



Views & Comments

深碳观测计划——对地球内部碳的十年探索

Craig M. Schiffries, Andrea Johnson Mangum, Jennifer L. Mays, Michelle Hoon-Starr, Robert M. Hazen

Geophysical Laboratory, Carnegie Institution for Science, Washington, DC 20015, USA

1. 概述

深碳观测计划(DCO)是一项为期十年的科研项目,旨在调查地球中碳的储量、运移、存在形式和起源。地球上超过90%的碳很可能存在于地球深部,DCO的核心任务是理解地球完整的碳循环过程——超出以往研究主要关注的大气、大洋和浅地壳环境,拓展到包括地球深部在内的碳循环[1, 2]。通过十年的焦点研究,DCO科学家在地球上碳的物理、化学和生物作用方面取得了重大发现。

为了探究涉及多学科的科学问题,DCO联合了全球超过1200名科学家,把他们大致分为四个科学共同体:极端物理和化学、库藏与流量、深部能源和深部生命(表1)。该项目同时强调了四个能链接各团体的交叉活动——数据科学、仪器使用、野外工作以及建模和可视化,同时,几个跨领域的研究小组为整个DCO提供必要的支持与帮助(图1)。

除了科学上取得的进步,DCO还在全球范围内创造了一个跨学科的、国际化的不朽遗产,即成功地在50多个国家建立了由地质学家、物理学家、化学家和生物学家组成的多样化的、动态的、协同的科学共同体。特别地,DCO一直通过支持处于科研起步阶段,但将会在接下来的几十年里坚持探索、发现的科学家,来培养下一代从事深碳研究的研究员。

DCO的愿景、核心问题和科学目标最初是在2008年卡内基科学研究所举办的国际深碳循环研讨会上提出

的。这次研讨会成功地向Alfred P. Sloan基金会提出:自2009年到2019年,建立一个为期十年的深部碳科学研究项目。Alfred P. Sloan基金会承诺在未来十年内向DCO提供共计5000万美元的种子基金。DCO利用Alfred P. Sloan基金会的支持,从国际组织、国家科学机构、基金会和私营部门获得了超过5亿美元的支持。

2. 极端物理和化学共同体

DCO极端物理和化学共同体致力于提升我们对碳在极端条件下的物理、化学行为的理解,如在地球深部和其他星球上所发现的极端环境。在我们对极端条件下矿物、岩浆和熔体中的碳以及含水流体的理解上,该团队正在取得突破性的进展。DCO科学家发表了一系列关于高温高压下含碳矿物性质的新成果,包括碳酸盐矿物、碳合物、干冰(CO₂)及其包合物的结构、压缩性和弹性性质。其中一项发现是随着温度、压力的升高,具sp³杂化碳的相形成了由碳、氧组成的四面体配位。在常温常压下,CO₂是线形分子;然而,在足够高的压力下,CO₂转变成由4个氧原子四面体配合碳原子形成的聚合框架结构[3]。CO₂致密集合态可能是行星内部碳潜在的储库。四面体配位的碳的稳定性具有深远的意义,即这种碳可以取代硅酸盐矿物中四面体配位的硅。这样的取代机制已经被实验所证实[4],指示了地球和其他行星内部碳潜在的库藏。DCO科学家开展了大量极端条件下碳酸盐矿物性质的研究。在常温常压下,碳酸盐矿物中

表1 DCO 十年目标

| DCO Science Community | Decadal Goals |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Extreme Physics and Chemistry | <ul style="list-style-type: none"> • Seek and identify possible new carbon-bearing materials in Earth and planetary interiors • Characterize the structural and dynamical properties of materials and identify their reactions and transformations at conditions relevant to Earth and planetary interiors • Develop, extend, combine, and exploit experimental tools to investigate carbon-bearing samples in new regimes of pressure, temperature, and bulk composition • Develop, extend, and improve databases and simulations of deep carbon material properties, reactions, and transport for integration with quantitative models of global carbon cycling |
| Reservoirs and Fluxes | <ul style="list-style-type: none"> • Establish open access, continuous information streams on volcanic gas emission and related activity • Determine the chemical forms and distribution of carbon in Earth's deepest interior • Determine the seafloor carbon budget and global rates of carbon input into subduction zones • Estimate the net direction and magnitude of tectonic carbon fluxes from the mantle and crust to the atmosphere • Develop a robust overarching global carbon cycle model through deep time, including the earliest Earth and coevolution of the geosphere and biosphere • Produce quantitative models of global carbon cycling at various scales, including the planetary scale (mantle convection), tectonic scale (subduction zone, orogeny, rift, volcano), and reservoir scale (core, mantle, crust, hydrosphere) |
| Deep Energy | <ul style="list-style-type: none"> • Utilize field-based investigations of approximately 25 globally representative terrestrial and marine environments to determine processes controlling the origin, form, quantities, and movements of abiotic gases and organic species in Earth's crust and uppermost mantle • Implement the use of DCO-sponsored instrumentation, especially revolutionary isotopologue measurements, to discriminate the abiotic versus biotic origin of methane gas and organic species sampled from global terrestrial and marine field sites • Quantify as a function of temperature, pressure, fluid and solid compositions, and redox state the mechanisms and rates of fluid-rock interactions that produce hydrogen (H₂), abiotic forms of hydrocarbon gases, and more complex organic compounds • Integrate our quantitative understanding of the processes that control the origins, forms, quantities, and movements of abiotic vs. biotic carbon compounds with quantitative models of global carbon cycling |
| Deep Life | <ul style="list-style-type: none"> • Determine the processes that define the diversity and distribution of deep life as it relates to the carbon cycle • Determine the environmental limits of deep life • Determine the interactions between deep life and carbon cycling on Earth |

