure drive volcanic unrest towards a critical state. *Nature Communications*, 7: 13712
- Christenson B, Tassi F. 2015. Gases in volcanic lake environments. In: Rouwet D, Christenson B, Tassi F, Vandemeulebrouck J (eds). *Volcanic Lakes*. Berlin Heidelberg: Springer, 125–153
- Crisp D, Atlas R M, Breon F M, Brown L R, Burrows J P, Ciaia P, Connor B J, Doney S C, Fung I Y, Jacob D J, Miller C E, O'Brien D, Pawson S, Randerson J T, Rayner P, Salawitch R J, Sander S P, Sen B, Stephens G L, Tans P P, Toon G C, Wennberg P O, Wofsy S C, Yung Y L, Kuang Z, Chudasama B, Sprague G, Weiss B, Pollock R, Kenyon D, Schroll S. 2004. The orbiting carbon observatory (OCO) mission. *Advances in Space Research*, 34(4): 700–709
- Cruz J V, Coutinho R M, Carvalho M R, Oskarsson N, Gislason S R. 1999. Chemistry of waters from Furnas volcano, São Miguel, Azores: Fluxes of volcanic carbon dioxide and leached material. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 92(1–2): 151–167
- D'Alessandro W, Giammanco S, Parello F, Valenza M. 1997. CO₂ output and $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ from Mount Etna as indicators of degassing of shallow asthenosphere. *Bulletin of Volcanology*, 58(6): 455–458
- D'Alessandro W, Brusca L, Kyriakopoulos K, Michas G, Papadakis G. 2008. Methana, the westernmost active volcanic system of the south Aegean arc (Greece): Insight from fluids geochemistry. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 178(4): 818–828
- D'Arcy F, J Stix, J M de Moor, J Rüdiger, J A Diaz, A Alan, E Corrales. 2018. Drones swoop in to measure gas belched from volcanoes. *Eos*, 99
- Dasgupta R, Hirschmann M M. 2010. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth and Planetary Science Letters*, 298(1–2): 1–13
- Des Marais D J, Moore J G. 1984. Carbon and its isotopes in mid-oceanic basaltic glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 69(1): 43–57
- Di Martino R M R, Camarda M, Gurrieri S, Valenza M. 2013. Continuous monitoring of hydrogen and carbon dioxide at Mt Etna. *Chemical Geology*, 357: 41–51
- Di Martino R M R, Capasso G, Camarda M. 2016. Spatial domain analysis of carbon dioxide from soils on Vulcano Island: Implications for CO₂ output evaluation. *Chemical Geology*, 444: 59–70
- Diaz J A, Pieri D, Arkin C R, Gore E, Griffin T P, Fladelland M, Bland G, Soto C, Madrigal Y, Castillo D, Rojas E, Achí S. 2010. Utilization of *in situ* airborne MS-based instrumentation for the study of gaseous emissions at active volcanoes. *International Journal of Mass Spectrometry*, 295(3): 105–112
- Doukas M P, McGee K A. 2007. A compilation of gas emission-rate data from volcanoes of Cook Inlet (Spurr, Crater Peak, Redoubt, Iliamna, and Augustine) and Alaska Peninsula (Douglas, Fourpeaked, Griggs, Mageik, Martin, Peulik, Ukinrek Maars, and Veniaminof), Alaska, from 1995–2006. US Geological Society Open File Report 2007–1400. Virginia: US Geological Society
- Du J G, Li S Q, Zhao Y, Ren J Z, Sun R B, Duamu H S. 1999. Geochemical characteristics of gases from the Wudalianchi volcanic area, Northeastern China. *Acta Geologica Sinica*, 73(2): 225–229
- Edmonds M, Aiuppa A, Humphreys M, Moretti R, Giudice G, Martin R S, Herd R A, Christopher T. 2010. Excess volatiles supplied by mingling of mafic magma at an andesite arc volcano. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11(4): Q04005
- Etiopio G, Beneduce P, Calcaro M, Favali P, Frugoni F, Schiattarella M, Smriglio G. 1999. Structural pattern and CO₂-CH₄ degassing of Ustica Island, Southern Tyrrhenian basin. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 88(4): 291–304
- Evans W C, Bergfeld D, McGimsey R G, Hunt A G. 2009. Diffuse gas emissions at the Ukinrek Maars, Alaska: Implications for magmatic degassing and volcanic monitoring. *Applied Geochemistry*, 24(4): 527–535
- Faure G. 1986. Principles of isotope geology. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons
- Faure G. 2001. Origin of igneous rocks: The isotopic evidence. Berlin, Heidelberg: Springer, 1–392
- Favara R, Giammanco S, Inguaggiato S, Pecoraino G. 2001. Preliminary estimate of CO₂ output from Pantelleria Island volcano (Sicily, Italy): Evidence of active mantle degassing. *Applied Geochemistry*, 16(7–8): 883–894
- Fischer T P, Giggenbach W F, Sano Y, Williams S N. 1998. Fluxes and

