蛇紋岩化作用における水素の発生に対する岩石学的制約条件

Petrological constraints on hydrogen production during serpentinization: a review

野坂 俊夫 (Toshio NOZAKA)*

Serpentinization of peridotites involves the production of hydrogen, which is a source of vital energy for chemosynthetic communities and abiotic methane or other hydrocarbons. Serpentine-hosted hydrothermal vent fields that discharge fluids with hydrogen have been widely noticed as a possible environment for the generation of life on the early Earth and other terrestrial planets. In this context, it is important for us to understand petrological constraints on serpentinization processes related to hydrogen production. Magnetite formation by oxidation of iron in olivine is the most effective process for hydrogen production during serpentinization. Recent petrological studies have revealed that the magnetite formation is controlled by silica activity and Fe–Mg diffusion rate in olivine crystal, as well as temperature and water/rock ratio during serpentinization. Without local elevation of silica activity via fluid infiltration, magnetite forms at temperatures ranging approximately from 150 to 350 °C with most favorable condition at around 300 °C, but fails to form because of increasing diffusion rate in olivine crystal at higher temperatures and Fe–serpentine or Fe–brucite formation at lower temperatures. It should be kept in mind, however, that the formation of oxidized serpentine could produce hydrogen as well.

Keywords: Serpentinization, Serpentine, Hydrogen, Magnetite, Oxidation

I. はじめに

O’Hanley(1996)は“Serpentinities”と題したモノグラフの序文で、蛇紋岩は岩石学者から「興味深い役に立たない(情報量の少ない)もの」としてぞんざいに扱われてきた、というようなことを書いている。蛇紋岩に対する当時あるいはその少し前までの雰囲気は、確かにそのようなものであったと思う。例えばマントルかんらん岩やオフィオライトに興味を持つ岩石学者にとって、蛇紋岩は「腐った岩」でしかなく、わざわざ野外から試料として持って帰るような物ではなかった。

ところがこの十数年の間に状況は一変した。正確に数えたわけではないが、蛇紋岩に関連した研究論文の数は明らかに増えてきている。その理由はもちろん蛇紋岩に対する研究者の興味が増大したからである。岩石学や地質学だけでなく、地球化学や地球物理学の分野でも、例えば沈み込み帯や低速拡大軸周辺のテクトニクス、流体と元素の移動あるいはマグマ活動などに関する最近の研究の中で、蛇紋

岩の重要性が繰り返し強調されている(例えば, Ulmer and Trommsdorff, 1995; Fryer, 1996; Iwamori, 1998; Guillot *et al.*, 2000; Escartin *et al.*, 2001; Peacock, 2001; Hattori and Guillot, 2003; Bach *et al.*, 2004; Hasegawa and Nakajima, 2004; Maekawa *et al.*, 2004; Scambelluri *et al.*, 2004; Ildefonse *et al.*, 2007; Delacour *et al.*, 2008; Ishimaru *et al.*, 2009; Katayama *et al.*, 2009; Hirauchi *et al.*, 2010)。

近年のトピックスの中で特に大きなインパクトをもたらしたのは、蛇紋岩を母岩とする熱水噴出孔の発見である。大西洋中央海嶺近くの「ロスト・シティ(Lost City)」と名付けられた熱水地域からは、低温(<90 °C)強アルカリ性(pH 9–11)で水素に富む熱水と、これをエネルギー源とする生態系、および非生物起源(二酸化炭素が水素によって還元されて生じる)メタンが見つかった(Kelley *et al.*, 2001, 2005; Früh-Green *et al.*, 2003)。このような水素やメタンに富む、あるいは強アルカリ性の熱水や湧水は、海底、陸上を問わず各地の蛇紋岩体の周辺で普通に観察されている(例えば, Barnes *et al.*, 1978; Holm and Charlou,

doi: 10.2465/gkk.120608

(平成 24 年 6 月 8 日受付, 平成 24 年 7 月 24 日受理)

* 岡山大学理学部地球科学科, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1

* Department of Earth Sciences, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530, Japan

E-mail: nozaka@cc.okayama-u.ac.jp

2001; Nakamura *et al.*, 2009)。海洋底の蛇紋岩熱水地域に存在するような、光合成に依存しない生態系と非生物的メタン(およびより高分子の炭化水素)の生成は、地下生物圏の広がりを示唆するだけでなく、地球あるいは地球型惑星における生命の起源をも示唆するため、多くの関心が寄せられている(例えば、Sleep *et al.*, 2004; Takai *et al.*, 2004; Schulte *et al.*, 2006; Russell *et al.*, 2010)。ここで重要なのは、微生物のエネルギー源あるいは炭酸ガスの還元剤として働く水素である。この水素は、かんらん岩と水との反応、すなわち蛇紋岩化作用によって生じるため、蛇紋岩化作用のプロセスに対する関心も高まっている。

このように、少し前までは「腐った岩」でしかなかった蛇紋岩が、今ではまるで古代エジプト語を解読する鍵となった「ロゼッタ・ストーン」のような、価値ある岩へと進化した。しかし人々の関心をよそにして、蛇紋岩自体は相変わらず単調な岩石であり、最新型の岩石顕微鏡を覗いてみてもさほど多くの情報が得られるわけではない。実際のところ、蛇紋岩に刻まれた記録の解読はどのくらい進んでいるのだろうか? この総説では、蛇紋岩化作用の諸過程の中でも特に最近関心を集めている水素の発生に焦点を当て、主に天然の蛇紋岩から得られる岩石学的制約条件の解読状況を解説する。

II. 温度条件の解読

蛇紋岩化作用に伴う水素の発生要因を論じる前に、まず制約となる温度条件や化学的条件を明らかにしておく必要がある。蛇紋岩化作用の温度条件を見積もるには、蛇紋石と磁鉄鉱の酸素同位体比を用いる方法がある(Wenner and Taylor, 1971)。また蛇紋石鉱物の一種であるアンチゴライト結晶における四面体—八面体シート反転周期の変化を用いる方法も提案されているが、天然の試料では異なる温度条件で生じた準安定相が残存していることが多いため、あまり実用的ではないようだ(Mellini *et al.*, 1987; Wunder *et al.*, 2001)。他に適当地質温度計がないため、一般には次に述べるように、鉱物組み合わせによっておおよその温度条件あるいは温度の上限が見積もられる。

