SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

火成オリビン中の微量元素に関する近年の研究動向

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学地球科学教室 公開日: 2019-08-02 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 石橋, 秀巳 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00026729

静岡大学地球科学研究報告 第46号（2019年7月）9頁～17頁
Geosci. Repts. Shizuoka Univ., no. 46 (July, 2019), 9–17

火成オリビン中の微量元素に関する近年の研究動向

石橋秀巳[1*]

Recent studies of minor elements in igneous olivines

Hidemi Ishibashi[1*]

Abstract Recent studies of minor elements (CaO, Al_2O_3, MnO, NiO, P_2O_5 and H_2O) in igneous olivines are reviewed. CaO content is used to distinguish between igneous and peridotitic olivines because CaO contents of igneous and peridotitic olivines are typically higher and lower than ~0.1 wt.%, respectively. However, recent studies suggest that olivine-melt Ca partition coefficient decreases as melt H_2O content increases, and as a result, arc magmas sometimes crystallize olivines with CaO content comparable to those of peridotitic olivines. Therefore, it is not straightforward to distinguish between igneous and peridotitic olivines in arc magmas based on only CaO content. Aluminum content of olivine in equilibrium with spinel increases as temperature increases; the relation is formulated as Al-in-olivine geothermometer, which enables us to estimate crystallization temperatures of igneous olivines. Nickel contents and Mn/Fe ratios of olivines are used to identify the source lithology of their parental magmas; Ni content and Mn/Fe ratio are thought to increase and decrease with increasing a proportion of pyroxenite-derived component in the parental melt, respectively. However, recent experimental and petrological studies contest the validity of this notion. Phosphorus concentration mapping is used to clarify crystal growth kinetics and diffusion processes of igneous olivines. The results suggest that dendritic growth is a common growth mechanism of igneous olivines. Hydrogen contents in igneous olivines are 10-100 times lower than those of peridotite-derived olivine xenocrysts. Hydrogen diffusion is significantly rapid in olivine, and therefore H_2O contents of olivine-hosted melt inclusions reequilibrate with the olivine-hosting magmas in short time. Minor elements in igneous olivines offer constraints on pre-eruptive magmatic conditions and crystallization process, but extracting information about physicochemical conditions and source lithology of their parental melts is not straightforward.

Key words: igneous olivine, minor element, partition, crystal growth, diffusion

1. はじめに

オリビンは，固体地球を構成する主要造岩鉱物のひとつである．地球の上部マントルのおよそ50–90vol.%はオリビンから構成され（Foley *et al.*，2013），また，地球および地球外の超苦鉄質～苦鉄質火成岩中にもオリビンは普遍的に含まれる．マグマから晶出したオリビンを，本研究では火成オリビン（igneous olivine）と呼ぶ．天然に産するオリビンの多くは，ほぼフォルステライト（Mg_2SiO_4）とファイヤライト（Fe_2SiO_4）の2成分からなる固溶体であり，その主成分化学組成はFo#［＝100Mg/(Mg+Fe) mol.%］で特徴づけられる．オリビンと共存メルト間のFe-Mg分配係数（e.g.，Roeder & Emslie，1970；Matzen *et al.*，2011）や，オリビン中におけるFe-Mg相互拡散係数に関する研究（e.g.，Chakraborty，1997；Dohmen *et al.*，2003）はこれまで多数行われ，その成果は天然のマグマの形成・噴火過程の研究，例えば初生メルト組成の見積もり（e.g.，Herzberg & Asimow，2015；Nakamura *et al.*，2018）やマグマ中での結晶滞在時間の推定（e.g.，Nakamura, 1995；Costa & Dungan，2005）などに広く利

2019年3月19日受付．2019年5月21日受理
Received: 19 March 2019 Accepted: 21 May 2019
[1]静岡大学理学部地球科学科
[1]Department of Geoscience, Faculty of Science, Shizuoka University, Ohya 836, Suruga-ku, Shizuoka, 422-8529, Japan
*Corresponding author

用されている．

一方で，その総量はおよそ1wt.%以下であるが，オリビン中にはCaO，MnO，NiO，Al_2O_3などの元素も微量に含まれる．これらの微量元素のうち，NiOやMnOについてはこれまでマントルかんらん岩とメルトとの共存関係の評価に用いられてきたが（e.g.，Sato，1977；高橋，1986），他の微量元素の活用は限られたものであった．しかし，EPMAによる高精度分析法やLA-ICP-MS，SIMSなどの装置が普及した結果，近年ではその状況は大きく変化しており，NiOやMnOだけでなく他の微量元素組成も利用して，火成オリビンの晶出条件や起源，成長プロセスを明らかにしようとする研究が進んでいる（e.g.，Sobolev *et al.*，2007；Coogan *et al.*，2014；Welsch *et al.*，2014）．そこで，この総説では，火成オリビンに含まれる微量元素のうち，特にCa，Mn，Ni，Al，PとH_2Oに焦点を当て，近年の研究動向についてまとめる．

2．オリビンのサイト間元素分配

オリビンは，斜方晶系の*Pbnm*構造を持つ鉱物であり（フォルステライトでa＝4.75Å，b＝10.20Å，c＝5.98Å，ファイヤライトでa＝4.82Å，b＝10.48Å，c＝6.09Å；Papike，1987），SiO_4四面体1個あたりに大きさの異なる2つの8面体サイト（M1およびM2サイト）を持つ．M1，M2サイトのサイズはそれぞれ～0.73Åおよび～0.77Åであり（Zanetti *et al.*，2004），FeやMgに代表されるカチオンはこの2種類の8面体サイトを占める．FeとMgのいずれもM1，M2サイトの両方に入るが，そのサイト間分配係数K_D^{M1-M2}［$=(X_{Fe}/X_{Mg})^{M1}/(X_{Fe}/X_{Mg})^{M2}$；ここで$X_{Fe}$と$X_{Mg}$はそれぞれ各サイト中のFeとMgのモル分率］はオリビンのFo#と温度に依存して変化する．Heinemann *et al.*（2007）によるとK_D^{M1-M2}は，

$$-RT\ln K_D^{M1-M2}=(1153-973X)-T(3.743+0.89X) \quad (1)$$

で与えられる．ここで，R＝8.3145J/mol K，X＝1－2Fo#/100（Fo#＝100のときX＝－1，Fo#＝0のときX＝1）である．このモデルによると，MgはM1サイトにやや多めに分配される傾向がある（例えばFo#＝90，1100°Cの場合，X_{Mg}はM1サイトで0.474，M2サイトで0.426）．また，同じFo#の場合，M1サイトのX_{Mg}は高温ほど増加する．なお，M1-M2サイト間での元素交換速度は冷却とともに遅くなるため，冷却の過程である温度（閉鎖温度）を下回ると元素交換反応のカイネティックな遅れが顕著になり，実質上は元素交換が停止する．この閉鎖温度が冷却速度に依存することから，オリビン中のサイト間Fe-Mg分配は冷却速度計としてのポテンシャルを有することが指摘されている（Redfern *et al.*，1996）．

