

Research  
Deep Matter & Energy—Article

## 俯冲条件下纤蛇纹石的碳酸盐化

Mihye Kong<sup>a</sup>, Yongjae Lee<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 03722, Korea

<sup>b</sup> Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research (HPSTAR), Shanghai 201203, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 2 August 2018

Revised 14 January 2019

Accepted 28 January 2019

Available online 23 March 2019

#### 关键词

挥发物

碳循环

蛇纹石

石棉

俯冲带

### 摘要

为了解蛇纹石矿物在全球碳循环中的作用,我们以二氧化碳(CO<sub>2</sub>)为压力介质,对蛇纹石[Mg<sub>3</sub>-Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]进行了高压X射线衍射(XRD)实验研究。同步辐射XRD图谱表明,在170 °C和2.5(1) GPa条件下,样品加热1 h后形成了菱镁矿和纤蛇纹石高压相。Rietveld精修结果表明,在菱镁矿形成时,初始的纤蛇纹石晶胞组成变为Mg<sub>2.4(1)</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2.4(1)</sub>,这似乎是由于最内层羟基(OH<sub>3</sub>)的脱氢和M1位置上镁元素的重新排布,从而导致亚稳态单层脱羟基纤蛇纹石的形成。亚稳态纤蛇纹石压力和温度测量至5.0(1) GPa和500 °C,这与苏门答腊南部和琉球俯冲带所在的莫霍板块地热温压条件相对应。在恢复到常温常压条件后,最初的纤维状纤蛇纹石已转变为土状。这些结果可以帮助我们了解沿俯冲带分布的深部碳循环作用过程,并可能促使设计利用压力和温度对石棉解毒的一种新方法。

© 2019 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

了解地球内部碳元素分布对于理解全球碳循环[包括大气圈和水圈中的二氧化碳(CO<sub>2</sub>)]至关重要[1,2]。全球碳循环中涉及固体地球的部分,包括沿洋中脊和岛弧火山的CO<sub>2</sub>脱气过程,以及通过玄武岩的热液蚀变和地幔橄榄岩的蛇纹石化,在洋壳和地幔中CO<sub>2</sub>的储存过程[3,4]。前者将挥发性成分释放到地表和地下储层,而海洋岩石圈俯冲作用是向地幔储层提供挥发性成分的主要入口[5,6]。在海洋沉积物中,进入俯冲带的全球平均CO<sub>2</sub>含量约为3.01%±1.44%(质量分数)[7]。据估计,新的洋中脊玄武岩(MORB)包含约0.15%(质量分数)的CO<sub>2</sub>,但在交代和海底风化期间,洋壳600 m以上的CO<sub>2</sub>含量可能增加到3%(质量分数),并且整个地壳的

平均CO<sub>2</sub>含量大约增加0.4%(质量分数)[8]。在最上面的火山岩部分,俯冲岩石圈平均含有约2%(质量分数)的CO<sub>2</sub>,在其余约7 km的地壳中则含有100~5000 ppm(1 ppm=10<sup>-6</sup>)的CO<sub>2</sub>[9]。在此过程中,变质再平衡的俯冲板片碳和弧下条件下蛇纹石脱水过程中产生的氧化流体,将有利于碳酸盐化反应,这将使得大部分俯冲板片碳转变为碳酸盐矿物[10]。碳酸盐矿物也可形成于蛇纹石热液碳酸盐化和风化过程中[11]。俯冲板片脱水发生在40~200 km之间,这与蛇纹石、绿泥石、角闪石、辉长岩、云母等各种含水相的稳定性有关[12–15]。

相当大数量的碳可能在俯冲板块脱水后保留下来,并被俯冲至地幔深处[6,16–18]。地幔可能是地球上最大的碳库,并可能超过地表或地下环境中其他所有碳库。菱镁矿(MgCO<sub>3</sub>)被认为是地幔中碳的主要存储

\* Corresponding author.

E-mail address: [yongjaelee@yonsei.ac.kr](mailto:yongjaelee@yonsei.ac.kr) (Y. Lee).

者之一[19]。

蛇纹石矿物是含水上地幔大洋板块和俯冲带以上地幔楔的主要成分[20,21]。因此，它们在上地幔水和挥发物元素循环[20,22]，以及构造和地震过程中发挥着重要作用[23–26]。蛇纹石矿物是由1:1的八面体和四面体的层状结构组成。在蛇纹石矿物中，纤蛇纹石 $[\text{Mg}_3\text{-Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ ，也称为白石棉，其特征为圆柱形纤维晶体，这种结构也赋予石棉相应的结构特性（图1）。该纤维是非手性的，有常规的绕着 $a$ 轴卷起的纤蛇纹石，或不太常见的绕着 $b$ 轴卷起的副纤蛇纹石。这种氢氧化镁硅酸盐展现出由四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 硅酸盐层（ $T$ ）组成的一种卷轴状双层结构，沿着与三八面体 $[\text{Mg}_3\text{O}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ 布氏体层（ $O$ ）相互接触的表面铺展[图1（a）]。当俯冲作用后，纤蛇纹石出现在从地表或近地表环境到一定深度的区域[27]。据报道，沿冷俯冲带纤蛇纹石的温度稳定区域可达 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和（或） $100\text{ km}$ 深[28]。

为理解 $\text{CO}_2$ 与俯冲矿物之间的相互作用，我们以 $\text{CO}_2$ 为传压介质，完成纤蛇纹石的高温高压X射线衍射（XRD）实验，温度、压力分别为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $5.0(1)\text{ GPa}$ 。