1. 鉱物組み合わせの同定

蛇紋岩の主要構成鉱物は蛇紋石である。蛇紋石には、リザダイト [lizardite, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]、クリソタイル [chrysotile, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]、アンチゴライト [antigorite, $\text{Mg}_{48}\text{Si}_{34}\text{O}_{85}(\text{OH})_{62}$] という3種類の多形が知られている。上記カッコ内の化学式は各鉱物のMg端成分の化学組成であるが、一般的には少量の Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} などを固溶する。蛇紋石多形の厳密な同定にはX線による結晶構造解析が必要だが、さほど厳密さを求めない場合には、光学顕微鏡下で観察される産状や形態に基づいて経験的に識別することもある。また近年は、レーザーラマン分光分析装置による同定法が普及しつつある(Rinaudo *et al.*, 2003; Groppo *et al.*, 2006)。この装置は、顕微鏡観察用

の岩石薄片の表面にレーザービームを照射して微小な組織を非破壊的に分析できるため、今や蛇紋岩岩石学には不可欠のツールとなりつつある。

蛇紋石に伴って非珪酸塩副成分鉱物が産する。そのうち産出頻度の高いものは、ブルース石 [brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$; MgをFeが置換した鉄ブルース石成分をある程度固溶する]と磁鉄鉱(magnetite, Fe_3O_4)である。他に、少量ながらペントランド鉱[pentlandite, $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$]、ヒーズルウッド鉱(heazlewoodite, Ni_3S_2)、アワル鉱(awaruite, FeNi_3)などの硫化鉱物や合金鉱物を産することがある。いずれも一般に粒径が小さく、光学顕微鏡での確実な同定は難しいため、電子線マイクロアナライザーなどの分析機器を使って同定するケースが多い。

珪酸塩の副成分鉱物として比較的産出頻度が高いのは、透輝石と緑泥石である。蛇紋石と共存する透輝石(diopside, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 少量のFeを固溶)は、蛇紋岩化する前の原岩のかんらん岩に含まれる初生単斜輝石とは、組成と産状が明瞭に異なっていることが多い。緑泥石(chlorite; 組成によって様々な名称がつけられているが、かんらん岩や蛇紋岩に産する代表的なものはクリノクロア[clinochlore, $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$]である)は、Alに富む初生スピネルの周辺に産することが多い。また滑石[talc, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; 少量のFeを固溶]もしばしば産出する珪酸塩鉱物のひとつであるが、蛇紋岩中に蛇紋石と同時期に(同じ温度条件で)生じるケースは多くはない。かんらん石と斜方輝石を主とする普通のかんらん岩はシリカ含有量が比較的少ないため、全岩組成の制約により、一般的には蛇紋石+滑石よりも蛇紋石+ブルース石の組み合わせが生じるのである。蛇紋岩化作用と同時期の滑石の生成は、初生斜方輝石の近傍か、外部から浸透したシリカに富む流体に起因する脈の中か、あるいは蛇紋岩体と周辺の堆積岩層との境界部付近などに限られる。

蛇紋岩の原岩は主にダナイト、ハルツバージャイト、レーゾライトなどのマントルかんらん岩である。これらの岩石を構成する主要な初生鉱物は、かんらん石 [forsterite (Mg_2SiO_4) 端成分に10 mol%程度のfayalite (Fe_2SiO_4)成分を固溶]、斜方輝石 [enstatite (MgSiO_3) 端成分に10 mol%程度のferrosilite (FeSiO_3)成分を固溶]、単斜輝石(Crを比較的多く含む透輝石)およびスピネルやざくろ石といったAlに富む鉱物である。これらの初生鉱物の残留結晶が、しばしば蛇紋岩中に産出する。また蛇紋岩化作用の前の高温の交代変質作用によって、あるいは蛇紋岩化作用の後の昇温変成作用によって、二次のかんらん石、二次的斜方輝石、角閃石あるいは滑石などが生じていることがあるので、これらと初生鉱物および蛇紋石共生鉱物を、産状や化学組成に基づいて注意深く識別する必要がある(例えば、Arai, 1975; Nozaka, 2003, 2010)。

2. 鉄を含まない系の相平衡解析

蛇紋岩とかんらん岩の相平衡関係は、古典的にはMgO—

Fig. 1. Pressure-temperature diagram for the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Evans, 2004). Oblique hatching represents the uncertainty of the locations of lizardite-involving reactions. A range of “high-temperature serpentinization” (antigorite + forsterite field) is also shown (horizontal hatching). Abbreviations: Atg, antigorite; Brc, brucite; Fo, forsterite; Liz, lizardite; Tlc, talc.

$\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (MSH) 系, $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (CMSH) 系, あるいは $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (CMASH) 系などの単純化した系で解析されてきた(例えば, Evans and Trommsdorff, 1970; Trommsdorff and Evans, 1972, 1974; Berman *et al.*, 1986; Evans, 2004)。例として Figure 1 に MSH 系の圧力 (P)-温度 (T) 図を示す (Evans, 2004)。これらの単純系では, 普通のかんらん岩に 10% 前後含まれる Fe を Mg と一緒に扱っているため, やや厳密さを欠く。しかしながらこの程度の量の Fe では P - T 図上の平衡曲線の位置は, Fe の分配係数の大きな直閃石が関与する場合を除いて, 大きくずれることはない (Tracy and Frost, 1991; Evans and Guggenheim, 1988; Katzir *et al.*, 1999; Ulmer and Trommsdorff, 1999; Nozaka, 2011)。この系の P - T 図における平衡曲線の多くは大きな傾斜 (P/T 比) を持っているため, 平衡曲線の位置は温度の制約条件として使われる。ただし蛇紋岩化作用に限らず後退的変成作用全般に言えることだが, P - T 図に描かれた反応曲線は温度の上限を与えるものであることに注意しなければならない(水の活動度が低下すれば加水反応の温度は一般に低下する)。例えばアンチゴライト+ブルース石の組み合わせの上限温度は, 4 kbar の圧力ではおよそ 400 °C である (Fig. 1)。リザダイトはアンチゴライトより低温で安定である (Fig. 1)。クリソタイルもリザダイト同様に低温で生じるが, 脈や空隙などのストレスのかからない特別な環境で生じることが多く, 熱力学的には準安定相かもしれない (Evans, 2004)。

Fig. 2. $\log f_{\text{O}_2}$ - $\log \Sigma \text{S}$ diagram showing sulfide and oxide stabilities at 300 °C and 2 kb (Frost, 1985). Heavy solid lines represent reactions between solid phases calculated using thermodynamic data, and light solid lines are the boundaries between dominant sulfur species. Dashed lines represent the stability limit of pentlandite inferred from petrologic data. Shaded areas indicate the conditions for partially serpentinized peridotites, ordinary serpentinites (serpentine ± brucite, without carbonate or talc) and the host serpentinites of the Lost City Hydrothermal Field inferred from oxide and sulfide mineral assemblages (Frost, 1985; Delacour *et al.*, 2008). Note that each mineral abbreviated is not restricted to each field separated by reaction lines (see Frost, 1985, for detail). Abbreviations: Aw, awaruite; Hm, hematite; Hz, heazlewoodite; I, iron; Mt, magnetite; Pn, pentlandite; Po, pyrrhotite; Py, pyrite.