MgとFe以外の2価のカチオンについては，NiはMgよりもM1サイトに入りやすく（e.g.，Henderson *et al.*，2001），MnとCaはFeよりもM2サイトを好むことが知られている（e.g.，Lumpkin *et al.*，1983；Redfern *et al.*，1998）．しかし，メルトや他の鉱物相との間の元素分配について議論する際，オリビン中でのサイト間分配を考慮せず，バルク結晶としての元素濃度に基づく場合が多い．

3．オリビン－メルト間元素分配のシステマティクス

オリビン－メルト間の微量元素分配係数は，オリビンと共存メルトの主成分組成と温度がそれぞれ一定の場合，格子歪モデル（e.g.，Blundy & Wood，1994，2003）によって概ね記述できることが示されている（Spandler & O'Neill，2010；Mallmann & O'Neill，2007）．格子歪モデルによると，微量元素iの分配係数D_iはイオン半径r_iの関数として，

$$RT\ln(D_i/D_0)=-4\pi EN_A[r_0(r_i-r_0)^2/2+(r_i-r_0)^3/3] \quad (2)$$

で記述される．ここでRは気体定数，Tは絶対温度，N_Aはアボガドロ数，Eは結晶中のサイトのヤング率である．r_0とD_0はそれぞれ，元素iと同じ価数で，サイトに弾性歪を生じない仮想的なカチオンのイオン半径と分配係数であり，いずれもフィッティングパラメータである．実際のカチオンのイオン半径を考慮すると，$(r_i-r_0)^2$に比べて$(r_i-r_0)^3$は小さい値となるため，微量元素の分配係数の対数はイオン半径の2次関数に概ね近似される．Spandler & O'Neill（2010）によると，2価のカチオンではNiで分配係数が最大となり，Mg，Co，Mn，Caの順にイオン半径の増加に伴って分配係数が小さくなる．3価のカチオンはNi，Mgとイオン半径の近いV，Scで分配係数が最大となるが，その分配係数はNiよりもおよそ2桁小さい．

2式とは異なるモデルとして，微量元素iのオリビン－メルト間分配係数D_iを，Mgの分配係数D_{Mg}（$=MgO^{olvine}/MgO^{melt}$）の一次関数として記述するBeattie-Jonesモデルがある（Beattie *et al.*，1991）．このモデルではD_iは以下の式で記述される．

$$D_i=A_i\,D_{Mg}+B_i \quad (3)$$

ここでA_iとB_iは元素iに固有の定数である．D_{Mg}は，共存メルトの化学組成と温度の関数として与えられる．熱力学的にはD_iとD_{Mg}は非線形の関係になるべきであるが，Beattie *et al.*（1991）は天然の化学組成範囲に限って両者の関係を線形とみなし，オリビン－メルト平衡実験データに基づいてA_iとB_iを以下の様に決定した．

Ca：$A_{Ca}=0.0056$，$B_{Ca}=0.0135$
Mn：$A_{Mn}=0.259$，$B_{Mn}=-0.049$
Ni：$A_{Ni}=3.346$，$B_{Ni}=-3.665$
Fe：$A_{Fe}=0.279$，$B_{Fe}=0.031$
Co：$A_{Co}=0.786$，$B_{Co}=-0.385$

いずれの元素についても$A_i>0$であることから，D_{Mg}の増加にともなってD_iは増加する．オリビン－メルト間のFe-Mg分配係数$K_{Fe/Mg}$［$=(Fe/Mg)^{olivine}/(Fe/Mg)^{melt}$］は，このモデルに基づくと，

$$K_{Fe/Mg}=0.279+0.031/D_{Mg} \quad (4)$$

と記述され，D_{Mg}が0.5から15までの範囲で$K_{Fe/Mg}$は0.34から0.28まで変動する．この値の範囲は，実験的に決められた$K_{Fe/Mg}$の値（e.g.，Roeder & Emslie，1970；Matzen *et al.*，2011）とよく一致する．オリビン－メルト間のNiの分配係数に関しては，Herzburg *et al.*（2016）によっていくつかのモデル間で信頼性の評価が行われており，Beattie *et al.*（1991）モデルがもっとも誤差が小さいと評価されている．

4. 微量元素各論

近年，火成オリビンの晶出温度や成長過程，親メルトの化学組成や起源などついて議論するうえで，オリビン中の微量元素が広く利用されるようになった．この章では，火成オリビン中の微量元素を利用した近年の研究について，元素ごとに紹介する．

4−1．カルシウム（Ca）

超苦鉄質〜苦鉄質マグマ中にはしばしば，マントルかんらん岩中のオリビンと同等のFo#およびMnO，NiO含有量を有するオリビン結晶が含まれる（e.g.，Nakamura *et al.*，2018；Gavrilenko *et al.*，2016）．このようなオリビン結晶が，マグマ中で晶出した火成オリビンの斑晶であるか，かんらん岩由来のゼノクリストであるかを識別することは重要である．この識別を行う上で，オリビン中のCaO濃度が近年よく利用されている．かんらん岩中のオリビンのCaO含有量は一般に0.1wt.%以下であり，火成オリビン（〜0.1−1wt.% CaO）に比べてCaOに乏しい（e.g.，Simkin & Smith，1970；Foley *et al.*，2013；Heinonen & Luttinen，2010）．Gavrilenko *et al.*（2016）によると，ガーネットレルゾライト（331試料）およびスピネルレルゾライト（1020試料）のゼノリスに含まれるオリビンのCaO含有量はそれぞれ0.06±0.03wt.%と0.07±0.05wt.%である．

火山岩中に見られるかんらん岩由来のオリビンゼノクリストがCaOに乏しいのは，その起源のかんらん岩がサブソリダスの低温条件で再平衡しているためと考えられる．かんらん岩中では多くの場合，オリビンは単斜輝石および斜方輝石と共存している．オリビン−単斜輝石間でのCa分配係数は温度依存で変化し，高温ほどオリビンにCaが多く分配される（Köhler & Brey，1990）．Köhler & Brey（1990）のモデルで計算したオリビン−単斜輝石間のCa分配係数［$=Ca^{olivine}/Ca^{cpx}$］は，圧力を1.5GPaとするとき，1300℃では〜0.01であるのに対し，1050℃では〜0.002と1/5程度になる．一方で，斜方輝石と共存する単斜輝石のCa/（Ca＋Fe＋Mg）比は，Mg/（Mg＋Fe）比が0.9のとき，1300℃で〜0.33であるのに対し1050℃で〜0.41と（Lindsley，1983），20%程度しか変化しない．したがって，比較的低温で再平衡したかんらん岩由来のオリビンは，火成オリビンに比べてCaに乏しくなる．