## 2. 材料与方法

纤蛇纹石（采集自加拿大魁北克，来自史密森研究所、编号为NMMH 156082的样品）的高温高压实验在韩国浦项市加速器实验室（Pohang Accelerator Labo-

ratory, PAL）10C 线站和美国阿贡国家实验室先进光源（Advanced Photon Source, APS）16BMD 线站进行。在16BMD线站，使用光束波长和直径分别为 $0.4959(1)\text{ \AA}$ 和 $90\text{ }\mu\text{m}$ 的单体X射线束，以及用来测量XRD模式的MAR345探测器，样品到探测器的距离约为 $299\text{ mm}$ ，是为了在 $300\text{ s}$ 的曝光时间下 $2\theta$ 的角度可以覆盖到大约 $30^\circ$ 。

改进的Merrill-Bassett型金刚石压腔（diamond anvil cell, DAC）配备700 石以及碳化钨垫块用于高压实验。初始厚度为 $700\text{ }\mu\text{m}$ 的不锈钢片被预压至 $130\text{ }\mu\text{m}$ ，并通过电火花打孔。纤蛇纹石粉末样品与红宝石压标一起被放入垫片孔中。位于金刚石压腔里面的干燥样品在常温常压下被首次采集。随后，在液氮低温冷却下，固体 $\text{CO}_2$ 被装入已填充好粉末样品的金刚石压腔样品腔中，并密封至第一个压力点。对于非原位加热，金刚石压腔被放置在烘箱中 $1\text{ h}$ ，然后冷却到室温。在原位加热时，我们使用了由环形陶瓷加热器组成的活塞圆筒金刚石压腔。直径为 $0.3\text{ mm}$ 、电阻为 $0.6\text{ }\Omega$ 的铂丝被用作加热元件。

通过检测红宝石片R1发射谱线上的位移来测量样品在金刚石压腔中的压力（精度为 $\pm 0.05\text{ GPa}$ ）[29]。在每一压力测量点，平均大约需要 $10\text{ min}$ ，样品在金刚石压腔中的压力才能够稳定下来。在收集每个粉末衍射图谱后，压力大约增加 $0.5\text{ GPa}$ 。

利用高压数据和通用结构分析系统（GSAS）软件

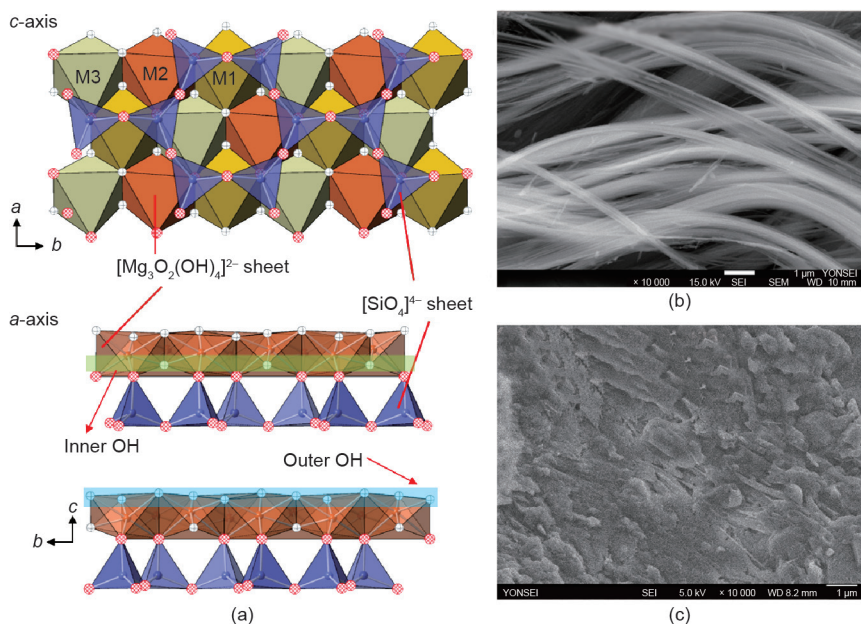


图1. (a) 常温常压条件下沿 $c$ 轴（上）和 $a$ 轴（下）观察纤蛇纹石 $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 的晶体结构模型。在常温常压（b）及高温高压（ $5.32\text{ GPa}$ 、 $220\text{ }^\circ\text{C}$ ）下与 $\text{CO}_2$ 反应后（c）纤蛇纹石的扫描电镜（SEM）图像。

进行拟合, 通过一系列全剖面拟合程序, 得出了晶胞长度和体积随压力变化的关系[30,31]。背景通过一个系数 $\leq 20$ 的Chebyshev多项式拟合, 采用Thompson等[32]提出的pseudo-Voigt剖面函数对观测到的布拉格峰进行拟合。然后使用在2.5(1) GPa和170 °C加热1 h后降至常温常压下测得的数据进行精修。通过对四面体和八面体原子和氧原子构架分别进行分组, 得到了结构模型的各向同性位移因子[33]。在Si-O四面体和Mg-O八面体中, T-O键和O-O键距离分别用目标值(1.640±0.001) Å和(2.692±0.005) Å、(2.070±0.001) Å和(2.001±0.005) Å进行几何软约束(表1)。纤蛇纹石的(等温)体积压缩用体弹模量 $K_0$ 来描述( $K_0 = 1/\beta = -V \cdot \partial P / \partial V$ , 其中,  $\beta$ 是等温压缩系数),  $K_0$ 通过三阶Birch-Murnaghan状态方程