III. 酸化還元状態の解説

蛇紋岩は地球表層部で最も還元的な環境を生じる岩石である (Frost, 1985)。蛇紋岩体から噴出する水溶性流体に多く含まれる水素は, 先に述べたように, 周辺で繁殖する生態系に不可欠なものであり, また周辺の岩石に対しても強力な還元剤として作用する (Nozaka, 1999)。Frost (1985) は蛇紋岩に含まれる不透明鉱物の共生関係を熱力学的に解析し, 蛇紋岩化作用が酸素フュガシティー, 硫黄フュガシティーともに低い条件のもとで進行することを示した (Fig. 2)。この Frost の論文は, 蛇紋岩化作用が強い還元

状態を生じる根拠を初めて明示した記念碑的論文であり、現在でも広く引用されている。一般的な蛇紋岩における最も還元的な鉱物共生は、磁鉄鉱+アウル鉱±ヒーズルウッド鉱物±ペントランド鉱であり、この共生は部分的に蛇紋岩化したかんらん岩 (partially serpentinized peridotite) 中に産する (Fig. 2; Frost, 1985)。このような場所は、しばしば「蛇紋岩化前線 (serpentinization front)」とも呼ばれる。そこでは、かんらん石の蛇紋石化に伴って磁鉄鉱が生成すると同時に水素が発生し、酸素フュガシティーが低く制御されている (Frost, 1985)。蛇紋岩化前線では、鉄の酸化 (磁鉄鉱の生成) と還元 (アウル鉱の生成) が同時に観察される。この一見奇妙な現象は、磁鉄鉱の生成の結果生じた水素を含む還元性流体によって鉄の還元が起こったとすれば説明できる。アウル鉱、ヒーズルウッド鉱、ペントランド鉱などのニッケルに富む鉱物は非常に少量しか産しないため、全岩の酸化還元状態を制御するには至らないのであろう。蛇紋岩化作用が進行してかんらん石が完全に消費されると、系の酸素フュガシティーは上昇し、より酸化的の状態へと変化する (Fig. 2)。

IV. 鉱物生成反応の時系列の解読

上述したように、蛇紋岩化作用の進行に伴って岩石の酸化還元状態は変化する。このことは時間の経過とともに相平衡関係が変化し、それに伴って水素の発生量も変化することを意味している。一般に、鉱物の生成/消滅の時系列は岩石組織の観察から推定可能である。蛇紋岩は様々な組織を呈するが (例えば、O'Hanley, 1996)、オフィオライトや海洋底から採取された、変形作用や昇温変成作用などによって改変されていない蛇紋岩に見られる典型的な組織は、メッシュ組織とバスタイトである。前者はかんらん石の、後者は斜方輝石の仮像であり、両者とも主にリザダイトと副成分鉱物から成る。メッシュ組織は、かんらん石結晶に生じた網目状の割れ目に沿って蛇紋石化が始まることによって形成される。この「網 (メッシュ)」の縄に相当する部分を「メッシュリム」、縄の間の空隙に相当する部分を「メッシュセンター」と呼ぶ。メッシュセンターにはしばしば、蛇紋石化していない初生かんらん石の残晶が見られる。

蛇紋岩の鉱物組み合わせやモード組成は、岩石サンプル全体として見た場合は変化に乏しいが、顕微鏡スケールでは場所によって異なっている。例えばメッシュセンターとメッシュリムでは蛇紋石多形の量比やブルース石の量が異なることが知られている (例えば、O'Hanley, 1996)。最近特に注目されているのが、磁鉄鉱の分布の不均一性と、同時に観察される蛇紋石やブルース石の鉄含有量の変動である。幾つかの研究 (Toft *et al.*, 1990; Oufi *et al.*, 2002; Bach *et al.*, 2006; Frost and Beard, 2007; Beard *et al.*, 2009; Katayama *et al.*, 2010) から得られた情報は、次のように要約することができる: 1) 磁鉄鉱は蛇紋岩化の程度が強い

Fig. 3. Relation between magnetic susceptibility and density for serpentinites from ODP Hole 1274A, MAR (Bach *et al.*, 2006). Data from rock samples plot in the shaded area. Alteration (serpentinization) progresses with decreasing density, and magnetite forms with increasing magnetic susceptibility. The solid line represents a postulated path for the alteration of the Hole 1274A serpentinites with later formation of magnetite. The dashed line is a calculated path for alteration coupled with early formation of magnetite.

場合は比較的多量に生じ、ほぼ均一に分布している; 2) 一方、蛇紋岩化の程度が弱い場合、磁鉄鉱はメッシュセンターやかんらん石残晶のごく近傍では欠如しており、かんらん石から幾分離れたメッシュリムや後期に生じた蛇紋石脈中に生じている; 3) 蛇紋石やブルース石は、磁鉄鉱と共存しない場合の方が、磁鉄鉱と共存する場合に比べて、鉄に富む (Fe/Mg 比が高い); 4) バスタイト中には磁鉄鉱は産しない; 5) 蛇紋岩化の程度が弱い場合には、磁鉄鉱の形成によって期待されるほどの帯磁率の上昇が認められない (Fig. 3)。これらの事実から、蛇紋岩化作用の初期には比較的铁に富む蛇紋石と鉄に富むブルース石が生成し、より後期になってから、磁鉄鉱とマグネシウムに富む蛇紋石およびマグネシウムに富むブルース石が生じたとする、蛇紋岩化作用の二段階モデルが提唱されている (Toft *et al.*, 1990; Oufi *et al.*, 2002; Bach *et al.*, 2006; Frost and Beard, 2007; Beard *et al.*, 2009; Katayama *et al.*, 2010)。

V. 磁鉄鉱生成条件の解読

既に述べたように、蛇紋岩化作用において水素あるいは強還元性流体の発生に寄与しているのは、主に磁鉄鉱の生成であると一般に信じられている。しかし磁鉄鉱は蛇紋岩中に常に生じているわけではなく、また水素の発生には必ず磁鉄鉱を要するかどうかは自明ではない。水素発生の必要条件を理解するためには、まず磁鉄鉱生成条件を明らか

Fig. 4. (a) Log $a\text{SiO}_2$ - X_{Mg} diagram (Frost and Beard, 2007) showing possible relationships between the assemblages of brucite (Brc)-serpentine (Srp) and serpentine-talc (Tlc) (light lines), and magnetite (Mt)-serpentine (heavy lines). It is assumed that olivine and aqueous fluid are present, and P , T and f_{O_2} are fixed. The reaction loops are based on commonly observed X_{Mg} [= $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$] between coexisting minerals in natural serpentinites. The heavy-line loop is asymptotic to the right side. The horizontal dashed lines with numbers in circles represent possible silica activity for (1) orthopyroxene-talc-serpentine, (2) olivine-serpentine-brucite, and (3) olivine-serpentine-brucite-magnetite, and solid circles represent possible X_{Mg} values of minerals in a bulk composition (dashed-dotted line). (b) Log $a\text{SiO}_2$ - X_{Mg} diagram (Plümper *et al.*, 2012) modified from Frost and Beard (2007). Conditions are the same as those of Frost and Beard (2007).