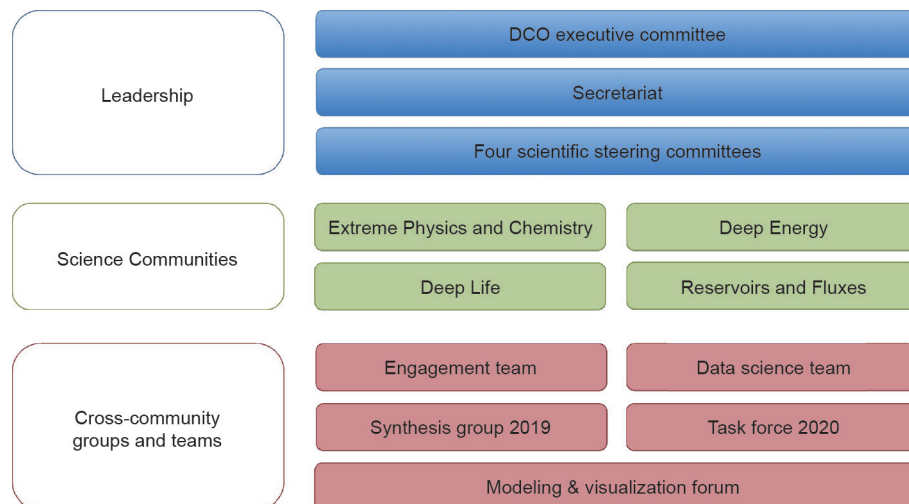


图1. DCO 组织结构。

的碳形成三角面状结构单元。在高压下，碳酸盐矿物转变为更致密的结构，在该结构中，碳四面体配位链接4个氧原子[5–11]——该发现对深部碳循环中碳酸盐矿物的稳定性和性质有重要意义[12, 13]。在极端条件下所

开展的铁-碳体系互补实验提供了关于碳在地核中复杂作用的相互冲突的证据[14–16]。岩浆海作用限定了碳的初始分布和深部碳循环进一步发展的条件[17]。岩浆也是将碳从地球内部带到表面的主要载体[18]。反之，

碳通过诱发矿物中结构水的熔融和迁移来影响地球深部动力学过程[19]。熔融作用也会对俯冲到地幔深处的碳的循环产生重要影响。再生洋壳的相熔融关系表明，俯冲板块在转换带经历熔融作用并脱去碳酸盐组分，进而形成深部碳俯冲的屏障[20]。近期实验研究显示，碳酸质液体为弧下浅部区域的碳循环提供了一个重要的潜在途径[21]。

在我们对于液态流体在深部碳循环中的作用的认知上，DCO取得了迅速的进展。近阶段发展了许多热力学模型来理解地球上、中地壳中的水-岩相互作用，但由于不清楚极端条件下水的介电常数，这一认识无法被延伸到更深的环境。DCO科学家们通过运用第一性原理计算，获得了极端条件下水的介电常数以及碳酸盐在地球深部的运移情况，打破了这一阻碍[22]。这些计算结果结合实验观测[23]发展了地球深层水模型（DEW）[24]。地球深层水模型的初步结果指示，有机碳在俯冲带流体中起着重要作用[25]，深部流体pH值的变化可导致金刚石的形成[26]。碳在确定俯冲带流体pH值这一问题上的意义现在可以被充分考量，这将大大影响挥发分和金属的循环过程[27]。上述成果正在改变我们对全球地球化学输运的认识[28]。

3. 库藏与流量共同体

DCO库藏与流量共同体致力于发现地球深部主要的碳库，确定碳在各碳库间迁移的速率与机制，评估地球总的碳储量。其下属的金刚石与地幔碳动力学研究组（DMGC），建立起了一个全球性的研究中心，旨在通过保存在金刚石中的独特地质记录来研究地球深部。DMGC通过研究金刚石和形成金刚石的流体与熔体，来认识地球内部的碳在地质时间尺度上的迁移情况[29]，以达到探索地球深部的目标。由于这种探索一定程度上取决于可使用的样品以及样品研究各方面的协同合作，DMGC正在开发已注册样品集和金刚石与金刚石包裹体的地球化学数据库。

在宝石级金刚石中发现的天然金属、金属碳合物和还原性挥发分表明金刚石形成于地球深部金属性液体环境，这对地球演化具有深远意义[30]。相反，某些富流体纤维状金刚石则形成于俯冲板块中的高盐流体环境；这些研究数据显示，俯冲作用、地幔交代变质作用和富流体金刚石的形成之间存在着重要的联系，并指示源于俯冲板块的流体对岩石圈地幔深部的组成有重要影

响[31]。超深金刚石中含水林伍德石的发现为地幔转换带含水提供了直接证据，含水的地幔转换带很可能在岩浆活动和板块构造上起着关键性的作用[32]。形成于地球表面之下780 km处的金刚石中钙-钙钛矿的发现，是对地球第四富含矿物的首次直接观测；金刚石中碳同位素的组成，以及其初始的CaSiO₃结构，暗示着洋壳进入下地幔的循环作用[33]。蓝色含硼金刚石中含有矿物包裹体，表明这些金刚石形成于俯冲到下地幔的大洋岩石圈。其揭示了碳、水和其他物质从地壳到下地幔然后回到地球表面的超深的循环路径[34]。

