

火山ガラスのFe-K edge
XANES分析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: 2020-08-17 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/10.14945/00027587

火山ガラスのFe-K edge XANES分析に関する 近年の研究動向

石橋秀巳¹

Recent studies of Fe-K edge XANES analyses on volcanic glasses

HIDEMI ISHIBASHI¹

Abstract Recent studies of Fe-K edge XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) spectrometry on $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio of volcanic glasses are reviewed. Calibration curves relating the pre-edge feature of X-ray absorption spectrum of Fe at ~7111–7116 eV and $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio of silicate glass are established using synthetic silicate glasses of various compositions, which $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios are determined chiefly by Mössbauer spectroscopy. The calibration curves enable us non-destructive, high-precision analysis of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio of silicate glass with spatial resolution of $<10 \mu\text{m}$ and relatively short measuring time. $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio determined by the method is largely consistent with those determined by wet chemistry and Mössbauer spectroscopy. The method is applied to volcanic glasses (tiny melt inclusions in phenocryst minerals and quenched groundmass glasses) to quantitatively determine their $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios. The results are used to investigate the effect of shallow magmatic processes (degassing and crystallization) on $f\text{O}_2$ of magma, the redox states of primitive melts from various tectonic settings (mid-ocean ridge, hotspot (Hawaii), arc and back arc basin) and the relations between the redox state and other geochemical features of the source mantle.

Key words: Fe-K edge XANES, silicate glass, $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, $f\text{O}_2$, degassing

1. はじめに

酸素フュガシティ ($f\text{O}_2$) は、マグマを構成するメルトや鉱物・ガスの化学組成や熱力学的安定性に強い影響を及ぼす示強変数である。例えば、メルトの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比 (ここで、 $\Sigma\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) は $f\text{O}_2$ に依存して変化するが (e.g., Kress & Carmichael, 1991), その変化は共存鉱物の化学組成や熱力学的相関係に影響を及ぼし、結果としてマンツルの部分熔融やマグマの結晶分化・脱ガスのプロセスに変化を引き起こす。また、 $f\text{O}_2$ はメルト中に溶解した硫黄 (S) の電荷状態や溶解度、メルトと共存するガスの化学種にも影響を及ぼす。このため、マグマの状態や発生・分化・噴火のプロセス、また、その起源マンツルの化学的特徴や物質循環などについて考えるうえ

で、マグマの $f\text{O}_2$ 条件を制約することは重要である。

マグマの $f\text{O}_2$ を制約するうえで有用な指標のひとつに、火山ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比がある。火山ガラスは、マグマの主要な構成物質であるメルトが急冷凍結されたものであり、その凍結前のメルトの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比をよく保存している (e.g., Cottrell & Kelley, 2011)。また、メルトの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比と $f\text{O}_2$ の定量的な関係については先行研究でよく研究されており、メルトの化学組成と温度の関数として既に定式化されている (e.g., Kress & Carmichael, 1991)。したがって、急冷前のメルトの化学組成と温度が既知の場合、ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比を定量できれば、マグマの $f\text{O}_2$ を高精度で制約することができる。

実際にこの方法を適用するうえでの障壁は、火山ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比を精度よく定量する困難さであった。火

2020年3月20日受付。2020年5月7日受理。

Received: 20 March 2020 Accepted: 7 May 2020

¹静岡大学理学部地球科学科, 422-8529 静岡市駿河区大谷836

¹Department of Geoscience, Faculty of Science, Shizuoka University, Ohya 836, Suruga-ku, Shizuoka, 422-8529, Japan