れているが、これは McCollom and Bach (2009)や Klein *et al.* (2009)の熱力学的モデルによる予想(鉄ブルース石は磁鉄鉱より低温で生じる)とは相容れない。また筆者の経験によれば、顕微鏡や反射電子線像で見る限り、かんらん石近傍に常にブルース石が存在しているわけではないようである。

2. Fe^{2+} -Mg 交換ポテンシャル

上述のように Frost and Beard (2007)がシリカ活動度を最重要視したのに対して、Evans(2008)は、磁鉄鉱の生成に必要な最も重要な因子は、かんらん石の Fe^{2+} -Mg 交換ポテンシャルにあることを強調した。この「 Fe^{2+} -Mg 交換ポテンシャル」は巨視的な表現であり、微視的には「 Fe^{2+} -Mg 相互拡散速度」と言い換えることができよう。Evans(2010)では、拡散速度を前面に出して同様の議論を展開している。要するに、蛇紋岩化前線では、かんらん石(と斜方輝石)の結晶内拡散速度が小さいために、生成物の組成と共生関係が制御されているという主張である。例として、あるかんらん石から蛇紋石が生じる場合を考えてみよう。最初に生じる蛇紋石の組成は、両鉱物の分配係数に従って決まる(例えば、 $X_{\text{Mg}} \sim 0.90$ のかんらん石から $X_{\text{Mg}} \sim 0.95$ の蛇紋石が生じる)。化学平衡が維持されるなら

ば、反応の進行に従ってこの2つの固溶体鉱物は徐々に鉄に富むようになるだろう。ところが、低温での蛇紋石化作用の場合、かんらん石は(結晶内拡散速度が遅いため)組成を変化させることなく加水分解し、一定の割合で鉄が溶出していく。一方の蛇紋石は、 $X_{\text{Mg}} \sim 0.90$ のかんらん石との分配係数に縛られ、相変わらず鉄に乏しいままで体積比が増加していく。このように蛇紋石に収容されない鉄は、酸素フェュガシティーやシリカ活動度がバッファーされている限り、磁鉄鉱の生成に消費される。

3. Fe^{3+} 蛇紋石の生成

Evans(2008)は磁鉄鉱の生成には、蛇紋石中の Fe^{3+} 量も影響していることを指摘した。Figure 5は Evans(2008)のコンパイルによる各地の蛇紋岩の分析値である。全岩の H_2O 含有量(図の横軸)は、蛇紋岩化(加水反応の進行)の程度の指標となる。磁鉄鉱の $\text{Fe}^{3+}/\text{total Fe}$ 比は約 0.67 だが、かなりの数の蛇紋岩がこの数値を超えている。また磁鉄鉱と同じ程度の $\text{Fe}^{3+}/\text{total Fe}$ 比を持つ多くの蛇紋岩についても、全ての鉄が磁鉄鉱に含まれるわけではないので、他に Fe^{3+} に富む鉱物が存在することが示唆される。その最も有力な候補は Fe^{3+} 蛇紋石である。特にリザダイトには相当量の Fe^{3+} が含まれ得ることが知られている

Fig. 5. Compilation of whole-rock ratio of ferric to total iron versus H_2O contents in serpentinites from the literature (Evans, 2008). Dredged samples, which may have been heavily subjected to ocean floor weathering, are not included in this diagram.

(例えば, O'Hanley and Dyar, 1993; Evans *et al.*, 2009)。 Fe^{3+} 蛇紋石の端成分として, Fe^{3+} が 4 配位と 6 配位のサイトに入るクロンステットait (cronstedtite) と Fe^{3+} が全て 6 配位のサイトに入るフェリリザダイト (ferri-lizardite) がある。前者は Fe^{2+} 蛇紋石 (フェロリザダイト) の Fe^{2+} Si^{4+} を $2Fe^{3+}$ が置換する (フェリチェルマク置換)。後者は $3Fe^{2+}$ を $\square 2Fe^{3+}$ ($\square$ は空位) で置換することによってつくられ, カオリンと同様, 2 八面体層状珪酸塩に属する。それぞれの生成反応は, 次式で表すことができる (Evans, 2008) :

クロンステットaitは他の蛇紋石に比べてシリカが乏しい (式 5)。一方, 式 (6) は, フェリリザダイトの生成がシリカ活動度の上昇によって促進されることを示唆している。Figure 6 の組成共生関係が示すように, クロンステットaitはブルース石と, フェリリザダイトは滑石と共存し得る。この関係は $Mg-Fe^{2+}$ 交換反応が進んでも維持される。クロンステットaitはブルース石とともにかんらん石を置換して生ずる一方, フェリリザダイトはシリカ活動度の高いバスタイト中に産することが予想される (Evans, 2008)。

既に述べたように, 天然の蛇紋岩では, 磁鉄鉱は蛇紋岩化作用の後期に生成するという仮説が提唱されている。ところが Figure 5 は, 蛇紋岩化の程度の高い (H_2O 量の少ない) 岩石にも Fe^{3+} が含まれていることを示している。蛇紋岩化作用の初期に磁鉄鉱が生じていないならば, この Fe^{3+} は蛇紋石に由来する可能性が高い。式 (5, 6) は左辺に

Fig. 6. $FeO-MgO-SiO_2$ (mole ratio) diagram showing compositions of serpentinite minerals projected from H_2O and O_2 (Evans, 2008). Solid and dashed tie lines represent possible coexistence of serpentinite minerals and the effect of Fe^{2+} substitution for Mg .