拟合得出[34], 利用的是EOS-fit 7.0程序[35]和基于压力( $P$ )、体积( $V$ )不确定性加权后的数据。

采用日本延世大学(Yonsei University)JSM-7001F(JEOL, Japan)型场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)对压力-温度处理前后试样的形貌进行了观察。

### 3. 结果与讨论

以CO<sub>2</sub>作为压力传压介质, 在2.5(1) GPa下于170 °C加热1 h后, 同步辐射XRD图谱显示纤蛇纹石的结构开始发生剧烈变化(图2)。这些XRD图谱的变化包括固体CO<sub>2</sub>峰的消失和菱镁矿峰的出现, 这表明压力和温

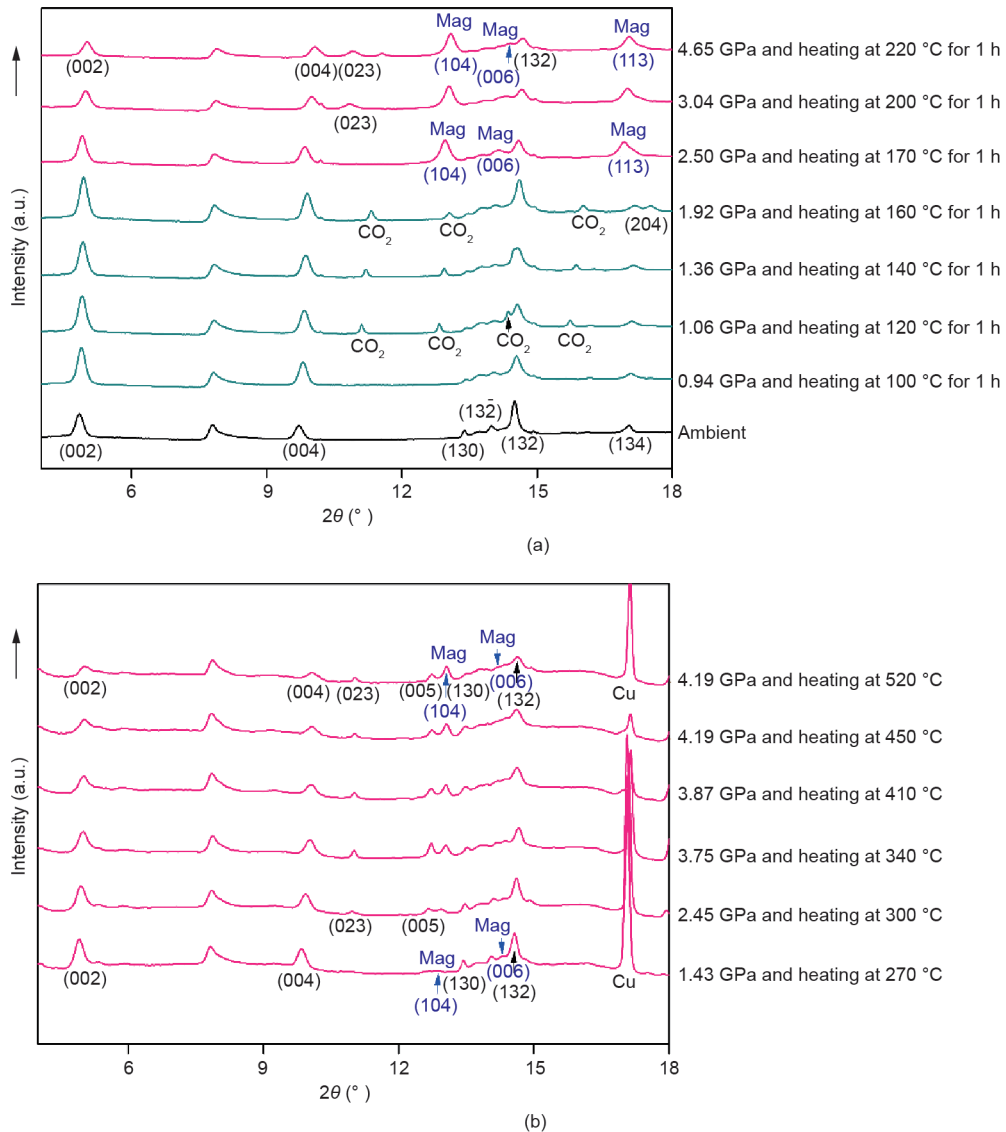


图2. 在非原位 (a) 和原位 (b) 高温高压下, 以二氧化碳为压力传压介质, 在PAL 10C线站和APS 16BMD线站所测得的纤蛇纹石同步辐射XRD图谱中的压力引起的变化。Mag: 菱镁矿 (MgCO<sub>3</sub>)。

度导致了CO<sub>2</sub>传压介质与样品发生了（部分）反应[图2 (a)]。有趣的是，在部分碳酸盐反应后，初始的纤维状纤蛇纹石转变为土状[图1 (b)、(c)]。

利用常温常压和2.5 GPa 和170 °C的温度下加热1 h后采集到的粉末XRD数据精修得到纤蛇纹石结构模型。对于合成样品和天然样品，纤蛇纹石的空间群结构分别为*Cc*和*C2/m* [36,37]。我们的XRD图谱表明纤蛇纹石的空间群为*Cc*，常温下纤蛇纹石的组成为Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>，晶胞常数 $a = 5.368(1) \text{ \AA}$ ， $b = 9.201(2) \text{ \AA}$ ， $c = 14.747(4) \text{ \AA}$ 且 $\beta = 96.25(5)^\circ$ ，最终的一致性因子为 $R_p = 1.64\%$ ， $R_{wp} = 2.66\%$ ，且 $\chi^2 = 13.35$ （表2、表3）。