库藏与流量共同体下属的地球深部碳脱气研究组（DECADE）致力于准确测定全球通过火山排放到大气圈中CO₂的流量。为达成这一目标，DECADE开展了大量的野外工作，已经在全球150个最活跃的火山中的20个上安装了CO₂监测网。DECADE还开展了以实验室为基础的，重点通过使用气体样品和熔融包裹体，为排放到大气中的碳提供经验约束。

哥斯达黎加图里亚尔瓦火山上的高频气体监测揭示了火山喷发的CO₂前兆现象，这为改进火山喷发预报奠定了基础[35]。由DECADE成员领导的一个国际研究团队证实：位于西南太平洋瓦努阿图火山弧的安布里姆玄武质火山，是全球范围内已知的前三大持久性释放火山气体的火山之一[36]。越来越多的证据表明，大陆裂谷是火山和断裂带向地球表面释放深部碳的主要源区[37-40]。对大西洋洋中脊橄榄石熔融包裹体的最新测量显示，全球不同区域上地幔碳含量的变化接近两个数量级，这将影响熔体的动力学过程、火山活动的类型和由地球脱气而引起的大气演化[41]。在一项全球性的研究中，DCO科学家首次在碳酸盐沉积物下沉到海底的火山弧区域发现更高碳排放的证据 $[m(\text{CO}_2)/m(\text{S}_{\text{total}})]$ ，此处 $m(\text{CO}_2)$ 和 $m(\text{S}_{\text{total}})$ 分别代表CO₂和硫的总量[42]。综合全球火山弧区域碳、氮同位素数据可知，全球火山气体中碳同位素的平均组成明显重于典型的洋中脊玄武岩；该结果表明，地壳灰岩层是火山碳的重要来源，这对理解碳返回地幔深部的过程和推测地球古气候具有重要的意义[43]。

深时尺度上的地球深部碳循环可视化建模对实现DCO总目标意义重大。对俯冲带碳流量的再评估表明，俯冲沉积物和大洋板块中几乎全部的碳都将进入流体或熔体中，只有相对少部分的碳被返还到对流的地幔[44]。板块构造的重建在地质时间尺度上建立起了深部碳循环和大气CO₂浓度之间的关系[45-47]。数值模型给出的

挥发分对在软流圈中运移的反应熔体的作用显示, 尽管 CO_2 和水浓度较低, 但是它们对岩浆作用的程度与岩浆形成的方式有着重要的控制作用, 同时还影响着熔体迁移的动力学过程以及碳在岩石圈-软流圈边界处的停滞效应。这些发现对地球深部脱气过程意义重大[48, 49]。

4. 深部能源共同体

DCO深部能源共同体致力于发展对调节地壳与地幔中非生物成因的碳氢化合物和其他有机物种产量以及产出速率的环境和过程的基本认识。这项研究正在改变我们对甲烷(CH_4)的认识, 包括对其成因、起源和形成温度的全新的理解。仪器的革命性进步使我们能区分非生物成因甲烷和生物成因甲烷。

Panorama质谱仪是第一台能在自然丰度下分辨两种质量数为18的甲烷双重取代同位素体(二元同位素体)—— $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ 和 $^{12}\text{CD}_2\text{H}_2$ 的仪器[50]。在一篇由Edward Young和来自8个国家14个研究所的23名研究员合作的文章[51]中, 报道了首次完成对甲烷双重取代同位素体的测定, 气体样品来源于不同的地质背景, 包括大型天然气田、超基性杂岩以及来自前寒武纪克拉通地下矿区深部的古水体。如果系统达到热力学平衡, 那么 $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ 和 $^{12}\text{CD}_2\text{H}_2$ 将作为两个独立的分子温度计。如果系统没能达到热力学平衡, 那么就不可以使用这种方法标定温度; 但是, 这些数据可以提供区分非生物成因和生物成因甲烷的方法。不平衡体系中的同位素比值可以提供甲烷形成机制的信息, 并可作为示踪剂帮助我们理解其混合、扩散、运动和其他过程[51]。

在深海热液喷口喷出的热泉中普遍存在着溶解的甲烷, 它们是生活在海底的微生物群落的潜在碳源。甲烷二元同位素分析表明, 非生物成因的海底热泉甲烷形成于热的(270~360 °C)、深的、未接受沉积的洋壳[52]。这一重大发现是由在DCO支持下开发的可调谐红外激光吸收光谱仪[53]实现的。通过该仪器, 从大量的天然样和人工培养样中获得的微生物甲烷产生了不平衡的二元同位素信号[54]。二元同位素异常对确定甲烷的生物地球化学源区、富集情况和总量估计提供了约束。

计算研究发现了一种形成非生物成因甲烷的新机制: 在纳米微孔控制的化学反应中, 二氧化碳甲烷化的限制作用将使热力学平衡向生成甲烷的方向移动[55]。这种产生非生物成因甲烷的机制可能适用于海水和洋壳的相互作用过程, 并且能解释某些深海热液喷口系统中

甲烷的来源。

科研人员开展了大量关于非生物成因甲烷形成机制的实验研究, 实验涉及相当广的环境条件, 包括超基性岩蛇纹石化过程中形成的还原环境。通过同位素标记的 CO_2 , 部分实验证实早期认为 CH_4 形成于低温蛇纹石化过程的观点是错误的[56]。但是, 其他实验表明在低温、存在足量氢气(H_2)的条件下, CO_2 还原将产生大量的甲烷[56]。类似地, 在蛇纹石化的超基性岩中, 甲烷可以在低温下由含钌(Ru)铬铁矿催化产生[51, 57]。