一方で島弧マグマ中には，マグマから晶出したと考えられるにもかかわらず，CaO含有量がおよそ0.1wt.%程度と低いオリビンが含まれていることがあり，その原因としてオリビン−メルト間のCa分配係数（$D_{CaO}^{Ol/L}$）のメルト含水量依存性が考えられている（Gavrienko *et al.*，2016）．同じFo#で比較した場合，共存メルトの含水量の増加に伴って，$D_{CaO}^{Ol/L}$が低下することが実験的に示されている（Feig *et al.*，2006）．Gavrilenko *et al.*（2016）は，無水メルト−オリビン平衡実験データと，天然のメルト包有物およびそのホストオリビンの化学組成・含水量データに基づき，$D_{CaO}^{Ol/L}$をメルトのMgO量と含水量の関数として，

$$D_{CaO}^{Ol/L} = -0.0043MgO + 0.072 - H_2O/188 \quad (5a)$$

$$D_{CaO}^{Ol/L} = 0.00042MgO + 0.016 - H_2O/397 \quad (5b)$$

と定式化し，CaO-in-olivine含水量計と称した．メルトのMgO量が比較的に乏しい場合（$D_{CaO}^{Ol/L} > 0.00462MgO - 0.027$）には5a式を，富む場合（$D_{CaO}^{Ol/L} < 0.00462MgO - 0.027$）には5b式を使用する．5a式および5b式によるメルト含水量の見積もり誤差はそれぞれ，±1.5wt.%および±1.8wt.%（1σ）である．Gavrilenko *et al.*（2016）はCaO-in-olivine含水量計を，Klyuchevsky火山，Shiveluch火山，Gorely火山などの火成オリビンに適用して共存メルトの含水量を見積もった結果，メルト包有物の含水量と概ね整合的な値を得ている．しかし，この含水量計の定式化に使われたメルト包有物の含水量が，オリビン晶出時の値よりも脱ガスによって減少している可能性があることが著者ら自身によって指摘されており，著者らは5式を“a provisional calibration”と表現している．また，このCaO-in-olivine含水量計は，メイメチャイト中のメルト包有物とそのホストオリビン間でのCa分配関係を上手く再現できていない．その原因として著者らは，メイメチャイトマグマの高いCaO/Al_2O_3比の影響と推定しており，MgOのみをメルト組成パラメータとした過度の単純化のためと考えている．オリビン−メルト間のCa分配係数は，無水メルト中でもNBO/T値に依存してやや複雑な変化を示す（NBO/T〜1で最小となり，NBO/Tが1から離れるとともに分配係数が増加する）ことも実験的に示されており（Mysen，2007），MgO以外の元素含有量への依存性を理解する必要がある．したがって今後，より信頼性の高い平衡実験データに基づくCaO-in-olivine含水量計の定式化が待望される．一方でGavrilenko *et al.*（2016）の結果は，H_2Oに富む島弧マグマ中で晶出したオリビンについては，CaO含有量のみから火成起源かマントル起源かを判断することが容易でない場合があることを示している．

4−2．アルミニウム（Al）

火成岩中のオリビンのAl_2O_3含有量は最大で〜0.15wt.%程度であり（Coogan *et al.*，2014），高温ほど増加する傾向がある．未分化な苦鉄質メルト中でオリビンと共に初相鉱物として晶出するスピネルの共存下では主に，

$$MgAl_2O_4^{spinel} = MgAl_2O_4^{olivine} \quad (6a)$$

$$MgAl_2O_4^{spinel} + 2SiO_2 = (MgAl_2\square)Si_2O_8^{olivine} \quad (6b)$$

（ここで□は空孔）の2つの反応によって，オリビン中にAlが固溶すると考えられている（Wan *et al.*，2008；Coogan *et al.*，2014）．一方で，オリビン中でのAlの拡散係数は，2価のカチオンに比べて2桁以上小さいため（e.g.，Spandler & O’Neill，2010），オリビン晶出時の濃度が比較的よく保存されると期待できる．これらの性質を利用し，スピネルと共存するオリビン中のAl含有量に基づく地質温度計（Al-in-olivine温度計）が近年提案され（Wan *et al.*，2008；Coogan *et al.*，2014），後述の様に苦鉄質〜超苦鉄質マグマ中に含まれる高Fo#のオリビンの晶出温度推定に利用されている．この温度計は，はじめにWan *et al.*（2008）によって還元条件下（QMF−1.5）での平衡実験データに基づいて定式化され，その後にCoogan *et al.*（2014）によってより酸化的な条件下（＜QMF＋1.3）

でも適用できるように拡張された．Coogan *et al.*（2014）によって提案されたAl-in-olivine温度計は次式で与えられる．

$10000/T(K) = 0.575 + 0.884Cr\# - 0.897\ln(k_d)$ （7）

ここで$k_d = Al_2O_3^{olivine}/Al_2O_3^{spinel}$で与えられ，Cr#はスピネル中のCr/(Cr＋Al）比である．この温度計は，45個の実験データの温度条件をおよそ±25°Cの範囲で再現できる（Coogan *et al.*，2014）．オリビン中ではAlの拡散速度は遅いが，それでも晶出後の拡散によってAl濃度が減少している可能性があるので，Al-in-olivine温度計で見積もられる温度は，厳密にはオリビン晶出温度の下限値を与える．また，樹枝状成長によって成長したオリビン中にはP濃度の高い部分が形成されることがあるが（Welsh *et al.*，2015），このような部分ではAl濃度も平衡値より高い傾向があるので注意が必要である（Coogan *et al.*，2014）．このように注意すべき点もあるが，現時点ではAl-in-olivine温度計は，未分化な苦鉄質マグマの温度を見積もる上で強力なツールであると言えよう．なお，Crを含む系ではオリビン中のAlの一部をCrが置換するが，7式はこの置換について考慮していないにもかかわらず，データをうまく説明できる．これは，オリビン中のCr/Al比が共存するスピネルのCr#に強く依存するため，スピネルのCr#の補正項によって，オリビン中のCr置換の影響も同時に補正されるためかもしれない．

Al-in-olivine温度計は近年，MORB，ホットスポット（海洋島およびLIPs）由来の苦鉄質〜超苦鉄質溶岩やコマチアイト中のオリビンに適用されている（e.g.，Coogan *et al.*，2014；Heinonen *et al.*，2015；Liu *et al.*，2017；Trela *et al.*，2017；Nakamura *et al.*，2018）．その結果，各産地におけるオリビン晶出温度の最大値として，MORBでは1275°C程度，ホットスポットでは1350–1600°C程度の値が見積もられており，ホットスポットのマグマはMORB起源マントルのポテンシャル温度（〜1350°C；e.g.，Herzberg *et al.*，2007）より高温であることが示されている．なお，同じマグマで比較した場合，Al-in-olivine温度計で見積もられる温度は，起源マントルのポテンシャル温度より系統的に低いことが指摘されている（Trela *et al.*，2017；Nakamura *et al.*，2018）．この傾向は，マグマがその起源マントルから分離してオリビン晶出深度まで上昇するまでの断熱膨張の効果（Nakamura *et al.*，2018）と，オリビンリキダスの圧力依存性で説明可能である．