水があるため, Fe^{3+} 蛇紋石の生成には低温で高い水/岩石比の環境が適しており, 逆に比較的高温の蛇紋岩化作用は, 磁鉄鉱の生成に都合がよい (Evans, 2008)。相当低い水/岩石比に限れば, かんらん石の加水分解反応に伴う発熱による温度上昇も可能かもしれないが, 一般的には蛇紋岩化作用の進行 (水/岩石比の上昇) によってリザダイト中の Fe^{3+} が増加する傾向がある (Evans, 2008)。特に低温 ($< 200^\circ\text{C}$) かつ高い水/岩石比 (~ 1.0) の蛇紋岩化作用では, 磁鉄鉱ではなく Fe^{3+} 蛇紋石が生成することは, 水熱実験によっても示されている (Seyfried, *et al.*, 2007)。

McCollom and Bach (2009) は, 閉じた系での完全平衡を条件として反応生成物と流体の組成変化を計算する手法, すなわち「反応経路モデル (reaction path model)」を用いて, 仮想的な海水起源の熱水とかんらん岩の反応による系の変化をモデル化した。さらに Klein *et al.* (2009) では, 蛇紋石の Fe^{3+} 成分 (フェリリザダイト) の効果も考慮してモデル計算が行われている。その結果は, 磁鉄鉱は $150-350^\circ\text{C}$ 程度の温度条件で生成し, その量はおよそ 300°C で極大となること, 磁鉄鉱の生成が最も効果的に水素を発生させること, さらに低温 ($< 150-200^\circ\text{C}$) では磁鉄鉱の代わりに鉄ブルース石やフェリリザダイトが生じることなどを示している。これらのモデルには幾つかの仮定が含まれており, またパラメーター (例えば, 鉄を含む蛇紋石とブルース石の熱力学的データと固溶体モデル, あるいは流体組成や水/岩石比などの初期条件) の設定にも不確かさがある。それに関わらず計算で求められた流体組成が実験結果と高い類似性を示すことから, 基本的には妥当なモデルであると主張されているが, その一方で, クロンステットait成分を考慮した改良モデルの必要性も認識されている (Klein *et al.*, 2009)。また Evans (2010) は, これらのモデルでは閉じた系にしては設定された水/岩石比が高すぎるため, 磁鉄鉱と水素の量が実際よりも過剰に見積もられ

ていると指摘している。

蛇紋岩の組織を一見すれば、変質鉱物の分布は均一ではなく、顕微鏡的スケールでは蛇紋岩が非平衡状態にあることは明白である。非平衡過程を理解するためには、熱力学的相平衡論では不十分であり、反応速度論の導入が必要になる。最近の水熱実験からは、蛇紋岩化作用の反応速度は温度やかんらん石の粒径あるいは時間の経過などによって変化し、それに伴って生成鉱物の量と組成、流体の組成、あるいは水素の発生率の変動することが報告されている (Marcaillou *et al.*, 2011; Okamoto *et al.*, 2011; Malvoisin *et al.*, 2012 a, 2012b)。しかし当然のことながら、実験と天然では物理的・化学的条件が異なっている。実験の条件が実際の蛇紋岩化作用の条件と大きく乖離していないか、慎重に見極める必要があるだろう。

4. 高温蛇紋岩化作用

磁鉄鉱の欠如は、低温での鉄蛇紋石や鉄ブルース石の生成だけでなく、高温蛇紋岩化作用でも起こり得る (Evans, 2010)。ここで「高温蛇紋岩化作用」とは、かんらん石の安定条件での蛇紋岩化作用を指すが (Fig. 1; Nozaka, 2005), その実例は、沈み込み帯のやや高圧条件の下、400–600 °Cの比較的高温条件でアンチゴライトが形成されるケースである (Nozaka, 2005; Nozaka and Ito, 2011)。Evans (2010)によれば、低温(50–300 °C)での蛇紋岩化作用に比べて、高温蛇紋岩化作用の温度条件ではかんらん石結晶のMg–Fe相互拡散速度が大きいため、蛇紋石に入らない鉄はかんらん石に分配され、その結果磁鉄鉱は生じない。

Evans (2010)が指摘するように、高温蛇紋岩化作用はウェッジマントルの特徴である。そしてウェッジマントルのかんらん岩はしばしば強い剪断応力を受けて塑性変形している。そのような塑性変形は水の浸透によって促進され、さらに剪断帯が流体の流路となって変質作用が進行するという正のフィードバックにより、蛇紋岩マイロナイトやかんらん石結晶の裂開が発達する (Nozaka, 2005; Nozaka and Ito, 2011)。このような変形プロセスの間に生じたかんらん石の転位壁や亜粒界は、低温での流体や元素の拡散経路として効果的に機能し得るかもしれない (Boudier *et al.*, 2010; Plümpner *et al.*, 2012)。これを示唆する事例として、蛇紋岩化作用と同時に形成されたと思われる、鉄に富む縞状構造を持つかんらん石が報告されている (Murata *et al.*, 2009a, 2009b; Plümpner *et al.*, 2012)。蛇紋岩化作用の際に、体拡散であれ亜粒界拡散であれ、鉄がかんらん石結晶内に留まることができるなら、磁鉄鉱が生じる必要はないだろう。

VI. おわりに

この総説では、蛇紋岩化作用における水素発生に対する岩石学的制約条件を取り上げ、最近の研究成果を解説するとともに幾つかの問題点を指摘してきた。最後に要点を簡

単にまとめておく。

蛇紋岩化作用の諸過程の中で、水素を最も効果的に生じるポテンシャルがあるのは、磁鉄鉱形成反応であることは間違いないだろう。蛇紋岩化作用における磁鉄鉱の有無あるいは生成量を制御する因子のうち特に重要なものは、温度、シリカ活動度、かんらん石のFe–Mg交換ポテンシャル(または結晶内拡散速度)、および水/岩石比である。天然の蛇紋岩に見られる磁鉄鉱の不均一な分布は、シリカ活動度の空間的あるいは時間的变化によって説明することができる。しかしながら、鉱物の組み合わせと化学組成の変化を統一的に説明できたモデルは未だない。各地の蛇紋岩のケーススタディによる知識の蓄積が、まだまだ必要である。また水熱実験や数値モデリングは有効なアプローチであるが、天然との条件の違いをできるだけ少なくしていくことが今後の課題であろう。