- sources of volatiles discharged from Kudryavy, a subduction zone volcano, Kurile Islands. *Earth and Planetary Science Letters*, 160(1-2): 81-96
- Foley S F. 2011. A reappraisal of redox melting in the earth's mantle as a function of tectonic setting and time. *Journal of Petrology*, 52(7-8): 1363-1391
- Foley S F, Fischer T P. 2017. An essential role for continental rifts and lithosphere in the deep carbon cycle. *Nature Geoscience*, 10(12): 897-902
- Fronadini F, Chiodini G, Caliro S, Cardellini C, Granieri D, Ventura G. 2004. Diffuse CO₂ degassing at Vesuvio, Italy. *Bulletin of Volcanology*, 66(7): 642-651
- Gambardella B, Cardellini C, Chiodini G, Fronadini F, Marini L, Ottomello G, Vetuschci Zuccolini M. 2004. Fluxes of deep CO₂ in the volcanic areas of central-southern Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 136(1-2): 31-52
- Gerlach T M. 1989. Degassing of carbon dioxide from basaltic magma at spreading centers: II. Mid-oceanic ridge basalts. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 39(2-3): 221-232
- Gerlach T M. 1991. Present-day CO₂ emissions from volcanos. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 72(23): 249-255
- Giammanco S, Parelo F, Gambardella B, Schifano R, Pizzullo S, Gallante G. 2007. Focused and diffuse effluxes of CO₂ from mud volcanoes and mofettes south of Mt. Etna (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 165(1-2): 46-63
- Goepel A, Lonschinski M, Viereck L, Büchel G, Kukowski N. 2015. Volcano-tectonic structures and CO₂-degassing patterns in the Laacher See basin, Germany. *International Journal of Earth Sciences*, 104(5): 1483-1495
- Guo Z F, Liu J Q, Chen X Y. 2007. Effect of Miocene basaltic volcanism in Shanwang (Shandong Province, China) on environmental changes. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 50(12): 1823-1827
- Halmer M M, Schmincke H U, Graf H F. 2002. The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere: A global data set for the past 100 years. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 115(3-4): 511-528
- Hernández P A, Salazar J M, Shimoike Y, Mori T, Notsu K, Pérez N. 2001a. Diffuse emission of CO₂ from Miyakejima volcano, Japan. *Chemical Geology*, 177(1-2): 175-185
- Hernández P A, Notsu K, Salazar J M, Mori T, Natale G, Okada H, Virgili G, Shimoike Y, Sato M, Pérez N M. 2001b. Carbon dioxide degassing by advective flow from Usu volcano, Japan. *Science*, 292(5514): 83-86
- Hernández P A, Notsu K, Tsurumi M, Mori T, Ohno M, Shimoike Y, Salazar J, Pérez N. 2003. Carbon dioxide emissions from soils at Hakkoda, north Japan. *Journal of Geophysical Research*, 108(B4): 2210
- Hernández P A, Notsu K, Okada H, Mori T, Sato M, Barahona F, Pérez N M. 2006. Diffuse emission of CO₂ from Showa-Shinzan, Hokkaido, Japan: A sign of volcanic dome degassing. *Pure and Applied Geophysics*, 163(4): 869-881
- Hernández P A, Pérez N M, Fridriksson T, Egbert J, Ilyinskaya E, Thórhallsson A, Ívarsson G, Gíslason G, Gunnarsson I, Jónsson B, Padrón E, Melián G, Mori T, Notsu K. 2012. Diffuse volcanic degassing and thermal energy release from Hengill volcanic system, Iceland. *Bulletin of Volcanology*, 74(10): 2435-2448
- Hilton D R, Fischer T P, Marty B. 2002. Noble gases and volatile recycling at subduction zones. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47(1): 319-370
- Hoke L, Lamb S, Hilton D R, Poreda R J. 2000. Southern limit of mantle-derived geothermal helium emissions in Tibet: Implications for lithospheric structure. *Earth and Planetary Science Letters*, 180(3-4): 297-308
- Huang S P. 2012. Geothermal energy in China. *Nature Climate Change*, 2(8): 557-560
- Hutchison W, Mather T A, Pyle D M, Biggs J, Yirgu G. 2015. Structural controls on fluid pathways in an active rift system: A case study of the Aluto volcanic complex. *Geosphere*, 11(3): 542-562
- Inguaggiato S, Mazot A, Diliberto I S, Inguaggiato C, Madonia P, Rouwet D, Vita F. 2012. Total CO₂ output from Vulcano island (Aeolian Islands, Italy). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(2): Q02012
- Inguaggiato S, Vita F, Cangemi M, Mazot A, Sollami A, Calderone L, Morici S, Jacome Paz M P. 2017. Stromboli volcanic activity variations inferred from observations of fluid geochemistry: 16 years of continuous monitoring of soil CO₂ fluxes (2000-2015). *Chemical Geology*, 469: 69-84
- Inguaggiato S, Diliberto I S, Federico C, Paonita A, Vita F. 2018. Review of the evolution of geochemical monitoring, networks and methodologies applied to the volcanoes of the Aeolian Arc (Italy). *Earth-Science Reviews*, 176: 241-276
- Italiano F, Martelli M, Martinelli G, Nuccio P M. 2000. Geochemical evidence of melt intrusions along lithospheric faults of the Southern Apennines, Italy: Geodynamic and seismogenic implications. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B6): 13569-13578
- James E R, Manga M, Rose T P. 1999. CO₂ degassing in the Oregon cascades. *Geology*, 27(9): 823-826
- Kagoshima T, Sano Y, Takahata N, Maruoka T, Fischer T P, Hattori K. 2015. Sulphur geodynamic cycle. *Scientific Reports*, 5: 8330
- Kelemen P B, Manning C E. 2015. Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(30): E3997-E4006
- Keller G. 2005. Biotic effects of late Maastrichtian mantle plume volcanism: Implications for impacts and mass extinctions. *Lithos*, 79(3-4): 317-341
- Kelley D S, Lilley M D, Früh-Green G L. 2004. Volatiles in submarine environments: Food for life. In: Wilcock W S D, DeLong E F, Kelley D S, Baross J A, Craig C S (eds). *The Subseafloor Biosphere at Mid-Ocean Ridges*. Washington DC: AGU, 167-189
- Kerrick D M, McKibben M A, Seward T M, Caldeira K. 1995. Convective hydrothermal CO₂ emission from high heat flow regions. *Chemical Geology*, 121(1-4): 285-293
- Kerrick D M. 2001. Present and past nonanthropogenic CO₂ degassing