4−3．マンガン（Mn）とニッケル（Ni）

MnOとNiOは，オリビン中の微量元素では比較的豊富であり，典型的なマントル起源オリビン（Fo#〜90）ではMnOは〜0.12wt.%，NiOは〜0.4wt.%程度含まれる（e.g.，Sato，1977；高橋，1986）．この性質から，MnOとNiOはマントル由来のオリビンを識別するため，またマントルかんらん岩と平衡な初生メルト組成を見積もるための指標として利用されてきた（e.g.，Sato，1977；高橋，1986；Nakamura *et al.*，2018）．一方で近年，MORB，海洋島玄武岩とコマチアイトのうち，ハワイに代表されるリソスフェアが比較的厚い地域に産する溶岩中の火成オリビンが，かんらん岩由来のメルトから晶出するオリビンと比べて系統的にMn/Fe比が低く，NiOに富むことが示された（Sobolev *et al.*，2005，2007）．

Sobolev *et al.*（2007）は以下のような議論から，オリビン中の高いNi含有量と低いMn/Fe比が，パイロクシナイト溶融由来のメルト成分の指標になると主張した．まずNiについてだが，オリビン−メルト間のNi分配係数は他のマントル鉱物に比べると大きい．このため，部分溶融の融け残り岩中にオリビンが存在するとメルト中のNi含有量が減少する．一方で，マントル中に存在するパイロクシナイトが溶融する場合，融け残り岩にオリビンがほとんど含まれない．このとき，融け残り岩とメルト間の全岩Ni分配係数が低下するため，初生メルトおよびそれから晶出するオリビンのNi含有量は共に増加する．次にMn/Fe比についてだが，メルト中のこの元素比はオリビンの結晶作用によって大きく変動しない．3式で示したFeとMnそれぞれのオリビン−メルト間分配係数から，

$D_{Fe} = 1.08D_{Mn} + 0.084$ （8）

が導かれる．FeとMnの両方でオリビン−メルト間の分配係数は1の桁の値となるので，Mnに比べてFeの方がややオリビンに分配されやすいものの，オリビンの結晶分別の過程でメルトのMn/Fe比は大きく変化しない．したがって，天然の火成オリビンに見られるMn/Fe比のバリエーションは初生メルト組成のちがいを反映したものと考えられる．加えて，パイロクシナイト溶融実験メルトから晶出するオリビンのMn/Fe比を計算すると，天然のバリエーションの低Mn/Fe側の値と概ね一致する．以上の議論に基づき，Mn/Fe比が低く，NiOに富む火成オリビンは，パイロクシナイト由来成分に富むメルトから晶出したものであるとSobolev *et al.*（2007）は主張し，初生メルト中に含まれるパイロクシナイト由来成分の割合をMn/Fe比から見積もる方法を提案した．この方法を採用し，MORB，海洋島および海台の苦鉄質溶岩，大陸の洪水玄武岩，コマチアイトに含まれる火成オリビンのMn/Fe比から，それぞれの初生メルトにおけるパイロクシナイト由来成分の寄与が評価されている（e.g.，Liu *et al.*，2017）．

しかし，Sobolev *et al.*（2007）の手法に対して疑問を呈する研究結果が近年，複数報告されている．Matzen *et al.*（2017）は，かんらん岩の高温高圧溶融実験（Matzen *et al.*，2011，2013）によって決定したオリビン−メルト間のMnおよびNiの分配係数を用いて，1–4.5GPaでのかんらん岩部分溶融による初生メルト形成と，その初生メルトの低圧下での結晶作用のシミュレーションを行い，形成されるオリビンの化学組成を計算した．その結果，かんらん岩溶融圧力の違いによって，天然で見られる火成オリビンの組成バリエーションは説明でき，パイロクシナイト由来成分の寄与を考える必要は必ずしもないことを示した．また，Heinonen & Fusswinkel（2017）はKaroo LIPに産するメイメチャイトについて，オリビン中のNi含有量とMn/Fe比だけでなく，起源マントル物質の岩石学的・化学的性質を特徴づける他の指標（初生メルトのMgO量，全岩のZn/Fe比，MgO/CaO比，FC3MS（$=FeO^*/CaO - 3MgO/SiO_2$；Yang & Zhou，2013），Zn-

Y-Nb濃度比，Sr-Nd-P-Os同位体組成）についても調べた．その結果，オリビン中のNi含有量とMn/Fe比からはパイロクシナイト溶融成分の寄与が示唆されたのに対し，他の全ての指標はパイロクシナイトの寄与を否定し，その起源マントルがかんらん岩のみから成ることを示した．Heinonen & Fusswinkel（2017）は，オリビン中の高いNi含有量と低いMn/Fe比が，高温高圧での溶融条件とH_2Oの影響の結果と考え，Sobolev *et al.*（2007）の方法に対して警鐘を鳴らした．更に，Balta *et al.*（2011）は含水かんらん岩の高温高圧溶融実験を行い，マントル鉱物－メルト間のMnの分配係数を調べた．その結果，高圧・含水条件下では，融け残りのガーネット中に多くのMnが取り込まれるため，溶融メルトのMn/Fe比が低下することを示した．これらに加えて，メルトの化学組成もオリビン－メルト間の分配係数に影響を及ぼすことが知られている．例えばNiの分配係数は，メルトのアルカリ元素量が増加するとともに大きく増加する（Foley *et al.*，2013）．このような結果は，オリビン中のNi含有量とMn/Fe比が必ずしもパイロクシナイト成分の寄与を意味するとは限らないことを示唆している．特に，マントル溶融時のH_2Oの影響が大きいと考えられる島弧や大陸LIPsのマグマについて検討する際，Sobolev *et al.*（2007）の手法の使用には注意が必要である．

4−4．リン（P）

Pは本来，オリビンに対して不適合な元素であり，オリビン中での含有量は0.01wt.%以下まで低下する．しかし近年，火成オリビンの濃度マッピングによって，波動累帯構造状や骸晶状の形態のP濃集パターンが発見された（Milman-Barris *et al.*，2008；Welsch *et al.*，2014）．Pの濃集は，2価のカチオン濃度が均質なオリビン中でも見られ，しばしばAl，Crのゾーニングを伴い，そのP_2O_5濃度は0.2–0.4wt.%まで達する．このPの濃集は，地球の苦鉄質火山噴出物中だけでなく，深成岩中や月の玄武岩，火星隕石中のオリビンからも報告されている（Milman-Barris *et al.*，2008；Welsch *et al.*，2014；Xing *et al.*，2017）．