E-mail: ishibashi.hidemi@shizuoka.ac.jp

山噴出物中のガラスは一般に、斑晶鉱物のメルト包有物や石基鉱物粒間を埋める相として産し、そのサイズは～数十 μm 以下のことが多い。そして、ガラスと鉱物では $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比が異なる。このため、火山噴出物中のガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比を定量するためには、～10 μm 以下の空間分解能を有する局所領域分析法が必須であった。また、 fO_2 を決定するためには同じガラスの化学組成データも必要であることから、サンプルダメージの小さい非破壊分析が望ましい。更に、統計的解析に耐える多数の分析データを集めるためには、1回の分析時間が比較的短い必要がある。加えて、岩石組織との比較を行うために、岩石薄片や樹枝マウント試料上での表面分析を行いたい。このような要請を満たしてガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比を高精度で定量できる分析方法として、近年、放射光X線を用いたFe-K吸収端のXANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) 分析が実用化され、多数の研究成果が報告されつつある (e.g., Cottrell *et al.*, 2009; Cottrell & Kelley, 2011, 2013; Kelley & Cottrell, 2012; Moussallam *et al.*, 2016; Brounce *et al.*, 2014, 2017; Zhang *et al.*, 2016, 2017, 2018; Helz *et al.*, 2017). そこで本稿では、Fe K-edge XANESによる火山ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比分析に関する近年 (主に2009年以降) の研究をレビューする。本稿の前半では、Fe K-edge XANESによるガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の分析法について解説し、後半では火山ガラスへのFe K-edge XANESの適用例を紹介する。

2. ケイ酸塩ガラスのFe-K edge XANES分析

X線吸収スペクトルを測定する方法には、X線入射方向から見て試料後方に検出器を設置し、透過X線の強度を測定する透過法と、試料前方に検出器を置いて蛍光X線の強度を測定する蛍光法の2つがある。蛍光法で測定される蛍光X線は、試料に吸収されたX線に励起されて発生するため、その強度は透過法で測定される吸光度に対応する。これら2つの方法のうち蛍光法は、試料表面でのX線吸収に伴って発される蛍光X線強度を測定するため、通常の岩石研磨薄片や樹枝マウント試料の状態でも分析可能という利点がある。放射光X線を用いる場合、入射X線のビームを数 μm 径に絞ることができるので、10 μm 以下の空間解像度での分析が可能である。

Fig. 1に、蛍光法で測定した玄武岩質ガラスのFeのX線吸収スペクトルの例を示す。このスペクトルは、高エネルギー加速器研究機構Photon Factoryのビームライン4Aに設置された装置を用いて測定した。ケイ酸塩ガラスのFeのX線吸収スペクトルでは、およそ7118–7120eV付近のエネルギー領域で吸光度が著しく増加する (Fig. 1a)。これは、FeのK殻電子の励起に伴う吸収端に相当する。一方で、これよりエネルギーの小さいおよそ7111–7116eVの領域でも、やや小さいが吸光度の高まりが確認できる (Fig. 1b)。このエネルギー領域での吸収は“プレッジピーク”と呼ばれ、電子の1s-3d遷移に起因する。Fe