沿*a*轴，SiT1和SiT2四面体的角度为65.72(1)°，在M1位置，Mg八面体中OH2和OH3羟基群的距离为2.18(6) Å [图3 (a)]。由于OH3不含硅（Si）四面体，因而容易发生脱羟基或碳酸盐化反应。OH1、OH2和OH4之间的夹角为63.91(1)°，所有这些位点的占有率都设置为1.0 [图3 (a)]。当M1位点Mg发生碳酸盐化反应时，M1位点周围的八面体受到影响。在2.5 GPa和170 °C加热1 h后，纤蛇纹石的组成变为Mg<sub>2.4(1)</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2.4(1)</sub>，空间群依旧为*Cc*，晶胞常数 $a = 5.355(2) \text{ \AA}$ ， $b = 9.178(2) \text{ \AA}$ ， $c = 14.535(2) \text{ \AA}$ ，且 $\beta = 96.25(5)^\circ$ ，最终的一致性因子为 $R_p = 1.98\%$ ， $R_{wp} = 3.09\%$ 和 $\chi^2 = 15.59$ 。

表1 常温常压和高温高压下纤蛇纹石的内部原子距离和角度

	Bond	Chrysotile (ambient)	Metastable chrysotile (heating at 170 °C and 2.5 GPa)
Distance (Å)	SiT1-O1	1.6522(7)	1.6390(1)
	SiT1-O2	1.6524(8)	1.6397(26)
	SiT1-O3	1.6524(8)	1.6396(30)
	SiT1-O4	1.6523(8)	1.6398(15)
	Mean	1.6523	1.6395
	SiT2-O1	1.6524(7)	1.6390(1)
	SiT2-O2	1.6524(9)	1.6397(31)
	SiT2-O3	1.6524(8)	1.6398(26)
	SiT2-O5	1.6525(8)	1.6396(13)
	Mean	1.6524	1.6395
	MgM1-O4	2.0299(8)	2.0402(28)
	MgM1-O5	2.0301(8)	2.0403(29)
	MgM1-OH1	1.9999(8)	2.0001(33)
	MgM1-OH2	2.0000(10)	2.0000(1)
	MgM1-OH3	1.9999(10)	2.0000(1)
	MgM1-OH4	2.0000(8)	2.0001(31)
	Mean	2.0100	2.0135
	MgM2-O4	2.0300(11)	2.0400(1)
	MgM2-O5	2.0301(8)	2.0403(30)
	MgM2-OH1	2.0000(11)	2.0000(1)
	MgM2-OH2	1.9999(8)	2.0000(1)
	MgM2-OH3	1.9999(8)	2.0000(1)
	MgM2-OH4	2.0000(8)	2.0001(34)
	Mean	2.0100	2.0134
	MgM3-O4	2.0306(8)	2.0401(34)
	MgM3-O5	2.0299(11)	2.0400(1)
	MgM3-OH1	2.0000(8)	2.0000(32)
	MgM3-OH2	2.0000(8)	2.0002(32)
	MgM3-OH3	2.0000(8)	2.0000(1)
	MgM3-OH4	1.9999(10)	2.0000(1)
	Mean	2.0101	2.0134

(续表)

	Bond	Chrysotile (ambient)	Metastable chrysotile (heating at 170 °C and 2.5 GPa)
Angle (°)	O1–SiT1–O2	109.0(2)	109.2(1)
	O1–SiT1–O3	109.5(2)	109.5(1)
	O1–SiT1–O4	109.5(2)	109.5(1)
	O2–SiT1–O3	110.4(2)	110.0(1)
	O2–SiT1–O4	109.3(2)	109.3(1)
	O3–SiT1–O4	109.2(2)	109.4(2)
	O1–SiT2–O2	109.2(2)	109.2(1)
	O1–SiT2–O3	109.2(2)	109.2(1)
	O1–SiT2–O5	109.3(2)	109.6(1)
	O2–SiT2–O3	110.5(2)	110.0(1)
	O2–SiT2–O5	109.3(2)	109.4(2)
	O3–SiT2–O5	109.5(2)	109.4(1)

表2 常温常压和高温高压下纤蛇纹石的结构参数

		Chrysotile (ambient)	Metastable chrysotile (heating at 170 °C and 2.5 GPa)
Space group		<i>Cc</i>	<i>Cc</i>
$R_{wp}$ (%)		2.66	3.09
Unit cell composition		Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	Mg <sub>2.4(1)</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7.4(1)</sub> H <sub>2.4(1)</sub>
Cell parameters	<i>a</i> (Å)	5.368(1)	5.355(2)
	<i>b</i> (Å)	9.201(2)	9.178(2)
	<i>c</i> (Å)	14.747(4)	14.535(2)
	$\beta$ (°)	96.25(5)	96.28(5)
Cell volume <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )		724.1(3)	710.1(2)

表3 常温常压和高温高压下纤蛇纹石的原子位置、占位、位移参数

Site	Parameters	Chrysotile (ambient)	Metastable chrysotile (heating at 170 °C and 2.5 GPa)
MgM1	<i>x</i>	0.926(4)	0.947(7)
	<i>y</i>	0.193(1)	0.189(9)
	<i>z</i>	0.237(2)	0.242(2)
	$U_{iso}$	0.013(1)	0.032(1)
	Occu.	1.000(1)	0.486(1)
MgM2	<i>x</i>	0.340(3)	0.373(3)
	<i>y</i>	0.360(2)	0.376(6)
	<i>z</i>	0.226(3)	0.232(1)
	$U_{iso}$	0.013	0.032(1)
	Occu.	1.000(1)	0.893(1)
MgM3	<i>x</i>	0.867(2)	0.879(9)
	<i>y</i>	0.503(2)	0.515(1)
	<i>z</i>	0.218(2)	0.212(2)
	$U_{iso}$	0.013(1)	0.032(1)
	Occu.	1.000(1)	1.000(1)
SiT1	<i>x</i>	0.003(2)	−0.004(4)