- from the solid earth. *Reviews of Geophysics*, 39(4) : 565–585
- Koepfenick K W, Brantley S L, Thompson J M, Rowe G L, Nyblade A A, Mosby C. 1996. Volatile emissions from the crater and flank of Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 101(B6) : 13819–13830
- Kusakabe M. 2015. Evolution of CO₂ content in Lakes Nyos and Monoun, and sub-lacustrine CO₂-recharge system at Lake Nyos as envisaged from CO₂/³He ratios and noble gas signatures. In: Rouwet D, Christenson B, Tassi F, Vandemeulebrouck J (eds). *Volcanic Lakes*. Berlin, Heidelberg: Springer, p427–450
- Kutterolf S, Jegen M, Mitrovica J X, Kwasnitschka T, Freundt A, Huybers P J. 2013. A detection of Milankovitch frequencies in global volcanic activity. *Geology*, 41(2) : 227–230
- Lee C T A, Shen B, Slotnick B S, Liao K, Dickens G R, Yokoyama Y, Lenardic A, Dasgupta R, Jellinek M, Lackey J S, Schneider T, Tice M M. 2013. Continental arc-island arc fluctuations, growth of crustal carbonates, and long-term climate change. *Geosphere*, 9(1) : 21–36
- Lee C T A, Lackey J S. 2015. Global continental arc flare-ups and their relation to long-term greenhouse conditions. *Elements*, 11(2) : 125–130
- Lee H, Muirhead J D, Fischer T P, Ebinger C J, Kattenhorn S A, Sharp Z D, Kianji G. 2016. Massive and prolonged deep carbon emissions associated with continental rifting. *Nature Geoscience*, 9(2) : 145–149
- Lelli M, Raco B, Norelli F, Virgili G, Continanza D. 2016. Automatic semi-continuous accumulation chamber for diffuse gas emissions monitoring in volcanic and non-volcanic areas. In: EGU General Assembly 2016. Vienna Austria: EGU
- Lewicki J L, Fischer M L, Hilley G E. 2008. Six-week time series of eddy covariance CO₂ flux at Mammoth Mountain, California: Performance evaluation and role of meteorological forcing. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 171(3–4) : 178–190
- Liuzzo M, Gurrieri S, Giudice G, Giuffrida G. 2013. Ten years of soil CO₂ continuous monitoring on Mt. Etna: Exploring the relationship between processes of soil degassing and volcanic activity. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(8) : 2886–2899
- Mao X M, Wang Y X, Chudaeov O V, Wang X. 2009. Geochemical evidence of gas sources of CO₂-rich cold springs from Wudalianchi, Northeast China. *Journal of Earth Science*, 20(6) : 959–970
- Martin R S, Sawyer G M, Spampinato L, Salerno G G, Ramirez C, Ilyinskaya E, Witt M L I, Mather T A, Watson I M, Phillips J C, Oppenheimer C. 2010. A total volatile inventory for Masaya Volcano, Nicaragua. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B9) : B09215
- Marty B, Le Cloarec M F. 1992. Helium-3 and CO₂ fluxes from subaerial volcanoes estimated from polonium-210 emissions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 53(1–4) : 67–72
- Marty B, Tolstikhin I N. 1998. CO₂ fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes. *Chemical Geology*, 145(3–4) : 233–248
- McGee K A, Doukas M P, Gerlach T M. 2001. Quiescent hydrogen sulfide and carbon dioxide degassing from Mount Baker, Washington. *Geophysical Research Letters*, 28(23) : 4479–4482