Pの濃集は，オリビンが急速成長する際，成長界面に濃集したPを非平衡に取り込むことで生じると解釈されている（Hammer，2008）．オリビン中でのPの拡散係数は著しく小さいため（$<10^{-18}m^2/s$；Spandler & O'Neill，2010），成長時に形成したP濃集パターンはその後の拡散によってほとんど変化しないと考えられる．波動累帯構造状のP濃集パターンの成因について，Milman-Barris *et al.*（2008）はオリビンの成長速度の振動を反映すると議論したが，一方でWelsch *et al.*（2014）は波動累帯構造を示す複数のP濃集層が，コアからリムへと広がる樹枝状のP濃集部によってつながっていることを発見し，Pの波動累帯構造もオリビンの樹枝状成長によって説明できると議論した．深成岩中のオリビンでもこのPの濃集パターンが見られることから（Welsch *et al.*，2014；Xing *et al.*，2017），地下深部のマグマだまり中でもオリビンの樹枝状成長が一般的な成長メカニズムであると考えられる．これについてWelsch *et al.*（2014）は，より深部から浅部マグマだまりへとマグマが移動する際，マグマの脱ガスによってオリビンの急速成長が駆動され，樹枝状成長がおこると議論した．

Shea *et al.*（2015）は，骸晶状の形態を持つ火成オリビン斑晶について，Pの濃集パターンと比較することで，Fo#のゾーニングパターンの成因を検討している．著者らは，Pの濃集パターンと同様のFo#の分布を初期条件とするFe-Mg元素拡散シミュレーションを行い，実際に観察されるFo#のゾーニングパターンと比較した．その結果，およそ4–5ヶ月程度続く元素拡散によって，Fo#のゾーニングパターンを説明できることを示した．この結果から著者らは，火成オリビン中に見られるFo#ゾーニングは基本的に結晶成長後の元素拡散過程で形成されたものであり，また，マグマの温度・組成条件の擾乱がなければ，オリビンの骸晶状形態は数カ月程度のアニーリングでは大きく変化しないと議論した．このように，Pの濃集パターンを手掛かりとして，火成オリビンの結晶成長カイネティクスに関する研究が近年急速に進みつつある．

4−5．水（H_2O）

マグマ中に含まれるオリビンのH_2O含有量に関する研究は，マントルかんらん岩起源のゼノクリストに関するものがほとんどであり（Peslier，2010 and refs. therein），火成オリビンについての測定例はわずかである（Matveev *et al.*，2005；Le Voyer *et al.*，2014）．Matveev *et al.*（2005）では，島弧由来の含水マグマ（Troodos，Cyprus；Avacha，Russia；Mt. Mahimba，Solomon Islands産）に含まれるオリビン斑晶についてH_2O含有量をFTIRで測定したが，いずれもおよそ2ppm以下であった．この結果から，オリビン－メルト間のH_2O分配係数を$(1.0\pm0.3)\times10^{-4}$と見積もった．また，Le Voyer *et al.*（2014）は，エオリア諸島ブルカノ島のSommata火砕丘とTrans-Mexican Volcanic BeltのJorullo火砕丘のオリビン斑晶について，メルト包有物近傍部の含水量をナノSIMSを用いて測定したところ，前者で27±11ppm，後者で11±12ppmの結果を得ており，オリビン－メルト間のH_2O分配係数を$(0.7\pm0.3)\times10^{-4}$と見積もった．これらのいずれの分配係数の値も，Hirth & Kohlstedt（1996）の結果と整合的である．一方で，かんらん岩ゼノリス中のオリビンおよびキンバーライト中のオリビンゼノクリストに含まれるH_2Oは数10〜300ppm程度であり，島弧マグマ中のオリビン斑晶よりも高含水量である（Peslier，2010）．

ところで，オリビン中のメルト包有物の含水量から，島弧マグマの含水量を求める試みがこれまで多く行われてきた（e.g.，Newman *et al.*，2000；Luhr，2001；Métrich & Wallace，2008）．この背景には，オリビンが玄武岩質初生マグマの初相鉱物として晶出することから，そのメルト包有物には分化・脱ガスの影響が最小の状態でのメルトの情報が記録されているという期待がある（Lloyd *et al.*，2013）．しかし，オリビン中のメルト包有物が必ずしも閉鎖系としてふるまうとは限らないことが，これまでに多く議論されてきた（e.g.，Roedder，1979；Hauri，2002；Danyushevsky *et al.*，2002）．この問題について，実験的な検証の結果が近年報告されている（e.g.，Chen *et*

al.，2011；Gaetani *et al.*，2012；Le Voyer *et al.*，2014）．Chen *et al.*（2011）は，Arを充填した加熱ステージ中で含水メルト包有物を含むオリビンを加熱し，高温でのメルト包有物の含水量の時系列変化を顕微FTIRによってその場観察した．その結果，およそ$10^{-11}m^2/s$の拡散係数で，ホストオリビンを通してメルト包有物からH_2Oが失われることが示された．この拡散係数は，2価のカチオンの拡散係数（～$10^{-15}m^2/s$ at 1300°C；Spandler & O'Neill，2010）に比べて4桁程度大きい．オリビン中でのH_2Oの拡散メカニズムには，プロトン－ポーラロン拡散とプロトン－空孔拡散（Mサイト中の空孔を伴うHの拡散）の2つが考えられている．前者の方が後者よりも拡散係数が2桁程度大きく，また，両者の間で拡散係数の結晶方位異方性が異なる．D_iをi軸方向での拡散係数とすると，プロトン－ポーラロン拡散では$D_a > D_b > D_c$（D_a～$10D_b$～$100D_c$；Mackwell & Kohlstedt，1990），プロトン－空孔拡散では$D_c > D_a$～D_bとなる（Kohlstedt & Mackwell，1998；Demouchy & Mackwell，2006）．Chen *et al.*（2011）は，拡散係数の絶対値の比較から，プロトン－空孔拡散によってメルト包有物からH_2Oが失われると議論した．