DCO研究人员在全球开展了蛇纹石化过程中 H_2 和 CH_4 产生的野外调研工作。例如, 国际大洋发现计划(IODP)357航次科考: 亚特兰蒂斯地块蛇纹石化和生物活动在大西洋洋中脊侧翼、跨大西洋地块处形成的一个横断面。此次科考考察了蛇纹石化过程在驱动海底热液系统形成、维持微生物群落稳定和固碳等方面的作用[58]。

在一篇具重大意义的论文中, DCO科学家记录到在大洋岩石圈中通过非生物途径合成的氨基酸[59]。非生物合成氨基酸形成于亚特兰蒂斯地块下部蛇纹石化改造作用的晚期阶段。这一发现对于生命起源、古新陈代谢作用以及现今深部生物圈功能有着重要的意义。

前寒武纪克拉通中古地下水如今被认为是 H_2 的重要来源, 这一观点支持地下生物圈能达到几千米的深度[60]。然而, 前寒武纪大陆地壳对全球 H_2 产量的贡献被大大低估。如果同时考虑辐射分解作用和水化反应产生的 H_2 , 那么由前寒武纪大陆岩石圈产生的 H_2 的产率应与海洋系统的估计值相当[61]。结合前寒武纪大陆岩石圈 H_2 的产量, 现有的对全球 H_2 的估计值应该翻倍, 从而增加地壳可居住体积。

氢分子的研究不仅仅局限于地球环境。DCO科学家也是发现从土卫二上逃逸的分子氢和高级碳氢化合物团队的成员。土卫二上有一层冰盖层覆盖着下部海洋[62, 63]。氢分子的发现表明, 外星大洋底部的水与岩石正在发生反应[62]。土卫二上氢气分子的形成环境很可能与地球洋底热液喷口系统类似。而由土卫二释放的复杂含碳化合物[63]的发现, 揭示了在卫星的大洋中也许存在生命必需的原始成分。

5. 深部生命共同体

深层生命共同体致力于评估深部微生物与病毒所属生物圈的性质和范围。该团队拓宽了我们对于地球微生物

物与病毒生物圈的认知水平，调查了这些生态系统存活与演化的相互作用过程。DCO联合了各领域科学家从不同角度来探索深部生命：①研究大陆、洋底沉积物与岩石表层之下的生物圈；②探索基因组揭示的生命的极限与生命可能的起源；③调查深部生命对一系列极端物理化学条件的响应。

参加了IODP 337航次科考“Shimokita下深部煤层生物圈”的DCO研究员探究了沉积物中生物圈的下边界。他们在海底2.5 km之下的Miocene煤层中发现了能产生甲烷的微生物生态系统[64]。这些生物集群可能是2000万年前埋藏在陆源沉积物中的微生物的后代。尽管这些微生物的细胞数量很低，但是它们的活性生长速率却从数月超过100年不等，其中一些生长最缓慢的微生物的生长速率是由直接培养观测得到的[65]。DCO研究员在南太平洋环流区域洋底75 m之下的沉积物中发现了好氧微生物群落，这一发现表明在15%~44%的太平洋沉积物和9%~37%的全球洋底沉积物中可能存在氧气和好氧生物群落[66]。

具有能够承受住严酷压力等地下条件特性的物种，如深古菌门，或许是那些常见物种的原始种，它们在碳循环中起着重要的作用[67]。因此，能在如高温、富氢的Mid-Cayman Rise热液喷口系统等极端环境中存在的微生物群落，对我们理解深部生命的极限非常重要[68]。例如，深古菌门的微生物种是全球大洋下部分布最广、数量最多、种类最丰富的古生菌。一项宏基因组研究表明，深古菌亚群具有多种新陈代谢方式，而这些代谢产物反过来又为异养、能产生甲烷的生物群落提供原料[69]。另一项宏基因组研究发现，微生物种不同的进化压力与关系到营养摄取、生物膜形成和病毒入侵的基因有关，这一发现与不同地球化学背景下不同热液喷口区显现出具有明显差异的演化历程的现象相一致[70]。

基于对全球77个不同海洋生态系统的古生菌和细菌的观察，DCO研究人员发现甲烷渗出区群落的多样性低于其他生态系统的群落。存活下来的生物组合反映了甲烷渗出区最有利的代谢方式，并且将渗出区微生物系与其他海底微生物系区分开来[71]。尽管在全球甲烷产区仅有少数种类的嗜甲烷菌存在，但这些微生物可能大大影响了海洋中甲烷的含量。

DCO也对大陆深部生物圈进行了研究。DCO科学家通过收集全球大陆地下区域的细胞浓度和微生物多样

性数据，估计大陆地下细胞总数为 $2 \times 10^{29} \sim 6 \times 10^{29}$ 个，所发现的细菌比深海古生菌更丰富，其群落组成与所处环境岩性相关[72]。

研究人员对古威特沃特斯兰德盆地的地下岩石自养微生物生态系统(SLiME)进行了研究，他们惊奇地发现，以硫为能量来源的自养反硝化菌是主要的微生物群。进一步分析表明，具有多种代谢方式的群落的共存使那些非典型代谢反应处于优势，并使整个生态系统趋于稳定[73]。模型还表明，原料的量而非溶氧量限制了南非1.4 km深矿井中具12 300年历史的古大气降水形成的裂隙水中真核生物的数量[74, 75]。深部地下油气资源开发过程中与水压裂隙关联出现的微生物群落为探究深部陆相生物圈提供了线索[76]。存在于地表以下2500 m处的微生物表现出耐盐性、无电子受体的新陈代谢能力和活跃的病毒感染性。