- Métrich N, Allard P, Aiuppa A, Bani P, Bertagnini A, Shinohara H, Parello F, Di Muro A, Garaebiti E, Belhadj O, Massare D. 2011. Magma and volatile supply to post-collapse volcanism and block resurgence in Siwi Caldera (Tanna Island, Vanuatu Arc). *Journal of Petrology*, 52(6) : 1077–1105
- Minissale A, Evans W C, Magro G, Vaselli O. 1997. Multiple source components in gas manifestations from north-central Italy. *Chemical Geology*, 142(3–4) : 175–192
- Mörner N A, Etiope G. 2002. Carbon degassing from the lithosphere. *Global and Planetary Change*, 33(1–2) : 185–203
- Newell D L, Jessup M J, Cottle J M, Hilton D R, Sharp Z D, Fischer T P. 2008. Aqueous and isotope geochemistry of mineral springs along the southern margin of the Tibetan plateau: Implications for fluid sources and regional degassing of CO₂. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(8) : Q08014
- Nickschick T, Kämpf H, Flechsig C, Mrlina J, Heinicke J. 2015. CO₂ degassing in the Hartoušov mofette area, western Eger Rift, imaged by CO₂ mapping and geoelectrical and gravity surveys. *International Journal of Earth Sciences*, 104(8) : 2107–2129
- O'Nions R K, Oxburgh E R. 1988. Helium, volatile fluxes and the development of continental crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 90(3) : 331–347
- Oppenheimer C, Scaillet B, Martin R S. 2011. Sulfur degassing from volcanoes: Source conditions, surveillance, plume chemistry and earth system impacts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 73(1) : 363–421
- Paternoster M. 2005. Mt. Vulture volcano (Italy): A geochemical contribution to the origin of fluids and to a better definition of its geodynamic setting. Doctoral Thesis. Sicily, Italy: University of Palermo, 92
- Paz J M P, Taran Y, Inguaggiato S, Collard N. 2016. CO₂ flux and chemistry of El Chichón crater lake (México) in the period 2013–2015: Evidence for the enhanced volcano activity. *Geophysical Research Letters*, 43(1) : 127–134
- Pecoraino G, Brusca L, D' Alessandro W, Giammanco S, Inguaggiato S, Longo M. 2005. Total CO₂ output from Ischia Island volcano (Italy). *Geochemical Journal*, 39(5) : 451–458
- Pedone M, Viveiros F, Aiuppa A, Giudice G, Grassa F, Gagliano A L, Francoforte V, Ferreira T. 2015. Total (fumarolic + diffuse soil) CO₂ output from Furnas volcano. *Earth, Planets and Space*, 67(1) : 174
- Pérez N M, Nakai S, Wakita H, Notsu K, Talai B. 1998. Anomalous diffuse degassing of Helium-3 and CO₂ related to the active ring-fault structure at Rabaul Caldera, Papua New Guinea. In: Abstract AGU Fall Meet. USA: AGU, V12B–11
- Pérez N M, Hernandez P A, Padilla G, Nolasco D, Barrancos J, Melian G, Padron E, Dionis S, Calvo D, Rodriguez F, Notsu K, Mori T, Kusakabe M, Arpa M C, Reniva P, Ibarra M. 2011. Global CO₂ emission from volcanic lakes. *Geology*, 39(3) : 235–238
- Resing J A, Lupton J E, Feely R A, Lilley M D. 2004. CO₂ and ³He in hydrothermal plumes: Implications for mid-ocean ridge CO₂ flux. *Earth and Planetary Science Letters*, 226(3–4) : 449–464
- Rogie J D, Kerrick D M, Chiodini G, Frondini F. 2000. Flux measure-