Gaetani *et al.*（2012）は，天然のメルト包有物を持つオリビンを試料とし，温度～1250°C，fO_2～Ni-NiOバッファの条件の下，1GPaのH_2O中および0.1MPaのCO-CO_2ガス中でそれぞれ保持する実験を行った．その結果，1GPaのH_2O中では22時間でメルト包有物の含水量が～0.37wt.%から～3.9wt.%まで増加し，メルトの$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比が～0.23から～0.18まで減少した．この実験では，オリビン試料を取り巻くH_2O中の酸素は^{18}Oによってラベル付してあったが，加水されたメルト包有物から^{18}Oが検出されなかったことから，メルト包有物とオリビン外のH_2Oの間で酸素は交換されていない．一方で0.1MPaのCO-CO_2ガス中では18時間でメルト包有物の含水量が～3.8wt.%から～800ppmまで減少し，$Fe^{3+}/\Sigma Fe$比が～0.58から，オリビン外のCO-CO_2ガスと平衡な～0.23まで減少した．実験前後でメルト包有物中の硫黄含有量が変化しないことから，このメルト包有物の脱水はオリビン中の割れ目を伝っておこったのではなく，オリビン中のHの拡散によってメルト包有物が脱水したと言える．更に，Hが失われたにもかかわらず，メルト包有物はむしろ還元されていることから，脱水とfO_2の再平衡とは独立であると言える．これについてGaetani *et al.*（2012）は，メルト包有物とホストオリビンの界面をH_2Oが通過する際に，

$$H_2O^{melt} + 0.5SiO_2^{melt} + Fe^{2+olivine} + O^{2-olivine} = \{(OH^-) - V^{2+} - (OH^-)\} + 0.5Fe_2SiO_4 \quad (9)$$

の反応により，界面でのオリビンの成長または溶脱を伴うことで，酸化還元反応をおこさずにMサイトの空孔を生成・消滅させるためであると議論した．Chen *et al.*（2011）とGaetani *et al.*（2012）の両方の結果は，メルト包有物の含水量とfO_2条件が，比較的短時間でホストオリビン外の環境と再平衡してしまうことを示している．例えば，直径2mmのオリビンの中心にある直径100μmのメルト包有物の場合，メルト包有物中の含水量がホストオリビン外の環境と再平衡するに要る時間は，1150℃では～3日間，1200℃では～36時間と計算される．

Le Voyer *et al.*（2014）はナノSIMSを用い，Sommata火砕丘とJorullo火砕丘の2つのオリビン斑晶について，メルト包有物を取り囲むホスト結晶中のH_2O濃度のマッピングを行った．その結果，メルト包有物のまわりには，ややa軸方向にのびた同心状のH_2O濃度ゾーニングが見られ，メルト包有物から離れるとともに濃度が低下した．拡散プロファイルの長さがa軸方向でより長いことから，Chen *et al.*（2011），Gaetani *et al.*（2012）とは異なり，プロトン－ポーラロン拡散によってメルト包有物からH_2Oが失われたとLe Voyer *et al.*（2014）は議論している．これらのいずれの研究結果も，オリビンがメルト包有物の脱ガスを防ぐカプセルとして十分に機能しないことを示している．したがって，オリビン中のメルト包有物の含水量が保持しているのは噴火直前以降の状態であり，これからホストオリビンが晶出したときの初生メルトの含水量を制約することが困難であると考えられている．

5．まとめと今後の展望

本稿では，火成オリビン中の微量元素のうち，EPMAによる測定が可能なCaO，MnO，NiO，Al_2O_3，P_2O_5と，マグマ成因論上での重要度が著しく高いH_2Oに焦点を当て，近年の研究動向についてレビューした．なお，本稿で取り扱わなかったが，LA-ICP-MSやSIMSを用いた，より微量な元素（例えばLi，Na，Ti，V，Crなど）の研究も近年進んでおり（e.g.，Foley *et al.*，2013），特にオリビン－メルト間のVの分配は，マグマの酸化還元状態の指標として注目されている（Canil & Fedortchouk，2001；Shishkina *et al.*，2018）．また，本稿では一部でしか触れなかったが，オリビン中の微量元素について考えるうえで，結晶成長後の元素拡散による再平衡も重要なプロセスである．例えば，Costa & Dungan（2005）では，Fe-Mgだけでなく Ca，Mn，Niの元素濃度プロファイルも利用して，オリビン結晶のマグマ中での滞在時間を見積もっている．オリビン中での微量元素の拡散係数は，多くの元素についてChakraborty（2010）やSpandler & O'Neill（2010）にまとめられており，加えてTiについてはCherniak & Liang（2014），Pについては Watson *et al.*（2015）などの文献が参照できる．

本稿で述べたように，火成オリビンの微量元素組成から，マグマの起源物質の岩相やその物理化学状態に関する情報を抽出することは依然として容易ではないが，一方で噴火直前から火道上昇時におけるマグマの物理化学状態や結晶成長プロセスについては一定の制約を与えてくれる．特にPの濃度マッピングとAl-in-olivine温度計は今後，オリビンを研究する上での基本的な分析手法になると考えられる．また，現在は発展途上であるが，オリビン中のCaO含有量に基づくメルト水量計は，マグマの含水量や脱ガス過程を研究する上で有効なツールになると期待できる．

火成オリビンに関するこれまでの研究は主に比較的粗

粒な斑晶に限られていたが，FE-EPMAの登場によって非常に微細な領域での元素マッピングが可能になったので，今後は石基中のオリビンマイクロライトも研究のターゲットになりうる．オリビンマイクロライトについて微量元素（特にPとCa）の濃度マッピングを行うことで，火道上昇時におけるマグマの脱ガスや結晶作用の過程についても制約が得られるようになると期待できる．

謝辞

本稿をまとめるきっかけは，Nakamura *et al.*（2018）をまとめる際と，地球科学論文演習での指導学生の発表準備過程で，オリビンの微量元素に関する近年の研究動向を知ったことであった．このきっかけをくれた学生諸氏（中村圭裕，畑田璃瑳子，清野　樹，大塚芽久）に感謝します．また，神戸大学の佐藤博明名誉教授と静岡大学理学部の北村晃久教授には，原稿を改善するうえで有益なコメントをいただきました．以上の方々に厚くお礼申し上げます．本研究を遂行する上で必要な文献を収集するにあたり，東京大学地震研究所共同研究プログラム（2018G02）と，文部科学省「次世代火山研究・人材育成総合プロジェクト」の支援を受けました．

引用文献

Balta, J. B., Asimow, P. D. & Mosenfelder, J. L. (2011), Manganese partitioning during hydrous melting of peridotite. *Geochimica et Cosmoshumica Acta*, **75**, 5819–5833.

Beattie, P., Ford, C., & Russell, D. (1991), Partition coefficients for olivine-melt and orthopyroxene-melt systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **109**, 212–224.

Blundy, J. & Wood, B. J. (1994), Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature*, **372**, 452–454.

Blundy, J. & Wood, B. J. (2003), Partitioning of trace elements between crystals and melts. *Earth and Planetary Science Letters*, **210**, 383–397.

Canil, D. & Fedortchouk, Y. (2001), Olivine-liquid partitioning of vanadium and other trace elements, with applications to modern and ancient picrites. *The Canadian Mineralogist*, **39**, 319–330.