一方、低温かつ高い水/岩石比の条件では、磁鉄鉱の代わりにFe³⁺蛇紋石を生じ、これに伴ってやはり水素が発生すると考えられる。この場合の水素発生量は磁鉄鉱の場合ほどではないかもしれないが (Marcaillou *et al.*, 2011; Malvoisin *et al.*, 2012a, 2012b), だからといってその影響を無視することはできない。生態系にとって最低限必要な水素の量は分かっていないのである。実際に天然の蛇紋岩の酸化状態 (Fig. 5) と帯磁率の上昇率 (Fig. 3) を見比べてみると、蛇紋岩化作用の程度が低い場合には、Fe³⁺蛇紋石の方が磁鉄鉱の生成よりも卓越している可能性さえある。蛇紋石の酸化状態の確定や多形の同定は、光学顕微鏡や電子線マイクロアナライザーなどを用いた従来の方法ではできない。Evans (2008)が指摘したように、従来の手法に加えて、メスバウアー分光法やラマン分光法を組み込んだ分析が必要であろう。

高温蛇紋岩化作用では磁鉄鉱やFe³⁺蛇紋石が生じないため、ほとんど水素は発生しないだろう。したがってウェッジマントルの酸化還元状態のモデル化に当たっては、低温蛇紋岩化作用のケースを適用することはできないというEvans (2010)の警鐘を肝に銘じておくべきである。しかしながら、例えばマリブナ前弧域からはアンチゴライトだけでなく、むしろそれより多くのリザダイトやクリソタイトの産出が報告されており (Murata *et al.*, 2009b), その一方で大西洋中央海嶺の蛇紋岩化かんらん岩にアンチゴライトが生じていることもある (Beard *et al.*, 2009)。したがって、蛇紋岩化作用の温度条件とテクトニックセッティングを一義的に結び付けることはできない。

最近の蛇紋岩の研究の進展には目覚ましいものがあるが、生物圏の拡大や地球惑星システムの進化に対する蛇紋岩の役割については、まだ分かっていないことが多い。例えば昨今の蛇紋岩ブームのきっかけの一つになった、大西洋中央海嶺のLost City熱水地域は、言わば現代版「ロゼッタ・ストーン」発掘の地であるが、そこでさえ熱水と蛇紋岩化作用の直接的な関係や、テクトニックな背景はよ

くわかっていない。Lost City の基盤をなす海洋性コアコンプレックス(「Atlantis Massif」と呼ばれている)を掘削した結果、予想と違って(かんらん岩ではなく)主に斑れい岩から構成されていることが判明した(Blackman *et al.*, 2006; Ildefonse *et al.*, 2007)。またそのテクトニックな隆起には、かんらん岩と斑れい岩の岩相境界に生じた高温変質帯(蛇紋岩ではなく、滑石—緑泥石—角閃石片岩)が寄与していると考えられる(Nozaka and Fryer, 2011)。つまり蛇紋岩がそこにある地質学的必然性は、今のところないのである。また、Lost City の母岩である蛇紋岩は、海洋底付近での酸化作用を相当受けており(Fig. 2; Delacour *et al.*, 2008)、蛇紋岩と還元性熱水との関連性を不明瞭にしている。さらに、一口に蛇紋岩を母岩とする熱水地域と言っても、実は場所によって(同じ大西洋中央海嶺周辺でさえも)かなり組成が異なっており(例えば、Charlou *et al.*, 2002; Kelley *et al.*, 2001)、その原因もよく分かっていない。まして、地下生物圏の広がり、初期地球における生命の誕生、あるいは地球外生命の発生などの重要な問題と蛇紋岩とを結びつける物語は、ほとんど想像の域を出ていないと言っても過言ではない。「ロゼッタ・ストーン」に刻まれた物語の解釈はまだ始まったばかりなのである。

謝 辞 有益なコメントを頂いた、編集担当の水上知行氏と2名の匿名査読者に、感謝の意を表する。

引用文献

- Arai, S. (1975): Contact metamorphosed dunite-harzburgite complex in the Chugoku district, western Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **52**, 1–16.
- Bach, W., Garrido, C.J., Paulick, H., Harvey, J. and Rosner, M. (2004): Seawater-peridotite interactions: First insights from ODP Leg 209, MAR 15°N. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **5**, Q09F26, doi:10.1029/2004GC000744.
- Bach, W., Paulick, H., Garrido, C.J., Ildefonse, B., Meurer, W.P. and Humphris, S.E. (2006): Unraveling the sequence of serpentinization reactions: petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274). *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L13306, doi:10.1029/2006GL025681.
- Barnes, I., O'Neil, J.R. and Trescases, J.J. (1978): Present day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 144–145.
- Beard, J.S., Frost, B.R., Fryer, P., McCaig, A., Searle, R., Ildefonse, B., Zinin, P. and Sharma, S.K. (2009): Onset and progression of serpentinization and magnetite formation in olivine-rich troctolite from IODP Hole U1309D. *J. Petrol.*, **50**, 387–403.
- Berman, R.G., Engi, M., Greenwood, H.J. and Brown, T.H. (1986): Derivation of internally-consistent thermodynamic data by the technique of mathematical programming: a review with application to the system MgO–SiO₂–H₂O. *J. Petrol.*, **27**, 1331–1364.
- Blackman, D.K., Ildefonse, B., John, B.E., Ohara, Y., Miller, D.J., MacLeod, C. J. and the Expedition 304/305 Scientists (2006): Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program, 304/305. College Station, TX: Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc. (Available at http://iodp.tamu.edu/publications/exp304_305/30405title.htm)
- Boudier, F., Baronnet, A. and Mainprize, D. (2010): Serpentine mineral replacements of natural olivine and their seismic implications: oceanic lizardite versus subduction-related antigorite. *J. Petrol.*, **51**, 495–512.
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P. and Holm, N. (2002): Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chem. Geol.*, **191**, 345–359.
- Delacour, A., Früh-Green, G.L. and Bernasconi, S.M. (2008): Sulfur mineralogy and geochemistry of serpentinites and gabbros of the Atlantis Massif (IODP Site U1309). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 5111–5127.
- Escartin, J., Hirth, G. and Evans, B. (2001): Strength of slightly serpentinized peridotites: Implications for the tectonics of oceanic lithosphere. *Geology*, **29**, 1023–1026.
- Evans, B.W. (2004): The serpentine multisystem revisited: Chrysotile is metastable. *Int. Geol. Rev.*, **46**, 479–506.
- Evans, B.W. (2008): Control of the products of serpentinization by the Fe²⁺/Mg exchange potential of olivine and orthopyroxene. *J. Petrol.*, **49**, 1873–1887.
- Evans, B.W. (2010): Lizardite versus antigorite serpentinite: Magnetite, hydrogen, and life(?). *Geology*, **38**, 879–882.
- Evans, B.W. and Guggenheim, S. (1988): Talc, pyrophyllite, and related minerals. In *Hydrous Phyllosilicates* (Bailey, S.W. Ed.). *Reviews in Mineralogy*, **19**, Mineralogical Society of America, Washington, DC., 225–294.
- Evans, B.W., Kuehner, S.M. and Chopelas, A. (2009): Magnetite-free, yellow lizardite serpentinization of olivine websterite, Canyon Mountain complex, N.E. Oregon. *Amer. Mineral.*, **94**, 1731–1734.
- Evans, B.W. and Trommsdorff, V. (1970): Regional metamorphism of ultramafic rocks in the Central Alps: parageneses in the system CaO–MgO–SiO₂–H₂O. *Schweiz. Min. Pet. Mitt.*, **50**, 481–492.
- Frost, B.R. (1985): On the stability of sulfides, oxides, and native metals in serpentinite. *J. Petrol.*, **26**, 31–63.
- Frost, B.R. and Beard, J.S. (2007): On silica activity and serpentinization. *J. Petrol.*, **48**, 1351–1368.
- Frost, B.R. and Beard, J.S. (2008): On silica activity and serpentinization: Errata. *J. Petrol.*, **49**, 1253.
- Früh-Green, G.L., Kelley, D.S., Bernasconi, S.M., Karson, J.A., Ludwig, K.A., Butterfield, D.A., Boschi, C. and Proskurowski, G. (2003): 30,000 years of hydrothermal activity at the Lost City vent field. *Science*, **301**, 495–498.
- Fryer, P. (1996): Evolution of the Mariana convergent plate margin system. *Rev. Geophys.*, **34**, 89–125.
- Guillot, S., Hattori, K.H. and de Sigoyer, J. (2000): Mantle wedge serpentinization and exhumation of eclogites: Insights from eastern Ladakh, northwest Himalaya. *Geology*, **28**, 199–202.
- Groppo, C., Rinaudo, C., Cairo, S., Gastaldi, D. and Compagnoni, R. (2006): Micro-Raman spectroscopy for a quick and reliable identification of serpentine minerals from ultramafics. *Eur. J. Mineral.*, **18**, 319–329.
- Hasegawa, A. and Nakajima, J. (2004): Geophysical constraints on slab subduction and arc magmatism. In *The State of the Planet: Frontiers and Challenges in Geophysics* (Sparks, R.S.J. and Hawkesworth, C.J. Eds.). *Geophysical Monograph*, **150**, American Geophysical Union, Washington, DC. 81–93.
- Hattori, K.H. and Guillot, S. (2003): Volcanic fronts form as a con-