Site	Parameters	Chrysotile (ambient)	Metastable chrysotile (heating at 170 °C and 2.5 GPa)
Si72	<i>y</i>	0.352(2)	0.351(1)
	<i>z</i>	0.0412(3)	0.037(7)
	$U_{\text{iso}}$	0.012(1)	0.011(1)
	Occu.	1.000(1)	1.000(1)
	<i>x</i>	0.494(2)	0.491(1)
	<i>y</i>	0.521(2)	0.521(1)
	<i>z</i>	0.0413(3)	0.037(7)
	$U_{\text{iso}}$	0.012(1)	0.011(1)
O1	Occu.	1.000(1)	1.000(1)
	<i>x</i>	0.028(2)	0.014(4)
	<i>y</i>	0.216(2)	0.186(1)
	<i>z</i>	0.718(2)	-0.005(5)
O2	$U_{\text{iso}}$	0.034(1)	0.203(1)
	Occu.	1.000(1)	1.000(1)
	<i>x</i>	0.216(2)	0.215(5)
	<i>y</i>	0.457(2)	0.453(1)
O3	<i>z</i>	0.002(1)	-0.001(1)
	$U_{\text{iso}}$	0.034(1)	0.203(1)
	Occu.	1.000(1)	1.000(1)
	<i>x</i>	0.718(2)	0.717(7)
O4	<i>y</i>	0.415(2)	0.419(9)
	<i>z</i>	0.010(1)	0.005(5)
	$U_{\text{iso}}$	0.034(1)	0.203(1)
	Occu.	1.000(1)	1.000(1)
O5	<i>x</i>	0.051(5)	0.040(1)
	<i>y</i>	0.347(3)	0.344(1)
	<i>z</i>	0.154(3)	0.151(1)
	$U_{\text{iso}}$	0.034(1)	0.203(1)
OH1	Occu.	1.000(1)	1.000(1)
	<i>x</i>	0.516(4)	0.517(7)
	<i>y</i>	0.530(3)	0.529(9)
	<i>z</i>	0.154(3)	0.151(1)
OH2	$U_{\text{iso}}$	0.034(1)	0.203(1)
	Occu.	1.000(1)	1.000(1)
	<i>x</i>	0.736(4)	0.735(5)
	<i>y</i>	0.348(2)	0.353(1)
OH3	<i>z</i>	0.295(2)	0.282(1)
	$U_{\text{iso}}$	0.034(1)	0.203(1)
	Occu.	1.000(1)	0.174(1)
	<i>x</i>	0.287(5)	0.311(1)
OH3	<i>y</i>	0.180(2)	0.185(1)
	<i>z</i>	0.287(2)	0.292(1)
	$U_{\text{iso}}$	0.034	0.203(1)
	Occu.	1.000(1)	0.415(1)
OH3	<i>x</i>	0.564(5)	0.574(4)

(续表)

Site	Parameters	Chrysotile (ambient)	Metastable chrysotile (heating at 170 °C and 2.5 GPa)
OH4	$y$	0.178(3)	0.200(3)
	$z$	0.189(2)	0.223(1)
	$U_{\text{iso}}$	0.034(1)	0.203(1)
	Occu.	1.000(1)	0.506(1)
	$x$	0.219(3)	0.210(1)
	$y$	0.528(2)	0.545(1)
	$z$	0.275(2)	0.289(1)
	$U_{\text{iso}}$	0.034(1)	0.203(1)
	Occu.	1.000(1)	0.840(1)

$x$ ,  $y$ , and  $z$  indicate relative position a specific atom in the unit cell;  $x$  is fraction of  $a$  axis,  $y$  is fraction of  $b$  axis, and  $z$  is fraction of  $c$  axis. Occu. refers to occupancy, which indicates what fraction of a site is occupied by a specific atom.  $U_{\text{iso}}$  indicates isotropic thermal parameter.