- ments of nonvolcanic CO₂ emission from some vents in central Italy. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B4): 8435–8445
- Rose T P, Lee Davisson M. 1996. Radiocarbon in hydrologic systems containing dissolved magmatic carbon dioxide. *Science*, 273(5280): 1367–1370
- Rose W I, Chuan R L, Giggenbach W F, Kyle P R, Symonds R B. 1986. Rates of sulfur dioxide and particle emissions from White Island volcano, New Zealand, and an estimate of the total flux of major gaseous species. *Bulletin of Volcanology*, 48(4): 181–188
- Salazar J M L, Hernández P A, Pérez N M, Melián G, Álvarez J, Segura F, Notsu K. 2001. Diffuse emission of carbon dioxide from Cerro Negro volcano, Nicaragua, Central America. *Geophysical Research Letters*, 28(22): 4275–4278
- Salazar J M L, Hernández P A, Pérez N M, Olmos R, Barahona F, Cartagena R, Soriano T, López D L, Sumino H, Notsu K. 2004. Spatial and temporal variations of diffuse CO₂ degassing at the Santa Ana-Izalco-Coatepeque volcanic complex, El Salvador, Central America. *Geological Society of America Special Papers*, 375: 135–146
- Sano Y, Tominaga T, Nakamura Y, Wakita H. 1982. ³He/⁴He ratios of methane-rich natural gases in Japan. *Geochemical Journal*, 16(5): 237–245
- Sano Y, Williams S N. 1996. Fluxes of mantle and subducted carbon along convergent plate boundaries. *Geophysical Research Letters*, 23(20): 2749–2752
- Sano Y, Fischer T P. 2013. The Analysis and Interpretation of Noble Gases in Modern Hydrothermal Systems. In: Burnard P (ed). *The Noble Gases as Geochemical Tracers*. Berlin Heidelberg: Springer, 249–317
- Sawyer G M, Salerno G G, Le Blond J S, Martin R S, Spampinato L, Roberts T J, Mather T A, Witt M L I, Tsanev V I, Oppenheimer C. 2011. Gas and aerosol emissions from Villarrica volcano, Chile. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 203(1–2): 62–75
- Schipek M, Sieland D, Steinbrückner D, Ponépal K, Bauer K, Merkel B. 2013. CO₂ fluxes in the submarine hydrothermal system of Panarëa. *Goldschmidt Abstracts 2013. Mineralogical Magazine*, 77: 2154
- Schmincke H U. 2004. *Volcanism*. Berlin: Springer, 1–325
- Self S, Black S, Sharma K, Widdowson M, Sephton S. 2008. Sulfur and chlorine in Late Cretaceous Deccan magmas and eruptive gas release. *Science*, 319(5870): 1654–1657
- Seward T M, Kerrick D M. 1996. Hydrothermal CO₂ emission from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Earth and Planetary Science Letters*, 139(1–2): 105–113
- Shimoike Y, Kazahaya K, Shinohara H. 2002. Soil gas emission of volcanic CO₂ at Satsuma-Iwojima volcano, Japan. *Earth, Planets and Space*, 54(3): 239–247
- Shinohara H, Kazahaya K, Saito G, Fukui K, Odai M. 2003. Variation of CO₂/SO₂ ratio in volcanic plumes of Miyakejima: Stable degassing deduced from heliborne measurements. *Geophysical Research Letters*, 30(5): 1208
- Shinohara H. 2005. A new technique to estimate volcanic gas composition: Plume measurements with a portable multi-sensor system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 143(4): 319–333
- Shinohara H. 2013. Volatile flux from subduction zone volcanoes: Insights from a detailed evaluation of the fluxes from volcanoes in Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 268: 46–63
- Sigurdsson H. 2000. *Encyclopedia of volcanoes*. New York: Academic Press, 1–1384
- Sorey M L, Evans W C, Kennedy B M, Farrar C D, Hainsworth L J, Hausback B. 1998. Carbon dioxide and helium emissions from a reservoir of magmatic gas beneath Mammoth Mountain, California. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 103(B7): 15303–15323
- Sun Y T, Guo Z F, Liu J Q, Du J G. 2018. CO₂ diffuse emission from maar lake: An example in Changbai volcanic field, NE China. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 349: 146–162
- Sverjensky D A, Stagno V, Huang F. 2014. Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle. *Nature Geoscience*, 7(12): 909–913
- Symonds R B, Reed M H, Rose W I. 1992. Origin, speciation, and fluxes of trace-element gases at Augustine volcano, Alaska: Insights into magma degassing and fumarolic processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(2): 633–657
- Toutain J P, Sortino F, Baubron J C, Richon P, Surono, Sumarti S, Nonell A. 2009. Structure and CO₂ budget of Merapi volcano during inter-eruptive periods. *Bulletin of Volcanology*, 71(7): 815–826
- Van Soest M C, Hilton D R, Kreulen R. 1998. Tracing crustal and slab contributions to arc magmatism in the Lesser Antilles island arc using helium and carbon relationships in geothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(19–20): 3323–3335
- Varekamp J C, Kreulen R, Poorter R P E, Van Bergen M J. 1992. Carbon sources in arc volcanism, with implications for the carbon cycle. *Terra Nova*, 4(3): 363–373
- Wallace P J. 2005. Volatiles in subduction zone magmas: Concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 140(1–3): 217–240
- Walter M J, Kohn S C, Araujo D, Bulanova G P, Smith C B, Gaillou E, Wang J, Steele A, Shirey S B. 2011. Deep mantle cycling of oceanic crust: Evidence from diamonds and their mineral inclusions. *Science*, 334(6052): 54–57
- Wardell L J, Kyle P R, Dunbar N, Christenson B. 2001. White Island volcano, New Zealand: Carbon dioxide and sulfur dioxide emission rates and melt inclusion studies. *Chemical Geology*, 177(1–2): 187–200
- Wardell L J, Kyle P R, Campbell A R. 2003. Carbon dioxide emissions from fumarolic ice towers, Mount Erebus volcano, Antarctica. In: Oppenheimer C, Pyle DM, Barclay J (eds). *Volcanic Degassing*. Geological Society, London, Special Publications, 213(1): 213–246
- Wardell L J, Kyle P R, Chaffin C. 2004. Carbon dioxide and carbon monoxide emission rates from an alkaline intra-plate volcano: Mt. Erebus, Antarctica. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 131(1–2): 109–121