通过DCO深部生命普查(CoDL)，DNA测序结果为碳循环、深部生物圈演化以及大洋、大陆生态系统和环境的关系等问题提供了有价值的信息。例如，CoDL的研究人员利用16S DNA测序技术，鉴定了来自Juan de Fuca Ridge海床以下280 m处的海底微生物观测站的8个矿物中的细菌和古生菌种类。他们证实了不同的群落积聚于不同的矿物，而群落的成组则是由矿物化学实现的[77]。

DCO极端生物物理研究组从一个全新的角度去研究存在于极端环境中的生命。通过关注分子水平下生物对极端条件的适应情况，研究人员正在提高我们对组成生物结构的物理化学基础的认识，而这些物理化学基础定义了生命的极限[78, 79]。

6. 产出与未来机遇

DCO正在整合四个科学共同体的研究，以实现深碳科学全新的认识并充分归纳DCO所取得的成果。该过程旨在提高全球科研合作的积极性。产出的成果与开展的活动包括跨团队的研究项目，如生物与俯冲作用和含碳矿物的演化，以及研讨会、学术会议、可视化成果、期刊和专业书籍。这些活动的高潮是“深碳2019——启动深碳科学的下一个十年”国际会议。

为了帮助启动深碳科学的下一个十年计划，DCO科学家正在开展一系列的活动，这些活动将延伸甚至超越2019年最初十年计划的顶峰。作为DCO国际科学会议的

延续，关于深碳学科的戈登研究会议计划每两年举办一次。为处于科研初期的科学家举办的两年一度的戈登深碳科学研讨会可以作为DCO夏令营和DCO科研早期科学家研讨会的延伸。由德国科研基金会支持的，旨在研究极端条件下碳酸盐性质的高温高压碳酸盐 (CarboPaT) 研究组，将继续为德国的深碳研究提供科研平台。在英国，自然环境研究委员会已经建立起了一个旨在研究宜居星球挥发分、地球动力学和固体地球的科研项目。由DCO研究人员领导的欧洲清洁能源科学研究组得到了欧盟地平线2020计划的支持。上海交通大学新成立的“深部生命研究中心”和德国“洋底——地球未知界面”研究组将为接下来十年的深部生命研究提供平台。上述以及其他组织和科研活动将会推动下一个十年深碳科学研究的发展。

7. 总结

2009年，DCO是一个雄心勃勃但成败未知的科研项目。从那时起，DCO已经开始发展成为一个由1200多名科学家组成的遍布全球、超越传统学科限制的科学网络。DCO是一个科学孵化器，在它的支持下启动了全新的科研小组、科学团队、国际科学合作关系、重大科研项目、野外科考、科学仪器和公司。最重要的是，DCO在多元、动态、跨学科的科学家与科研团队之间留下了一个永恒的遗产。DCO管理和团队建设的创新对该项目取得成果起了关键作用。基于其在深碳科学领域取得的突破性进展，DCO可以作为解决大规模、跨学科和国际性科学问题的有效模式。

Acknowledgements

The Deep Carbon Observatory would not have been possible without generous, long-term support from the Alfred P. Sloan Foundation. Deep carbon science has advanced through the collective efforts of many other organizations, including: the Canadian Space Agency; Canada Research Chairs Program; Carnegie Institution for Science; Chinese Academy of Sciences; Conseil Régional d' Ile de France; Deutsche Forschungsgemeinschaft; European Research Council; European Commission; International Continental Scientific Drilling Program; International Ocean Discovery

Program; Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology; Japan Society for the Promotion of Science; Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology of Japan; Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada; Russian Ministry of Science and Education; Swiss National Science Foundation; UK Natural Environment Research Council; US National Science Foundation; US Department of Energy; and US National Aeronautics and Space Administration. We have benefited enormously from the members of the DCO Executive Committee, Scientific Steering Committees, and other leadership groups, especially the chairs and co-chairs of the Scientific Steering Committees: Isabelle Daniel, Marie Edmonds, Erik Hauri, Kai-Uwe Hinrichs, Craig Manning, Wendy Mao, Bernard Marty, Mitch Sogin, and Edward Young.