- sequence of serpentine dehydration in the forearc mantle wedge. *Geology*, **31**, 525–528.
- Hirauchi, K., Katayama, I., Uehara, S., Miyahara, M. and Takai, Y. (2010): Inhibition of subduction thrust earthquakes by low-temperature plastic flow in serpentine. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **295**, 349–357.
- Holm, N.G. and Charlou, J.L. (2001): Initial indications of abiogenic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **191**, 1–8.
- Ildefonse, B., Blackman, D.K., John, B.E., Ohara, Y., Miller, D.J., MacLeod, C.J. and IODP Expeditions 304/305 Science Party (2007): Oceanic core complexes and crustal accretion at slow-spreading ridges. *Geology*, **35**, 623–626.
- Ishimaru, S., Arai, S. and Shukuno, H. (2009): Metal-saturated peridotite in the mantle wedge inferred from metal-bearing peridotite xenoliths from Avacha volcano, Kamchatka. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **284**, 352–360.
- Iwamori, H. (1998): Transportation of H₂O and melting in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **160**, 65–80.
- Katayama, I., Hirauchi, K., Michibayashi, K. and Ando, J. (2009): Trench-parallel anisotropy produced by serpentine deformation in the hydrated mantle wedge. *Nature*, **461**, doi:10.1038/nature08513.
- Katayama, I., Kurosaki, I. and Hirauchi, K. (2010): Low silica activity for hydrogen generation during serpentinization: An example of natural serpentinites in the Mineoka ophiolite complex, central Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **298**, 199–204.
- Katzir, Y., Avigado, D., Matthews, A., Garfunkel, Z. and Evans, B.W. (1999): Origin and metamorphism of ultrabasic rocks associated with a subducted continental margin, Naxos (Cyclades, Greece). *J. Metamorphic Geol.*, **17**, 301–318.
- Kelley, D.S., Karson, J.A., Blackman, D.K., Früh-Green, G.L., Butterfield, D.A., Lilley, M.D., Olson, E.J., Schrenk, M.O., Roe, K.K., Lebon, G.T., Rivizzigno, P. and AT3–60 Shipboard Party (2001): An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N. *Nature*, **412**, 145–149.
- Kelley, D.S., Karson, J.A., Früh-Green, G.L., Yoerger, D.R., Shank, T.M., Butterfield, D.A., Hayes, J.M., Schrenk, M.O., Olson, E.J., Proskurowski, G., Jakuba, M., Bradley, A., Larson, B., Ludwig, K., Glickson, D., Buckman, K., Bradley, A.S., Brazelton, W.J., Roe, K., Elend, M.J., Delacour, A., Bernasconi, S.M., Lilley, M.D., Baross, J.A., Summons, R.E. and Sylva, S.P. (2005): A serpentinite-hosted ecosystem: The Lost City hydrothermal field. *Science*, **307**, 1428–1434.
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B. and Berquó, T. (2009): Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 6868–6893.
- Maekawa, H., Yamamoto, K., Ueno, T., Osada, Y. and Nogami, N. (2004): Significance of serpentinites and related rocks in the high-pressure metamorphic terranes, circum-Pacific regions. *Int. Geol. Rev.*, **46**, 426–444.
- Malvoisin, B., Brunet, F., Carlut, J., Rouméjon, S. and Cannat, M. (2012a): Serpentinization of oceanic peridotites: 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration. *J. Geophys. Res.*, **117**, B04102, doi:10.1029/2011JB008842.
- Malvoisin, B., Carlut, J. and Brunet, F. (2012b): Serpentinization of oceanic peridotites: 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments. *J. Geophys. Res.*, **117**, B01104, doi:10.1029/2011JB008612.
- Marcaillou, C., Muñoz, M., Vidal, O., Parra, T. and Harfouche, M. (2011): Mineralogical evidence for H₂ degassing during serpentinization at 300°C/300 bar. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **303**, 281–290.
- McCollom, T.M. and Bach, W. (2009): Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 856–875.
- Mellini, M., Trommsdorff, V. and Compagnoni, R. (1987): Antigorite polysomatism: behaviour during progressive metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **97**, 147–155.
- Murata, K., Maekawa, H., Ishii, K., Mohammad, Y.O. and Yokose, H. (2009a): Iron-rich stripe patterns in olivines of serpentinized peridotites from Mariana forearc seamounts, western Pacific. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **104**, 199–203.
- Murata, K., Maekawa, H., Yokose, H., Yamamoto, K., Fujioka, K., Ishii, T., Chiba, T. and Wada, Y. (2009b): Significance of serpentinization of wedge mantle peridotites beneath Mariana forearc, western Pacific. *Geosphere*, **5**, 90–104.
- Nakamura, K., Morishita, T., Bach, W., Klein, F., Hara, K., Okino, K., Takai, K. and Kumagai, H. (2009): Serpentinized troctolites exposed near the Kairei Hydrothermal Field, Central Indian Ridge: Insight into the origin of the Kairei hydrothermal fluid supporting a unique microbial ecosystem. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **280**, 128–136.
- Nozaka, T. (1999): Blueschist blocks at Mochimaru in the Tami-Misaka ultramafic complex: Their petrologic characteristics and significance. *Island Arc*, **8**, 154–167.
- Nozaka, T. (2003): Compositional heterogeneity of olivine in thermally metamorphosed serpentinite from Southwest Japan. *Amer. Mineral.*, **88**, 1377–1384.
- Nozaka, T. (2005): Metamorphic history of serpentinite mylonites from the Haplo ultramafic complex, central Japan. *J. Metamorphic Geol.*, **23**, 711–723.
- Nozaka, T. (2010): A note on compositional variation of olivine and pyroxene in thermally metamorphosed ultramafic complexes from SW Japan. *Okayama Univ. Earth Sci. Rep.*, **17**, 1–5.
- Nozaka, T. (2011): Constraints on anthophyllite formation in thermally metamorphosed peridotites from southwestern Japan. *J. Metamorphic Geol.*, **29**, 385–398.
- Nozaka, T. and Fryer, P. (2011): Alteration of the oceanic lower crust at a slow-spreading axis: Insight from vein-related zoned halos in olivine gabbro from Atlantis Massif, Mid-Atlantic Ridge. *J. Petrol.*, **52**, 643–664.
- Nozaka, T. and Ito, Y. (2011): Cleavable olivine in serpentinite mylonites from the Oeyama ophiolite. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **106**, 36–50.
- O'Hanley, D.S. (1996): Serpentinites: Records of Tectonic and Petrological History. pp. 277, Oxford Univ. Press, New York.
- O'Hanley, D.S. and Dyar, M.D. (1993): The composition of lizardite 1T and the formation of magnetite in serpentinites. *Amer. Mineral.*, **78**, 391–404.
- Okamoto, A., Ogasawara, Y., Ogawa, Y. and Tsuchiya, N. (2011): Progress of hydration reactions in olivine–H₂O and orthopyroxene–H₂O system at 250 °C and vapor-saturated pressure. *Chem. Geol.*, **289**, 245–255.
- Oufi, O., Cannat, M. and Horen, H. (2002): Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites. *J. Geophys. Res.*, **107**, B5, 2095, doi:10.1029/2001JB000549.
- Peacock, S.M. (2001): Are the lower planes of double seismic zones caused by serpentine dehydration in subducting oceanic mantle? *Geology*, **29**, 299–302.