- Wen H Y, Yang T F, Lan T F, Lee H F, Lin C H, Sano Y, Chen C H. 2016. Soil CO₂ flux in hydrothermal areas of the Tatun Volcano Group, Northern Taiwan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 321: 114–124
- Werner C, Wyngaard J C, Brantley S L. 2000. Eddy-correlation measurement of hydrothermal gases. *Geophysical Research Letters*, 27 (18): 2925–2928
- Werner C, Brantley S. 2003. CO₂ emissions from the Yellowstone volcanic system. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4(7): 1061
- Werner C, Cardellini C. 2006. Comparison of carbon dioxide emissions with fluid upflow, chemistry, and geologic structures at the Rotorua geothermal system, New Zealand. *Geothermics*, 35(3): 221–238
- Werner C, Hurwitz S, Evans W C, Lowenstern J B, Bergfeld D, Heasler H, Jaworowski C, Hunt A. 2008. Volatile emissions and gas geochemistry of Hot Spring Basin, Yellowstone National Park, USA. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 178(4): 751–762
- White R V, Saunders A D. 2005. Volcanism, impact and mass extinctions: Incredible or credible coincidences? *Lithos*, 79(3–4): 299–316
- Williams S N, Schaefer S J, Marta Lucia Calvache V, Lopez D. 1992. Global carbon dioxide emission to the atmosphere by volcanoes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(4): 1765–1770
- Xu S, Zheng G D, Xu Y C. 2012. Helium, Argon and Carbon isotopic compositions of spring gases in the Hainan island, China. *Acta Geologica Sinica*, 86(6): 1515–1523
- Xu S, Zheng G D, Nakai S, Wakita H, Wang X B, Guo Z F. 2013. Hydrothermal He and CO₂ at Wudalianchi intra-plate volcano, NE China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 62: 526–530
- Zapata G J, Calvache V M L, Cortés J G P, Fischer T P, Garzon V G, Gómez M D, Narváez M L, Ordóñez V M, Ortega E A, Stix J, Torres C R, Williams S N. Williams S. 1997. SO₂ fluxes from Galeras volcano, Colombia, 1989–1995: Progressive degassing and conduit obstruction of a Decade Volcano. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 77(1–4): 195–208
- Zellmer G F, Edmonds M, Straub S M. 2015. Volatiles in subduction zone magmatism. *Geological Society, London, Special Publications*, 410(1): 1–17
- Zhang L H, Guo Z F, Sano Y, Zhang M L, Sun Y T, Cheng Z H, Yang T F. 2017a. Flux and genesis of CO₂ degassing from volcanic-geothermal fields of Gulu-Yadong rift in the Lhasa terrane, South Tibet: Constraints on characteristics of deep carbon cycle in the India-Asia continent subduction zone. *Journal of Asian Earth Sciences*, 149: 110–123