References

- [1] Hazen RM, Schiffrics C. Why deep carbon? *Rev Mineral Geochem* 2013;75:1–6.
- [2] Hazen RM, Jones AP, Baross JA, editors. *Carbon in Earth, reviews in mineralogy and geochemistry*. Chantilly: Mineralogical Society of America and Geochemical Society; 2013.
- [3] Santoro M, Gorelli FA, Bini R, Haines J, Cambon O, Levelut C, et al. Partially collapsed cristobalite structure in the non molecular phase V in CO₂. *Proc Natl Acad Sci USA* 2012;109(14):5176–9.
- [4] Santoro M, Gorelli FA, Bini R, Salamat A, Garbarino G, Levelut C, et al. Carbon enters silica forming a cristobalite-type CO₂-SiO₂ solid solution. *Nat Commun* 2014;5(3761):3761.
- [5] Boulard E, Gloter A, Corgne A, Antonangeli D, Auzende AL, Perrillat JP, et al. New host for carbon in the deep Earth. *Proc Natl Acad Sci USA* 2011;108(13):5184–7.
- [6] Boulard E, Pan D, Galli G, Liu Z, Mao WL. Tetrahedrally coordinated carbonates in Earth's lower mantle. *Nat Commun* 2015;6(6311):6311.
- [7] Cerantola V, Bykova E, Kupenko I, Merlini M, Ismailova L, McCammon C, et al. Stability of iron-bearing carbonates in the deep Earth's interior. *Nat Commun* 2017;8(15960):15960.
- [8] Liu J, Lin JF, Prakapenka VB. High-pressure orthorhombic ferromagnesite as a potential deep-mantle carbon carrier. *Sci Rep* 2015;5(7640):7640.
- [9] Lobanov SS, Dong X, Martirosyan NS, Samtsevich AI, Stevanovic V, Gavryushkin PN, et al. Raman spectroscopy and X-ray diffraction of sp³ CaCO₃ at lower mantle pressures. *Phys Rev B* 2017;96(10):104101.
- [10] Merlini M, Cerantola V, Gatta GD, Gemmi M, Hanfland M, Kupenko I, et al. Dolomite-IV: candidate structure for a carbonate in the Earth's lower mantle. *Am Mineral* 2017;102(8):1763–6.
- [11] Merlini M, Crichton WA, Hanfland M, Gemmi M, Müller H, Kupenko I, et al. Structures of dolomite at ultrahigh pressure and their influence on the deep carbon cycle. *Proc Natl Acad Sci USA* 2012;109(34):13509–14.
- [12] Dorfman S, Badro J, Nabiei F, Prakapenka VB, Cantoni M, Gillet P. Carbonate stability in the reduced lower mantle. *Earth Planet Sci Lett* 2018;489:84–91.
- [13] Fu S, Yang J, Lin JF. Abnormal elasticity of single-crystal magnesiosiderite across the spin transition in Earth's lower mantle. *Phys Rev Lett* 2017;118(3):036402.
- [14] Wood B, Li J, Shahar A. Carbon in the core: its influence on the properties of core and mantle. *Rev Mineral Geochem* 2013;75:231–50.
- [15] Shahar A, Schauble EA, Caracas R, Gleason AE, Reagan MM, Xiao Y, et al. Pressure-dependent isotopic composition of iron alloys. *Science* 2016;352(6285):580–2.
- [16] Chen B, Li Z, Zhang D, Liu J, Hu MY, Zhao J, et al. Hidden carbon in Earth's inner core revealed by shear softening in dense Fe₃C₂. *Proc Natl Acad Sci USA* 2014;111(50):17755–8.
- [17] Dasgupta R. Ingassing, storage, and outgassing of terrestrial carbon through geologic time. *Rev Mineral Geochem* 2013;75:183–229.
- [18] Ni H, Keppler H. Carbon in silicate melts. *Rev Mineral Geochem* 2013;75:251–87.