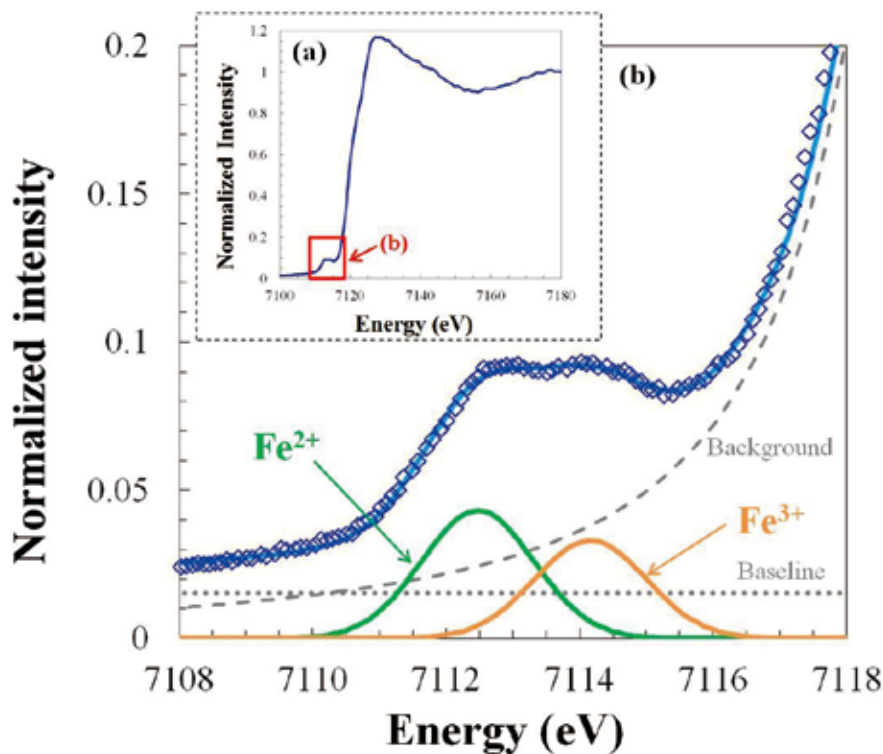


Figure 1 An example of Fe K-edge X-ray absorption spectrum of a basaltic glass (the 1777 scoria of Izu-Oshima volcano). (a) Full XANES spectrum. Normalized intensity is plotted against the energy of incident X-ray. (b) Magnified view of the pre-edge feature. The pre-edge feature is fit by two Gaussian peaks derived from absorption of Fe^{2+} (green) and Fe^{3+} (orange), the background (gray broken curve) and the baseline (gray dotted line). Diamonds are the measured data and the light blue curve is the sum of two Gaussian peaks, the background and the baseline.

K-edge XANES法では、このプレエッジ領域の吸収スペクトルの形状から、ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比を定量する。プレエッジ領域では、 Fe^{2+} と Fe^{3+} はエネルギーのやや異なるX線を吸収する。例えば、玄武岩質ガラスの場合、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の吸収ピークのエネルギーはそれぞれ7112.5 eV付近と7114 eV付近にある (Fig. 1b)。試料中でのFeの配位状態が大きく変わらない場合、この2つの吸収ピークの強度比は $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比と強い相関を示す (Fig. 2)。したがって、このピーク強度比と $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の関係が適切にキャリブレーションされていれば、プレエッジピークの形状からガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比を定量することができる。

実際の分析では、測定されたプレエッジ領域のX線吸収スペクトルから吸収端によるバックグラウンドを減じることによってプレエッジピークのみを抽出し、更に Fe^{2+} と

Fe^{3+} に起因する2つのピークについてそれぞれガウス関数をフィッティングすることで、個々のピークの強度を定量する (e.g., Cottrell *et al.*, 2009; Fig. 1b)。プレエッジピークの形状を表現する方法として、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の2つのガウスピークの面積でエネルギー値を加重平均したセントロイドエネルギーの値を用いる方法 (e.g., Cottrell *et al.*, 2009) と、よりシンプルに2つのガウスピークの強度比を用いる方法 (e.g., Zhang *et al.*, 2016) とがある。更に2つのガウスピークの強度比を表現する方法には、 $I(\text{Fe}^{3+})/I(\text{Fe}^{2+})$ と $I(\text{Fe}^{3+})/[I(\text{Fe}^{3+})+I(\text{Fe}^{2+})]$ (本稿では後者の比を以後、Rと表記する) が使われるが、両者の間で本質的な違いはない。ここで $I(\text{Fe}^{3+})$ と $I(\text{Fe}^{2+})$ はそれぞれ、 Fe^{3+} および Fe^{2+} に起因するガウスピークの強度である。