Chakraborty, S. (1997), Rates and mechanisms of Fe-Mg interdiffusion in olivine at 980-1300 °C. *Journal of Geophysical Research*, **102**, 12317–12331.

Chakraborty, S. (2010), Diffusion coefficients in olivine, wadsleyite and rongwoodite. *Reviews in Mineralogy & Geocheistry*, **72**, 603–639.

Chen, Y., Provost, A., Schiano, P. & Cluzel, N. (2011), The rate of water loss from olivine-hosted melt inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **162**, 625–636.

Cherniak, D. J. & Liang, Y. (2014), Titanium diffusion in olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **147**, 43–57.

Coogan, L. A., Saunders, A. D. & Wilson, R. N. (2014), Aluminum-in-olivine thermometry of primitive basalts: Evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provinces. *Chemical Geology*, **368**, 1–10.

Costa, F. & Dungan, M. (2005), Short time scales of magmatic assimilation from diffusion modeling of multiple elements in olivine. *Geology*, **33**, 837–840.

Danyushevsky, L. V., McNeill, A. W. & Sobolev, A. V. (2002), Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications. *Chemical Geology*, **183**, 5–24.

Demouchy, S. & Mackwell, S. (2006), Mechanisms of hydrogen incorporation and diffusion in iron-bearing olivine. *Physics and Chemistry of Minerals*, **33**, 347–355.

Dohmen, R. Chakraborty, S., Palme, H. & Rammensee, W. (2003), The role of element solubility on the kinetics of element partitioning: in situ observations and a thermodynamic kinetic model. *Journal of Geophysical Research*, **108**, B3 2157, doi:10.1029/2001JB000587.

Feig, S. T., Koepke, J. & Snow, J. E. (2006), Effect of water on tholeiitic basalt phase equilibria: an experimental study under oxidizing conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **152**, 611–638.

Foley, S. F., Prelevic, D., Rehfeldt, T. & Jacob, D. E. (2013), Minor and trace elements in olivines as probes into early igneous and mantle melting process. *Earth and Planetary Science Letters*, **363**, 181–191.

Gaetani, G. A., O'Leary, J. A., Shimizu, N., Bucholz, C. E. & Newville, M. (2012), Rapid reequilibration of H_2O and oxygen fugacity in olivine-hosted melt inclusions. *Geology*, **40**, 915–918.

Gavrilenko, M., Herzberg, C., Vidito, C., Car, M. J., Tenner, T. & Ozerov, A. (2016), A calcium-in-olivine geohygrometer and its application to subduction zone magmatism. *Journal of Petrology*, **57**, 1811–1832.

Hammer, J. E. (2008), Experimental studies of the kinetics and energetics of magma crystallization. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **69**, 9–59.

Hauri, E. (2002), SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2: isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions. *Chemical Geology*, **183**, 115–141.

Heinemann, R., Kroll, H., Kirfel, A. & Barbier, B. (2007), Order and anti-order in olivine III: Variation of the cation distribution in the Fe, Mg olivine solid solution series with temperature and composition. *European Journal of Mineralogy*, **19**, 15–27.

Heinonen, J. S. & Fusswinkel, T. (2017), High Ni and

low Mn/Fe in olivine phenocrysts of the Karoo meimechites do not reflect pyroxenitic mantle sources. *Chemical Geology*, **467**, 134–142.

Heinonen, J. S., Jennings, E. S. & Riley, T. R. (2015), Crystallisation temperatures of the most Mg-rich magmas of the Karoo LIP on the basis of Al-in-olivine thermometry. *Chemical Geology*, **411**, 26–35.

Heinonen, J. S. & Luttinen, A. V. (2010), Mineral chemical evidence for extremely magnesian subalkaline melts from the Antarctic extension of the Karoo large igneous province. *Mineralogy and Petrology*, **99**, 201–217.

Henderson, C. M. B., Redfern, S. A. T., Smith, R. I., Knight, K. S. & Charnock, J. M. (2001), Composition and temperature dependence of cation ordering in Ni-Mg olivine solid solutions: a time-of-flight neutron powder diffraction and EXAFS study. *American Mineralogist*, **86**, 1170–1187.

Herzberg, C. & Asimow, P. D. (2015), PRIMELT3 MEGA. XLSM software for primary magma calculation: Peridotite primary magma MgO Contents from liquidus to the solidus. *Geochemistry Geophysics, Geosystems*, **16**, 563–578, doi:10.1002/2014GC005631.

Herzberg, C., Asimov, P. D., Arndt, N., Niu, Y., Lesher, C. M., Fitton, J. G., Cheadle, M. J. & Saunders, A. D. (2007), Temperatures in ambient mantle and plume: constraints from basalts, picrites and komatiites. *Geochemistry, Geophysics, Geosyststems*, **8**, Q02006, doi.org/10.1029/2006GC001930.

Herzburg, C., Vidito, C. & Starkey, N. A. (2016), Nickel-cobalt contents of olivine record origins of mantle peridotite and related rocks. *American Mineralogist*, **101**, 1952–1966.

Hirth, G. & Kohlstedt, D. L. (1996), Water in the oceanic upper mantle: implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere. *Earth and Planetary Science letters*, **144**, 93–108.

Köhler, T. P. & Brey, G. P. (1990), Calcium exchange between olivine and clinopyroxene calivrated as a geothermobarometer for natural peridotites from 2 to 60 kb with applications. *Geochimica et cosmochimica Acta*, **54**, 2375–2388.

Kohlstedt, D. L. & Mackwell, S. J. (1998), Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **207**, 147–162.

Le Voyer, M., Asimow, P. D., Mosenfelder, J. L., Guan, Y., Wallace, P. L., Schiano, P., Stolper, E. M., & Eiler, J. M. (2014), Zonation of H_2O and F concentrations around melt inclusions in olivines. *Journal of Petrology*, **55**, 685–707.

Lindsley, D. H. (1983), Pyroxene thermometry. *American Mineralogist*, **68**, 477–493.

Liu, J., Xia, QK., Kuritani, T., Hanski, E. & Yu, HR. (2017), Mantle hydration and the role of water in the generation of large igneous provinces. *Nature Communications*, **8**, 1824.

Lloyd, A. S., Plank, T., Ruprecht, P., Hauri, E. H. & Rose, W. (2013), Volatile loss from melt inclusions in pyroclasts of differing sizes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **165**, 129–153.

Luhr, J. F. (2001), Glass inclusions and melt volatile contents at Paríctin volcano, Mexico. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **142**, 261–283.

Lumpkin, G. R., Ribbe, P. H. & Lumpkin, N. E. (1983), Composition, order-disorder and lattice parameters of olivines; determinative methods for Mg-Mn and Mg-Ca silicate olivines. *American Mineralogist*, **68**, 1174–1182.