- [19] Dasgupta R, Hirschmann M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth Planet Sci Lett* 2010;298(1–2):1–13.
- [20] Thomson AR, Walter MJ, Kohn SC, Brooker RA. Slab melting as a barrier to deep carbon subduction. *Nature* 2016;529(7584):76–9.
- [21] Poli S. Carbon mobilized at shallow depths in subduction zones by carbonatitic liquids. *Nat Geosci* 2015;8(8):633–6.
- [22] Pan D, Spanu L, Harrison B, Sverjensky DA, Galli G. Dielectric properties of water under extreme conditions and transport of carbonates in the deep Earth. *Proc Natl Acad Sci USA* 2013;110(17):6646–50.
- [23] Facq S, Daniel I, Sverjensky D. In situ Raman study and thermodynamic model of aqueous carbonate speciation in equilibrium with aragonite under subduction zone conditions. *Geochim Cosmochim Acta* 2014;132:375–90.
- [24] Sverjensky D, Harrison B, Azzolini D. Water in the deep Earth: the dielectric constant and the solubilities of quartz and corundum to 60 kb and 1200 C. *Geochim Cosmochim Acta* 2014;129:125–45.
- [25] Sverjensky D, Stagno V, Huang F. Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle. *Nat Geosci* 2014;7(12):909–13.
- [26] Sverjensky DA, Huang F. Diamond formation due to a pH drop during fluidrock interactions. *Nat Commun* 2015;6(8702):8702.
- [27] Galvez ME, Connolly JA, Manning CE. Implications for metal and volatile cycles from the pH of subduction zone fluids. *Nature* 2016;539(7629):420–4.
- [28] Dolejš D. Geochemistry: ions surprise in Earth's deep fluids. *Nature* 2016;539(7629):362–4.
- [29] Shirey S, Cartigny P, Frost D, Keshav S, Nestola F, Pearson G, et al. Diamonds and the geology of mantle carbon. *Rev Mineral Geochem* 2013;75:355–421.
- [30] Smith EM, Shirey SB, Nestola F, Bullock ES, Wang J, Richardson SH, et al. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science* 2016;354(6318):1403–5.
- [31] Weiss Y, McNeill J, Pearson DG, Nowell GM, Ottley CJ. Highly saline fluids from a subducting slab as the source for fluid-rich diamonds. *Nature* 2015;524(7565):339–42.
- [32] Pearson DG, Brenker FE, Nestola F, McNeill J, Nasdala L, Hutchison MT, et al. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature* 2014;507(7491):221–4.
- [33] Nestola F, Korolev N, Kopylova M, Rotiroi N, Pearson DG, Pamato MG, et al. CaSiO₃ perovskite in diamond indicates the recycling of oceanic crust into the lower mantle. *Nature* 2018;555(7695):237–41.
- [34] Smith EM, Shirey SB, Richardson SH, Nestola F, Bullock ES, Wang J, et al. Blue boron-bearing diamonds from Earth's lower mantle. *Nature* 2018;560(7716):84–7.
- [35] de Moor JM, Aiuppa A, Avaré G, Wehrmann H, Dunbar N, Müller C, et al. Turmoil at Turrialba Volcano (Costa Rica): degassing and eruptive processes inferred from high-frequency gas monitoring. *J Geophys Res Solid Earth* 2016;121(8):5761–75.
- [36] Allard P, Aiuppa A, Bani P, Métrich N, Bertagnini A, Gauthier PJ, et al. Prodigious emission rates and magma degassing budget of major, trace and radioactive volatile species from Ambrym basaltic volcano, Vanuatu island Arc. *J Volcanol Geotherm Res* 2015;304:378–402.
- [37] Foley SF, Fischer TP. An essential role for continental rifts and lithosphere in the deep carbon cycle. *Nat Geosci* 2017;10(12):897–902.
- [38] Lee H, Muirhead JD, Fischer TP, Ebinger CJ, Kattenhorn SA, Sharp ZD, et al. Massive and prolonged deep carbon emissions associated with continental rifting. *Nat Geosci* 2016;9:145–9.
- [39] Hunt JA, Zafu A, Mather TA, Pyle DM, Barry PH. Spatially variable CO₂ degassing in the Main Ethiopian Rift: implications for magma storage, volatile transport and rift-related emissions. *Geochem Geophys Geosyst* 2017;18(10):3714–37.
- [40] Brune S, Williams SE, Müller RD. Potential links between continental rifting, CO₂ degassing and climate change through time. *Nat Geosci* 2017;10(12):941–6.
- [41] Le Voyer M, Kelley KA, Cottrell E, Hauri EH. Heterogeneity in mantle carbon content from CO₂-undersaturated basalts. *Nat Commun* 2017;8:14062.
- [42] Aiuppa A, Fischer T, Plank T, Robidoux P, Di Napoli R. Along-arc, inter-arc and arc-to-arc variations in volcanic gas CO₂/ST ratios reveal dual source of carbon in arc volcanism. *Earth Sci Rev* 2017;168:24–47.
- [43] Mason E, Edmonds M, Turchyn AV. Remobilization of crustal carbon may dominate volcanic arc emissions. *Science* 2017;357(6348):290–4.
- [44] Kelemen PB, Manning CE. Reevaluating carbon fluxes in subduction zones, what goes down, mostly comes up. *Proc Natl Acad Sci USA* 2015;112(30):E3997–4006.
- [45] Johansson L, Zhirovic S, Müller RD. The interplay between the eruption and weathering of Large Igneous Provinces and the deep-time carbon cycle. *Geophys Res Lett* 2018;45(11):5380–9.
- [46] Pall J, Zhirovic S, Doss S, Hassan R, Matthews KJ, Cannon J, et al. The influence of carbonate platform interactions with subduction zone volcanism on palaeo-atmospheric CO₂ since the Devonian. *Clim Past* 2018;14(6): 857–70.
- [47] Müller RD, Dutkiewicz A. Oceanic crustal carbon cycle drives 26-million-year atmospheric carbon dioxide periodicities. *Sci Adv* 2018;4(2):q0500.
- [48] Keller T, Katz R. The role of volatiles in reactive melt transport in the asthenosphere. *J Petrol* 2016;57(6):1073–108.
- [49] Keller T, Katz R, Hirschmann M. Volatiles beneath mid-ocean ridges: deep melting, channelised transport, focusing, and metasomatism. *Earth Planet Sci Lett* 2017;464:55–68.
- [50] Young ED, Rumble III D, Freedman P, Mills M. A large-radius high-mass-resolution multiple-collector isotope ratio mass spectrometer for analysis of rare isotopologues of O₂, N₂, CH₄ and other gases. *Int J Mass Spectrom* 2016;401:1–10.