- Zhang L M, Wang C S, Wignall P B, Kluge T, Wan X Q, Wang Q, Gao Y. 2018. Deccan volcanism caused coupled pCO₂ and terrestrial temperature rises, and pre-impact extinctions in northern China. *Geology*, 46(3): 271–274
- Zhang M L, Guo Z F, Sano Y, Cheng Z H, Zhang L H. 2015. Stagnant subducted Pacific slab-derived CO₂ emissions: Insights into magma degassing at Changbaishan volcano, NE China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 106: 49–63
- Zhang M L, Guo Z F, Sano Y, Zhang L H, Sun Y T, Cheng Z H, Yang T F. 2016. Magma-derived CO₂ emissions in the Tengchong volcanic field, SE Tibet: Implications for deep carbon cycle at intra-continent subduction zone. *Journal of Asian Earth Sciences*, 127: 76–90
- Zhang M L, Guo Z F, Zhang L H, Sun Y T, Cheng Z H. 2017b. Geochemical constraints on origin of hydrothermal volatiles from southern Tibet and the Himalayas: Understanding the degassing systems in the India-Asia continental subduction zone. *Chemical Geology*, 469: 19–33
- Zimmer M, Tassi F, Vaselli O, Kujawa C, Cabassi J, Erzinger J. 2015. The gas membrane sensor (GMS) method: A new analytical approach for real-time gas concentration measurements in volcanic lakes. *Geological Society, London, Special Publications*, 437(1): 223–232
- 成智慧, 郭正府, 张茂亮, 张丽红. 2012. 腾冲新生代火山区温泉 CO₂ 气体排放通量研究. *岩石学报*, 28(4): 1217–1224
- 成智慧, 郭正府, 张茂亮, 张丽红. 2014. 腾冲新生代火山区 CO₂ 气体释放通量及其成因. *岩石学报*, 30(12): 3657–3670
- 高玲, 上官志冠, 魏海泉. 2010. 长白山天池火山口内湖滨温泉地球化学. *矿物岩石地球化学通报*, 29(3): 244–249
- 郭正府, 李晓惠, 张茂亮. 2010. 火山活动与深部碳循环的关系. *第四纪研究*, 30(3): 497–505
- 郭正府, 张茂亮, 成智慧, 张丽红, 刘嘉麒. 2014. 中国大陆新生代典型火山区温室气体释放的规模及其成因. *岩石学报*, 30(11): 3467–3480
- 郭正府, 张茂亮, 孙玉涛, 成智慧, 张丽红, 刘嘉麒. 2015. 火山温室气体释放通量与观测的研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 34(4): 690–700
- 郭正府, 郑国东, 孙玉涛, 张茂亮, 张丽红, 成智慧. 2017. 中国大陆地质源温室气体释放. *矿物岩石地球化学通报*, 36(2): 204–212
- 金性春, 于开平. 2003. 俯冲工厂和大陆物质的俯冲再循环研究. *地球科学进展*, 18(5): 737–744
- 刘嘉麒. 1999. 中国火山. 北京: 科学出版社, 1–93
- 上官志冠, 赵慈平, 高玲. 2006. 中国活动火山区甲烷的碳同位素研究. *岩石学报*, 22(6): 1458–1464
- 上官志冠, 武成智. 2008. 中国休眠火山区岩浆来源气体地球化学特征. *岩石学报*, 24(11): 2638–2646
- 魏海泉. 2014. 长白山天池火山. 北京: 地震出版社, 1–448
- 杨清福, 原晓军, 武成智, 盘晓东, 张羽. 2018. 中朝边境天池破火山口湖底地形多波束测深探测. *岩石学报*, 34(1): 185–193
- 张继, 李海平, 陈青, 张航, 周波. 2015. 俯冲带研究进展与问题. *地质调查与研究*, 38(1): 18–27, 34
- 张丽红, 郭正府, 张茂亮, 成智慧. 2014. 高温地热区土壤微渗漏的温室气体释放通量研究: 以藏南羊八井地热田为例. *岩石学报*, 30(12): 3612–3626
- 张丽红, 郭正府, 郑国东, 张茂亮, 孙玉涛, 成智慧, 马向贤. 2017. 藏南新生代火山地热区温室气体的释放通量与成因: 以谷露亚东裂谷为例. *岩石学报*, 33(1): 250–266
- 张茂亮, 郭正府, 成智慧, 张丽红, 郭文峰. 2011a. 火山区温室气体排放研究进展. *地球科学进展*, 26(12): 1235–1247
- 张茂亮, 郭正府, 成智慧, 张丽红, 郭文峰, 杨灿尧, 付庆州, 温心怡. 2011b. 长白山火山区温泉温室气体排放通量研究. *岩石学报*, 27(10): 2898–2904