- Plümper, O., King, H.E., Vollmer, C., Ramasse, Q., Jung, H. and Austrheim, H. (2012): The legacy of crystal-plastic deformation in olivine: high-diffusivity pathways during serpentinization. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **163**, 701–724.
- Rinaudo, C., Gastaldi, D. and Belluso, E. (2003): Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-Raman spectroscopy. *Can. Mineral.*, **41**, 883–890.
- Russell, M.J., Hall, A.J. and Martin, W. (2010): Serpentinization as a source of energy at the origin of life. *Geobiology*, **8**, 355–371.
- Scambelluri, M., Fiebig, J., Malaspina, N., Müntener, O. and Pettker, T. (2004): Serpentine subduction: Implications for fluid processes and trace-element recycling. *Int. Geol. Rev.*, **46**, 595–613.
- Schulte, M., Blake, D., Hoehler, T. and McCollom, T. (2006): Serpentinization and its implications for life on the early Earth and Mars. *Astrobiology*, **6**, 364–376.
- Seyfried, Jr., W.E., Foustoukos, D.I. and Fu, Q. (2007): Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 3872–3886.
- Sleep, N.H., Meibom, A., Fridriksson, Th., Coleman, R.G. and Bird, D.K. (2004): H₂-rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **101**, 12818–12823.
- Takai, K., Gamo, T., Tsunogai, U., Nakayama, N., Hirayama, H., Nealson, K.H. and Horikoshi, K. (2004): Geochemical and microbiological evidence for a hydrogen-based, hyperthermophilic subsurface lithoautotrophic microbial ecosystem (HyperSLiME) beneath an active deep-sea hydrothermal field. *Extremophiles*, **8**, 269–282.
- Toft, P.B., Arkani-Hamed, J. and Haggerty, S.E. (1990): The effects of serpentinization on density and magnetic susceptibility: a petrophysical model. *Phys. Earth Planet. Int.*, **65**, 137–157.
- Tracy, R.J. and Frost, B.R. (1991): Phase equilibria and thermobarometry of calcareous, ultramafic and mafic rocks, and iron formations. In Contact Metamorphism (Kerrick, D.M. Ed.). *Reviews in Mineralogy*, **26**, Mineralogical Society of America, Washington DC., 207–289.
- Trommsdorff, V. and Evans, B.W. (1972): Progressive metamorphism of antigorite schist in the Bergell tonalite aureole (Italy). *Amer. J. Sci.*, **272**, 423–437.
- Trommsdorff, V. and Evans, B.W. (1974): Alpine metamorphism of peridotitic rocks. *Schweiz. Min. Pet. Mitt.*, **54**, 333–352.
- Ulmer, P. and Trommsdorff, V. (1995): Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, **268**, 858–861.
- Ulmer, P. and Trommsdorff, V. (1999): Phase relations of hydrous mantle subducting to 300 km. In Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation (Fei, Y., Bertka, C.M. and Mysen, B.O. Eds.). *The Geochemical Society, Special Publication*, **6**, 259–281.
- Wenner, D.B. and Taylor, Jr., H.P. (1971): Temperatures of serpentinization of ultramafic rocks based on O¹⁸/O¹⁶ fractionation between coexisting serpentine and magnetite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **32**, 165–185.
- Wunder, B., Wirth R. and Gottschalk, M. (2001): Antigortite: Pressure and temperature dependence of polysomatism and water content. *Eur. J. Mineral.*, **13**, 485–495.