- [51] Young ED, Kohl IE, Sherwood Lollar B, Etiope G, Rumble D, Li S, et al. The relative abundances of resolved ¹²CH₂D₂ and ¹³CH₃D and mechanisms controlling isotopic bond ordering in abiotic and biotic methane gases. *Geochim Cosmochim Acta* 2017;203:235–64.
- [52] Wang DT, Reeves EP, McDermott JM, Seewald JS, Ono S. Clumped isotopologue constraints on the origin of methane at seafloor hot springs. *Geochim Cosmochim Acta* 2018;223:141–58.
- [53] Ono S, Wang DT, Gruen DS, Sherwood Lollar B, Zahniser MS, McManus BJ, et al. Measurement of a doubly substituted methane isotopologue, ¹³CH₃D, by tunable infrared laser direct absorption spectroscopy. *Anal Chem* 2014;86(13):6487–94.
- [54] Wang DT, Gruen DS, Sherwood Lollar B, Hinrichs KU, Stewart LC, Holden JF, et al. Methane cycling. Nonequilibrium clumped isotope signals in microbial methane. *Science* 2015;348(6233):428–31.
- [55] Le T, Striolo A, Turner CH, Cole DR. Confinement effects on carbon dioxide methanation: a novel mechanism for abiotic methane formation. *Sci Rep* 2017;7(1):9021.
- [56] McCollom TM. Abiotic methane formation during experimental serpentinization of olivine. *Proc Natl Acad Sci USA* 2016;113(49):13965–70.
- [57] Etiope G, Ifandi E, Nazzari M, Procesi M, Tsikouras B, Ventura G, et al. Widespread abiotic methane in chromitites. *Sci Rep* 2018;8(1):8728.
- [58] Früh-Green GL, Orcutt BN, Green SL, Cotterill C, Morgan S, Akizawa N, et al. Expedition 357 summary. *Proceed Int Ocean Discov Prog* 2017:375.
- [59] Ménez B, Pisapia C, Andreani M, Jamme F, Vanbellingen QP, Brunelle A, et al. Abiotic synthesis of amino acids in the recesses of the oceanic lithosphere. *Nature* 2018;564(7734):59–63.
- [60] Holland G, Sherwood Lollar B, Li L, Lacrampe-Couloume G, Slater GF, Ballentine CJ. Deep fracture fluids isolated in the crust since the Precambrian era. *Nature* 2013;497(7449):357–60.
- [61] Sherwood Lollar B, Onstott TC, Lacrampe-Couloume G, Ballentine CJ. The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature* 2014;516(7531):379–82.
- [62] Waite JH, Glein CR, Perryman RS, Teolis BD, Magee BA, Miller G, et al. Cassini finds molecular hydrogen in the Enceladus plume: evidence for hydrothermal processes. *Science* 2017;356(6334):155–9.
- [63] Postberg F, Khawaja N, Abel B, Choblet G, Glein CR, Gudipati MS, et al. Macromolecular organic compounds from the depths of Enceladus. *Nature* 2018;558(7711):564–8.
- [64] Inagaki F, Hinrichs KU, Kubo Y, Bowles MW, Heuer VB, Hong WL, et al. Exploring deep microbial life in coal-bearing sediment down to ~2.5 km below the ocean floor. *Science* 2015;349(6246):420–4.
- [65] Trembath-Reichert E, Morono Y, Ijiri A, Hoshino T, Dawson KS, Inagaki F, et al. Methyl-compound use and slow growth characterize microbial life in 2-km-deep subsurface coal and shale beds. *Proc Natl Acad Sci USA* 2017;114(44): E9206–15.
- [66] D'Hondt S, Inagaki F, Zirikian C, Abrams LJ, Dubois N, Engelhardt T, et al. Presence of oxygen and aerobic communities from seafloor to basement in deep-sea sediment. *Nat Geosci* 2015;8(4):299–304.
- [67] Starnawski P, Bataillon T, Ettema TJG, Jochum LM, Schreiber L, Chen X, et al. Microbial community assembly and evolution in subsurface sediment. *Proc Natl Acad Sci USA* 2017;114(11):2940–5.
- [68] Reveillaud J, Reddington E, McDermott J, Algar C, Meyer JL, Sylva S, et al. Subseafloor microbial communities in hydrogen-rich vent fluids from hydrothermal systems along the Mid-Cayman Rise. *Environ Microbiol* 2016;18(6):1970–87.
- [69] He Y, Li M, Perumal V, Feng X, Fang J, Xie J, et al. Genomic and enzymatic evidence for acetogenesis among multiple lineages of the archaeal phylum Bathyarchaeota widespread in marine sediments. *Nat Microbiol* 2016;1(6):16035.
- [70] Anderson RE, Reveillaud J, Reddington E, Delmont TO, Eren AM, McDermott JM, et al. Genomic variation in microbial populations inhabiting the marine subsurface at deep-sea hydrothermal vents. *Nat Commun* 2017;8(1):1114.
- [71] Ruff SE, Biddle JF, Teske AP, Knittel K, Boetius A, Ramette A. Global dispersion and local diversification of the methane seep microbiome. *Proc Natl Acad Sci USA* 2015;112(13):4015–20.
- [72] Magnabosco C, Lin LH, Dong H, Bomberg M, Ghiorse W, Stan-Lotter H, et al. The biomass and biodiversity of the continental subsurface. *Nat Geosci* 2018;11(10):707–17.
- [73] Lau MCY, Kieft TL, Kuloyo O, Linage-Alvarez B, van Heerden E, Lindsay MR, et al. An oligotrophic deep-subsurface community dependent on syntrophy is dominated by sulfur-driven autotrophic denitrifiers. *Proc Natl Acad Sci USA* 2016;113(49):E7927–36.
- [74] Borgonie G, García-Moyano A, Lithauer D, Bert W, Bester A, van Heerden E, et al. Nematoda from the terrestrial deep subsurface of South Africa. *Nature* 2011;474(7349):79–82.
- [75] Borgonie G, Linage-Alvarez B, Ojo AO, Mundle SOC, Freese LB, Van Rooyen C, et al. Eukaryotic opportunists dominate the deep-subsurface biosphere in

- South Africa. *Nat Commun* 2015;6(1):8952.
- [76] Daly RA, Borton MA, Wilkins MJ, Hoyt DW, Kountz DJ, Wolfe RA, et al. Microbial metabolisms in a 2.5-km-deep ecosystem created by hydraulic fracturing in shales. *Nat Microbiol* 2016;1:16146.
- [77] Smith A, Fisk M, Thurber A, Flores GE, Mason O, Popa R, et al. Deep crustal communities of the Juan de Fuca Ridge are governed by mineralogy. *Geomicrobiol J* 2016:147–56.
- [78] Bourges AC, Torres Montaguth OE, Ghosh A, Tadesse WM, Declerck N, Aertsen A, et al. High pressure activation of the Mrr restriction endonuclease in *Escherichia coli* involves tetramer dissociation. *Nucleic Acids Res* 2017;45(9):5323–32.
- [79] Gao M, Harish B, Berghaus M, Seymen R, Arns L, McCallum SA, et al. Temperature and pressure limits of guanosine monophosphate self-assemblies. *Sci Rep* 2017;7(1):9864.