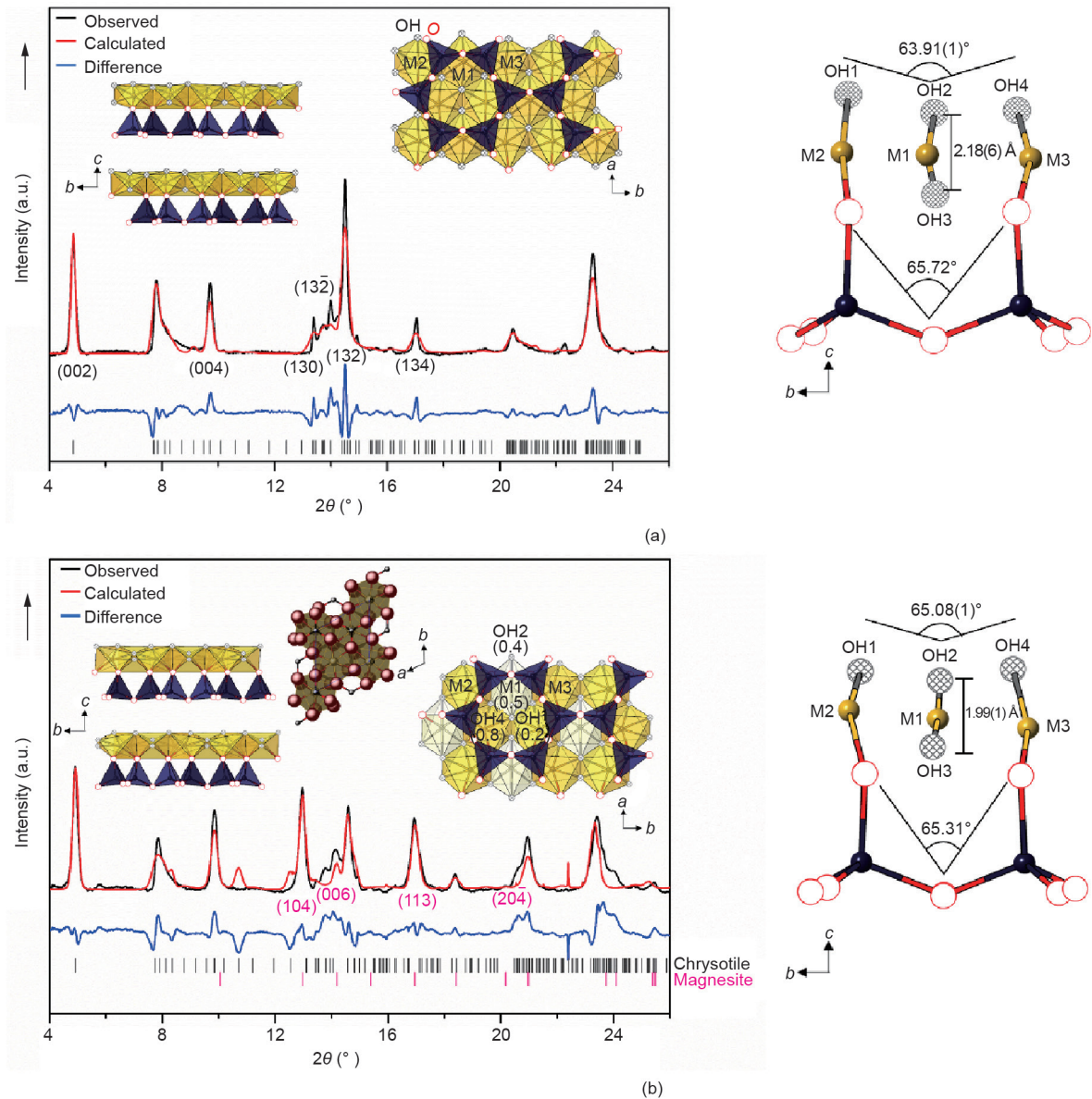
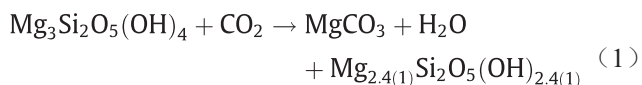


图3. Rietveld拟合并推导出纤蛇纹石在常温常压条件下 (a) 和在2.5 GPa、170 °C加热后 (b) 的结构细节。

相比于常温下的模型, M1和 OH3占位减少了大约50(1)%, 反映了菱镁矿的形成。结果在Mg八面体中M1占位OH2与OH3的距离减小至1.99(1) Å, 同时OH1、OH2、OH4之间的夹角沿 $a$ 轴增大至65.08(1)° [图3(b)]。我们怀疑这是因为M1占位结合OH3占位, 而M2和M3占位连接到硅四面体(图3)。在菱镁矿形成时, MgM1八面体占位减少到0.49(1), 并且羟基群占位分别减少OH1 = 0.2(1), OH2 = 0.4(2), OH3 = 0.5(1)和OH4 = 0.8(4) [图3(b)]。

根据纤蛇纹石脱羟基和碳酸盐化的机理模型[38,39], 我们推测在2.5 GPa和170 °C加热1 h后亚稳态纤蛇纹石和菱镁矿形成时发生了质子转移反应。初始的结构水通过质子转移最外层羟基群(OH1和OH2 [40]), 从纤蛇纹石中T-O单元释放出来。这个反应的发生是以消耗最内层羟基群OH3的质子为代价的。然后质子会不断向上移动, 这样就更容易填满位于脱氢氧原子左边的空位。在此中间态, 晶胞重新排布将可能产生亚稳态单脱羟基纤蛇纹石中间态, 从而导致晶胞化学式变为 $Mg_{2.4(1)}Si_2O_5(OH)_{2.4(1)}$ , 如反应式(1)所示。



这个反应持续至520 °C, 但660 °C纤蛇纹石开始出现热分解。根据前人的研究[41], 我们认为亚稳态纤蛇纹石将在520 °C以上分解。

我们的实验条件与苏门答腊岛南部和琉球俯冲带的冷俯冲环境相当[42] (图4), 纤蛇纹石出现至2 GPa, 而在2.5 GPa压力下170 °C加热后菱镁矿和亚稳态纤蛇纹石开始形成, 并持续至5 GPa。我们知道, 在600 °C以上纤蛇纹石在5~8 GPa (150~250 km) 之间脱水, 并释放约13% (质量分数) 的水[43]。根据最近的调查, CO<sub>2</sub>在80~120 km的深度流失, 然后通过导弧火山作用释放到大气中[44,45]。我们的观察结果表明, 纤蛇纹石碳酸盐化作用与这个深度范围非常吻合。