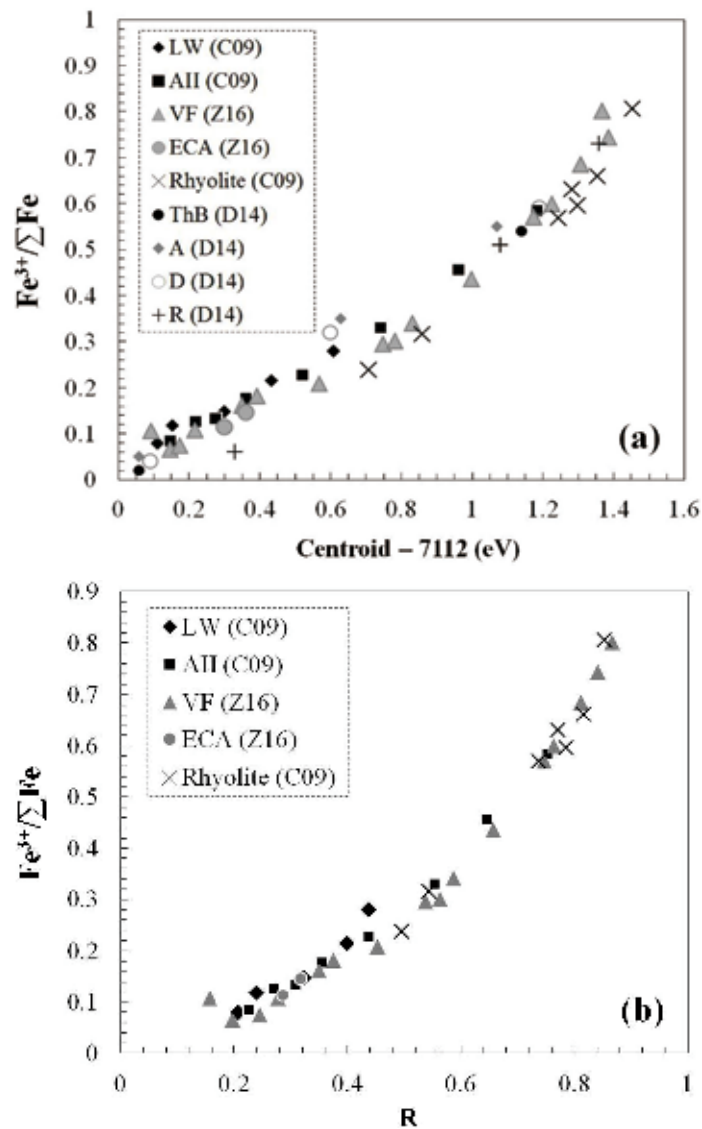


Figure 2 Relations between $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio and the centroid energy of the pre-edge feature, (a), and the intensity ratio $R = I(\text{Fe}^{3+})/[I(\text{Fe}^{3+}) + I(\text{Fe}^{2+})]$, (b), for synthetic silicate glasses of various compositions. Symbols are as follows; hawaiite LW (C09) (black diamonds), MORB AII (C09) (black squares), andesite VF (Z16) (gray triangles), andesite ECA (Z16) (gray circles), Rhyolite (C09) (crosses), tholeiitic basalt ThB (D14) (black circle), andesite A (D14) (gray diamond), dacite D (D14), and rhyolite R (D14) (plus). C09, Z16 and D14 indicate the data source of Cottrell *et al.* (2009), Zhang *et al.* (2016, 2018) and Dauphas *et al.* (2014), respectively.

ケイ酸塩ガラスは非晶質であるため、任意の化学組成と $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比を有する試料を合成することが比較的容易である。そこで、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比が既知の合成ガラスを用いて、 $I(\text{Fe}^{3+})/I(\text{Fe}^{2+})$ 、R もしくはセントロイドエネルギーと $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の関係のキャリブレーションが行われている (e.g., Cottrell *et al.*, 2009; Dauphas *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2016; Berry *et al.*, 2018). Cottrell *et al.* (2009) は、 $\text{SiO}_2 \sim 49.4\text{wt.}\%$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \sim 4.7\text{wt.}\%$ のハワイアイト (LW), $\text{SiO}_2 \sim 50.8\text{wt.}\%$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \sim 2.9\text{wt.}\%$ の MORB (AII), および $\text{SiO}_2 \sim 70.4\text{--}77.3\text{wt.}\%$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \sim 6.6\text{--}9.4\text{wt.}\%$ の流紋岩の組成を持つガラスを用いて、 $I(\text{Fe}^{3+})/I(\text{Fe}^{2+})$ 、R およびセントロイドエネルギーと $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の関係のキャリブレーションを行った。このうち LW と AII のガラスは、 $\Delta\text{QMF} [= \log f_{\text{O}_2} - \log f_{\text{O}_2, \text{QMF}}]$; ここで $f_{\text{O}_2, \text{QMF}}$ は quartz-magnetite-fayalite 酸素バッファでの f_{O_2}] が -3.5 から $+4.5$ までの f_{O_2} 条件下、 1350°C で 24 時間かけて平衡化したメルトを水中急冷したもので、それらの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比はメスバウアー法によって決定した。このメスバウアー分析の結果は後に Zhang *et al.* (2018) によって、recoilless fraction の補正を加えた再解析がなされた。Zhang *et al.* (2018) の再解析によると、これらの玄武岩質ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比はおおよそ $0.079\text{--}0.583$ の範囲にあり、LW と AII のガラス試料の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の値は Cottrell *et al.* (2009) に比べて 0.02 ± 0.01 程度低下した。一方で流紋岩質ガラスについては、 ΔQMF が $+0.85$ から $+6.0$ 、 1550°C の条件下で 72 時間かけて平衡化したもので、7 試料のうち 1 試料についてはメスバウアー法のみ、4 試料については wet chemistry (colorimetry) 法のみ、2 試料についてはメスバウアー法と wet chemistry 法の両方によって $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比が決定されている。これらのガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の範囲はおおよそ $0.24\text{--}0.81$ である。Dauphas *et al.* (2014) は、 $\Delta\text{IW} [= \log f_{\text{O}_2} - \log f_{\text{O}_2, \text{IW}}]$; ここで $f_{\text{O}_2, \text{IW}}$ は iron-wüstite 酸素バッファでの f_{O_2}] が $+0.3$ から大気条件までの幅広い f_{O_2} 条件下で合成したソレアイト玄武岩質、安山岩質、デイサイト質、流紋岩質の 4 種類のガラスについてメスバウアー分析と Fe-K edge XANES 分析を行い、それらについて得られたセントロイドエネルギーと $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の関係を Cottrell *et al.* (2009) のデータと比較している。Dauphas *et al.* (2014) の用いたガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の範囲は $<0.02\text{--}0.73$ である。Dauphas *et al.* (2014) の結果は、Cottrell *et al.* (2009) では分析されていない安山岩質・デイサイト質のガラスおよび $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の低い流紋岩質ガラスのデータを含む点で重要である。Zhang *et al.* (2016) は、 ΔQMF が -1.5 から $+3.5$ までの範囲および大気の f_{O_2} 条件下、 1350°C で 24 時間かけて平衡化したメルトを水中急冷して合成した安山岩質ガラス ($\text{SiO}_2 \sim 57.9\text{--}60.2\text{wt.}\%$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \sim 5.0\text{--}6.9\text{wt.}\%$) について、それらの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比をメスバウアー法で決定してキャリブレーションに用いた。これらのガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の範囲は、おおよそ $0.07\text{--}0.8$ である。Berry *et al.* (2018) は、 ΔQMF が -4.6 から $+11.2$ の f_{O_2} 条件下で合成した玄武岩質ガラスについてメスバウアー分析と Fe-K edge XANES 分析を行い、セントロイドエネルギーと $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の関係