Mackwell, S. J. & Kohlstedt, D. L. (1990), Diffusion of hydrogen in olivine: Implications for water in the mantle. *Journal of Geophysical Research*, **95**, 5079–5088, doi:10.1029/JB095iB04p05079.

Mallmann, G. & O'Neill, H. (2007), The effect of oxygen fugacity on the partitioning of Re between crystals and silicate melt during mantle melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 2837–2857.

Matveev, S., Portnyagin, M., Ballhaus, C., Brooker, R. & Geiger, C. A. (2005), FTIR spectrum of phenocryst olivine as an indicator of silica saturation in magmas. *Journal of Petrology*, **46**, 603–614.

Matzen, A. K., Baker, M. B., Beckett, J. R. & Stolper, A. E. (2011), Fe-Mg partitioning between olivine and high-magnesian melts and the nature of Hawaiian parental liquids. *Journal of Petrology*, **52**, 1243–1263.

Matzen, A. K., Baker, M. B., Beckett, J. R. & Stolper, E. M. (2013), The temperature and pressure dependence of nickel partitioning between olivine and silicate melt. *Journal of Petrology*, **54**, 2521–2545.

Matzen, A. K., Wood, B. J., Baker, M. B. & Stolper, E. M. (2017), The roles of pyroxenite and peridotite in the mantle sources of oceanic basalts. *Nature Geoscience*, **10**, 530–535.

Métrich, N. & Wallace, P. J. (2008), Volatile abundances in basaltic magmas and their degassing paths tracked by melt inclusions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **69**, 363–402.

Milman-Barris, M. S., Beckett, J. R., Baker, M. B., Hofman, A. E. Morgan, Z., Crowley, M. R., Vielzeuf, D. & Stolper, E. (2008), Zoning of phosphorus in igneous olivine. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **155**, 739–765.

Mysen, B. (2007), Partitioning of calcium, magnesium, and transition metals between olivine and melt governed by the structure of the silicate melt at ambient pressure. *American Mineralogist*, **92**, 844–862.

Nakamura, M. (1995), Residence time and crystallization

history of nickeliferous olivine phenocrysts from the northern Yatsugatake volcanoes, Central Japan: Application of a growth and diffusion model in the system Mg-Fe-Ni. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **66**, 81–100.

Nakamura, Y., Ishibashi, H., Yasuda, A., Hokanishi, N. & Yamamoto, J. (2018), Ultra-magnesian olivine-bearing ultramafic lava blocks within Cenozoic accretionary sediments at Shizuoka, Japan: implications for young, hot plume activity beneath the western Pacific Plate. *Lithos*, **324–325**, 315–324.

Newman, S., Stolper, E. & Stern, R. (2000), H_2O and CO_2 in magmas from the Mariana arc and back arc systems. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **1**, 1013, doi:10.1029/1999GC000027.

Papike, J. J. (1987), Chemistry of the rock-forming silicates: ortho, ring, and single-chain structures. *Reviews of Geophysics*, **25**, 1483–1526.

Peslier, A. H. (2010), A review of water contents of nominally anhydrous natural minerals in the mantles of Earth, Mars and the Moon. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **197**, 239–258.

Redfern, S. A., Henderson, C. M. B., Wood, B. J., Harrison, R. J. & Knight, K. S. (1996), Determination of olivine cooling rates from metal-cation ordering. *Nature*, **381**, 407–409.

Redfern, S. A. T., Knight, K. S., Henderson, C. M. B. & Wood, B. J. (1998), Fe-Mn cation ordering in fayalite-tephroite $(Fe_xMn_{1-x})_2SiO_4$ olivines: a neutron diffraction study. *Mineralogical Magazine*, **62**, 607–615.

Roedder, E. (1979), Origin and significance of magmatic inckusions. *Bulletin de Mineralogie*, **102**, 487–510.

Roeder, P. L. & Emslie, R. F. (1970), Olivine-liquid equilibrium. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **29**, 275–289.

Sato, H. (1977), Nickel content of basaltic magma: identification of primary magmas and measure of the degree of olivine fractionation. *Lithos*, **10**, 113–120.

Shea, T., Lynn, K. J. & Garcia, M. O. (2015), Cracking the olivine zoning code: Distinguishing between crystal growth and diffusion. *Geology*, **43**, 935–938.

Shishkina, T. A., Portnyagin, M. V., Botcharnikov, R. E., Almeev, R. R., Simonyan, A. V., Garbe-shönberg, D., Schuth, S., Oeser, M. & Holtz, F. (2018), Experimental calibration and implications of olivine-melt vanadium oxybarometry forhydrous basaltic arc magmas. *American mineralogist*, **103**, 369–383.

Simkin, T. & Smith, J. V. (1970), Minor-element distribution in olivine. *The Journal of Geology*, **78**, 304–325.

Sobolev, A. V., Hofmann, A. W., Sobolev, S, V. & Nikogosian, I. (2005), An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts. *Nature*, **434**, 590–597.

Sobolev, A. V., Hofmann, A. W., Kuzmin, D. V., *et al.* (2007), The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science*, **316**, 412–417.

Spandler, C. & O'Neill, H. (2010), Diffusion and partition coefficients of minor and trace elements in San Carlos olivine at 1,300 °C with some geochemical implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **159**, 791–818.

高橋栄一（1986），玄武岩マグマの起源―高温高圧実験の結果を踏まえて―．火山第2集，**30**，特別号S17－S40

Trela, J. T., Gazel, E., Sobolev, A. V., Moore, L., Bizimis, M., Jicha, B. & Batanova, V. G. (2017), The hottest lavas of the Phanorozoic and the survival of deep Archean reservoirs. *Nature Geoscience*, **10**, 451–456.

Wan, Z., Coogan, L. A. & Canil, D. (2008), Experimental calibration of aluminum partitioning between olivine and spinel as a geothermometer. *American Mineralogist*, **93**, 1142–1147.

Watson, E. B., Cherniak, D. J. & Holycross, M. E. (2015), Diffusion of phosphorous in olivine and molten basalt. *American Mineralogist*, **100**, 2053–2065.

Welsch, B., Hammer, J. & Hellebrand, E. (2014), Phosphorus zoning reveals dendritic architecture of olivine. *Geology*, **42**, 867–870.

Xing, CM, Yan Wang, C. & Tan, W. (2017), Disequilibrium growth of olivine in mafic magmas revealed by phosphorus zoning patterns of olivine from mafic-ultramafic intrusions. *Earth and Planetary Science Letters*, **479**, 108–119.

Yang, Z. & Zhou, J. (2013), Can we identify source lithology of basalt? *Scientific Reports*, **3**, 1856.

Zanetti, A., Tiepolo, M., Oberti, R. & Vannucci, R. (2004), Trace-element partitioning in olivine: modeling of a complete data set from a synthetic hydrous basanite melt. *Lithos*, **75**, 39–54.