## 4. 结论

蛇纹石是一种相对稳定的矿物, 它存在于较广的温度和压力范围, 从地球表面到俯冲带深度[46]。在本次工作中, 我们报道了CO<sub>2</sub>与纤蛇纹石的相互作用, 研究压力、温度最高至5.0(1) GPa和520 °C。在80 km深度冷俯冲条件下, 常温常压下的纤蛇纹石经部分碳酸盐化作

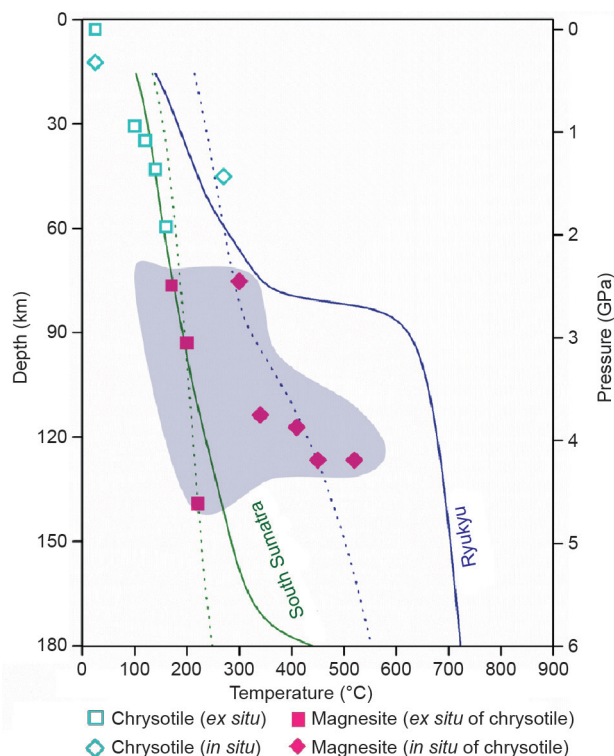


图4. 南苏门答腊岛和琉球俯冲带的板块表面(实线)和地表下7 km(莫霍板片, 虚线)压力-温度路径。正方形符号表示热处理后的高压数据。钻石符号表示原位高压高温实验; 实心符号表示亚稳态温石棉和菱镁矿的混合物。

用转变为亚稳态纤蛇纹石和菱镁矿, 这与引起岛弧火山作用的碳循环过程相一致。有趣的是, 纤蛇纹石特有的纤维形态在碳酸盐化反应后变成了土状。这一发现为石棉在中等压力和温度下解毒提供了可能。进一步的研究正在进行中, 以了解亚稳态温石棉在更高的压力和温度条件下的稳定性。

## Acknowledgements

This research was supported by the project Crustal Evolution of Victoria Land, Antarctica and Formative Process of Planets (20140409 and PM18030) funded by the Ministry of Ocean and Fisheries, Korea. The authors also thank the partial supports by the Leader Researcher program (NRF-2018R1A3B1052042) of the Korean Ministry of Science and ICT and the NRF grant 2016K1A4A3914691.