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)

III
来)。曾获 2015 年美国石油地质家学会“Wallace E Pratt Memorial Award”奖 2017 年国际地球化学学会“Hitchon Award”奖。曾获得中国科学院科技进步奖一等奖 1 项、二等奖 1 项。



王晓锋,1979 年生,西北大学地质学系研究员,博士生导师。主要从事石油天然气地球化学研究工作。完善了有机质成烃演化过程中氢元素的地球化学行为,总结了天然气甲烷氢同位素组成的影响因素及不同类型天然气氢同位

素组成特征;建立了低熟气地球化学鉴别指标体系,提出低熟气成烃的关键制约因素;利用典型页岩气地球化学剖面,揭示了烷烃气体吸附/解吸过程的地球化学分馏,提出烷烃气体的微生物相对氧化速度。第一及通讯作者发表论文 20 余篇,其中 SCI 收录 9 篇。



刘国明,1971 年生,毕业于防灾技术高等专科学校,吉林省长白山天池火山监测站正研级高级工程师。主要从事火山监测、火山地震学和气体地球化学研究工作。

负责中国地震局地震科技星火计划、国家自然科学基金等多个科研项目,发表论文 20 余篇。在火山地震学、火山区地球介质属性随时间变化、火山区微地震检测和定位、地震诱发等方面有较深入研究。吉林省火山监测科研团队负责人、中国火山监测学科技术推进组成员。历任中国灾害防御协会火山专业委员会委员、国际火山学与地球内部化学协会(IAVCEI)中国委员会委员。



李其林,1988 年生,云南省地震局防灾研究所助理研究员。2015 年于云南大学毕业,获理学博士学位。主要从事水化、深源流体及地震相关研究工作。



李静,1982 年生,防灾科技学院讲师。从事地震地下流体观测、气体地球化学研究。主要专注于断裂带土壤气地球化学的相关研究,通过研究首都圈附近活动断裂带的脱气特征,探讨活动断裂的分

布、构造活动性、地震危险性及其产生的环境灾害效应。



张川统,1990 年生,桂林理工大学博士研究生。主要从事陨石、地外样品稀有气体以及宇宙暴露年龄测定等方面的研究;利用氧同位素等探究 HED 族陨石与灶神星和其它玄武质小行星的相互关系。

以第一作者发表 SCI 和中文核心期刊论文 3 篇,主持广西自治区厅级科研项目一项。



王云,1985 年生,云南省地震局助理研究员,在读博士生。主要从事深部流体与火山、地热及构造活动的关系,以及深部流体活动在地震孕育与发生过程中的作用机理等地球化学研究。在 SCI、中文

核心期刊上发表论文 10 篇。先后主持省部级项目 1 项,国家自然科学基金青年项目 1 项。

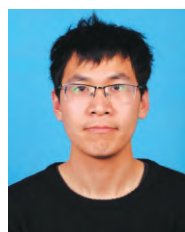


赵文斌,1993 年生,中国科学院地质与地球物理研究所博士研究生,研究方向为火山学,主要利用气体地球化学与岩石地球化学结合的方法,开展我国东北五大连池火山区温室气体的释放与火山

成因方面的研究。



路畅,1993 年生,中国地震局地震预测研究所研究生,2016 年毕业于吉林大学地质学专业,现主要研究方向为流体地球化学。



鹿亚飞,1992 年生,中国地震局地震预测研究所硕士研究生。主要研究方向为气体地球化学与高温高压实验岩石学。