## Compliance with ethics guidelines

Mihye Kong and Yongjae Lee declare that they have



no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

- [1] Keil K. Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. *J Geophys Res* 1968;73(22):6945–76.
- [2] Takahashi T, Sutherland SC, Kozyr A. Global ocean surface water partial pressure of CO<sub>2</sub> database: measurements performed during 1957–2012. Report. Tennessee: Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy; 2012.
- [3] Alt JC, Teagle DAH. The uptake of carbon during alteration of ocean crust. *Geochim Cosmochim Acta* 1999;63(10):1527–35.
- [4] Charvrit D, Humler E, Grasset O. Mapping modern CO<sub>2</sub> fluxes and mantle carbon content all along the mid-ocean ridge system. *Earth Planet Sci Lett* 2014;387:229–39.
- [5] Sleep NH, Zhanle K. Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth. *J Geophys Res* 2001;106(E1):1373–99.
- [6] Dasgupta R, Hirschmann MM. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth Planet Sci Lett* 2010;298(1–2):1–13.
- [7] Plank P, Langmuir CH. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem Geol* 1998;145(3–4):325–94.
- [8] Staudigel H. Hydrothermal alteration processes in the oceanic crust. In: Holland HD, Turekian KK, editors. *Treatise on geochemistry*. Oxford: Elsevier-Perгамon; 2003. p. 511–35.
- [9] Shilobreeva S, Martinez I, Busigny V, Agrinier P, Laverne C. Insights into C and H storage in the altered oceanic crust: results from ODP/IODP Hole 1256D. *Geochim Cosmochim Acta* 2011;75(9):2237–55.
- [10] Debret B, Koga KT, Cattani F, Nicollet C, den Bleeken GV, Tchwartz S. Volatile (Li, B, F and Cl) mobility during amphibole breakdown in subduction zones. *Lithos* 2016;244:165–81.
- [11] Power IM, Wilson SA, Dipple GM. Serpentinite carbonation for CO<sub>2</sub> sequestration. *Elements* 2013;9(2):115–21.
- [12] Poli S, Schmidt MW. Water transport and release in subduction zones: experimental constraints on basaltic and andesitic systems. *J Geophys Res* 1995;100(B11):22299–314.
- [13] Wunder B, Schreyer W. Antigorite: high pressure stability in the system MgO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O (MSH). *Lithos* 1997;41(1–3):213–27.
- [14] Grove TL, Till CB, Lev E, Chatterjee N, Médard E. Kinematic variables and water transport control the formation and location of arc volcanoes. *Nature* 2009;459(7247):694–7.
- [15] Magni V, Bouilhol P, van Hunen J. Deep water recycling through time. *Geochim Geophys Geosyst* 2014;15(11):4203–16.
- [16] Molina JF, Poli S. Carbonate stability and fluid composition in subducted oceanic crust: an experimental study on H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>-bearing basalts. *Earth Planet Sci Lett* 2000;176(3–4):295–310.
- [17] Kerrick DM, Connolly JAD. Metamorphic devolatilization of subducted midocean ridge metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling. *Earth Planet Sci Lett* 2001;189(1–2):19–29.
- [18] Kiseeva ES, Yaxley GM, Hermann J, Litasov KD, Rosenthal A, Kamenetsky VS. An experimental study of carbonated eclogite at 3.5–5.5 GPa-implications for silicate and carbonate metasomatism in the cratonic mantle. *J Petrol* 2012;53:727–59.
- [19] Dorogokupers PI. Equation of state of magnesite for the conditions of the Earth's lower mantle. *Geochem Int* 2007;45(6):561–8.
- [20] Ulmer P, Trommsdorff V. Phase relations of hydrous mantle subducting to 300 km. In: Fei Y, Bertka CM, Mysen BO, editors. *Mantle petrology: field observations and high pressure experimentation*. Houston: Geochemical Society Special Publication; 1999. p. 259–81.
- [21] Bostock MG, Hyndman RD, Rondenay S, Peacock SM. An inverted continental Moho and serpentinization of the forearc mantle. *Nature* 2002;417(6888):536–8.
- [22] Rupke LH, Morgan JP, Hort M, Connolly JAD. Serpentine and the subduction zone water cycle. *Earth Planet Sci Lett* 2004;223(1–2):17–34.
- [23] Fryer P, Ambos EL, Hussong DM. Origin and emplacement of Mariana forearc seamounts. *Geology* 1985;13(11):774–7.
- [24] Guillot S, Hattori K, de Sigoyer J, Nagler T, Auzende AL. Evidence of hydration of the mantle wedge and its role in the exhumation of eclogites. *Earth Planet Sci Lett* 2001;193(1–2):115–27.
- [25] Dobson DP, Meredith PG, Boon SA. Simulation of subduction zone seismicity by dehydration of serpentine. *Science* 2002;298(5597):1407–10.
- [26] Jung H, Green II HW, Dobrzhinetskaya LF. Intermediate-depth earthquake faulting by dehydration embrittlement with negative volume change. *Nature* 2004;428(6982):545–9.
- [27] Evans BW. The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable. *Int Geol Rev* 2004;46(6):479–506.
- [28] Reynard B, Hilairiet N, Balan E, Lazzeri M. Elasticity of serpentines and extensive serpentinization in subduction zones. *Geophys Res Lett* 2007;34(13):L13307.
- [29] Mao HK, Xu J, Bell PM. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J Geophys Res* 1986;91(B5):4673–6.
- [30] Larson AC, Von Dreele RB. General structure analysis system (GSAS). Report. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory; 2004.
- [31] Toby BH. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J Appl Cryst* 2001;34(2):210–3.
- [32] Thompson P, Cox DE, Hastings JB. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J Appl Cryst* 1987;20(2):79–83.
- [33] Rietveld HM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Cryst* 1969;2(2):65–71.
- [34] Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys Rev* 1947;71(11): 809–24.
- [35] Angel RJ, Gonzalez-Platas J, Alvaro M. EosFit-7c and a fortran module (library) for equation of state calculations. *Z Kristallogr* 2014;229:405–19.
- [36] Gualtieri AF, Artioli G. Quantitative determination of chrysotile asbestos in bulk materials by combined Rietveld and RIR methods. *Powder Diffr* 1995;10(4):269–77.
- [37] Falini G, Foresti E, Gazzano M, Gualtieri AF, Leoni M, Lesci IG, et al. Tubular-shaped stoichiometric chrysotile nanocrystals. *Chemistry* 2004;10(12):3043–9.
- [38] Kalinichenko EA, Litovchenko AS. Effect of an electric field on brucite dehydroxylation. *Phys Solid State* 2000;42(11):2070–5.
- [39] Mckelvey MJ, Sharma R, Chizmeshya AVG, Carpenter RW, Streib K. Magnesium hydroxide dehydroxylation: *in situ* nanoscale observation of lamellar nucleation and growth. *Chem Mater* 2001;13(3):921–6.
- [40] Larachi F, Daldoul I, Beaudoin G. Fixation of CO<sub>2</sub> by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: *ex-situ* and *in-situ* characterizations. *Geochim Cosmochim Acta* 2010;74(11):3051–75.
- [41] Dlugogorski BZ, Balucan RD. Dehydroxylation of serpentine minerals: implications for mineral carbonation. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;34:353–67.
- [42] Cliff P, Vannucchi P. Controls on tectonic accretion versus erosion in subduction zones: implications for the origin and recycling of the continental crust. *Rev Geophys* 2004;42(2):RG2001.
- [43] Obara K. Nonvolcanic deep tremor associated with subduction in southwest Japan. *Science* 2002;296(5573):1679–81.
- [44] Syracuse EM, van Keken PE, Abers GA. The global range of subduction zone thermal models. *Phys Earth Planet Inter* 2010;183(1–2):73–90.
- [45] Van Keken PE, Hacker BR, Syracuse EM, Abers GA. Subduction factory: 4. depth-dependent flux of H<sub>2</sub>O from subducting slabs worldwide. *J Geophys Res* 2011;116(B1):B01401.
- [46] Guillot S, Schwartz S, Reynard B, Agard P, Prigent C. Tectonic significance of serpentinites. *Tectonophysics* 2015;646:1–19.