のキャリブレーションを行った。Berry *et al.* (2018) では入射 X 線エネルギーのキャリブレーション方法が他の研究と異なることと、プレエッジピークの形状を表現するパラメータとして公表されているのがセントロイドエネルギーのみであることから、他の研究によるキャリブレーションデータと比較することが難しい。なお、Berry *et al.* (2018) は、Cottrell *et al.* (2009) らがメスバウアー法により決定したガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比が過剰見積もりであることを指摘している。

Fig. 2 に、Cottrell *et al.* (2009), Dauphas *et al.* (2014) および Zhang *et al.* (2016, 2018) によって決定された、ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比とセントロイドエネルギーおよび R の関係を示す。Dauphas *et al.* (2014) ではプレエッジピークを特徴づけるパラメータとしてセントロイドエネルギーのみ報告されているので、Fig. 2a のみにデータを示している。いずれのガラスでも、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比とセントロイドエネルギーおよび R の間に正の相関が見られる。ただし、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比がおおよそ 0.09 以下ではこれらの相関が不明瞭になる。これは、 Fe^{2+} のプレエッジピークが ~ 7112.5 eV のものだけでなく、 ~ 7113 eV にも小さな吸収ピークを伴うためである (Cottrell & Kelley, 2011)。このため、Cottrell *et al.* (2009) の解析方法に基づく Fe K-edge XANES 法は、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} > \sim 0.09$ のガラスに適用が限られる。MORB (AII) とハワイアイト (LW) のデータを比較すると、両者の間で $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比とセントロイドエネルギーおよび R の関係に差は見られない。このことから、総アルカリ量が $5\text{wt.}\%$ 程度以下のガラスでは、アルカリ量は重要でないと考えられる。次に、玄武岩質から流紋岩質まで SiO_2 量の異なるガラスのデータを比較すると、 SiO_2 の増加に伴ってセントロイドエネルギーが高エネルギー側にシフトする傾向が見られる (Fig. 2a; Cottrell *et al.*, 2009; Dauphas *et al.*, 2014)。この組成依存性のため、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比とセントロイドエネルギーの定量的関係は、玄武岩質、安山岩質、流紋岩質ガラスのそれぞれについて定式化されている (Cottrell *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2016, 2018)。一方で、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比と R の関係は SiO_2 量に対する依存性が小さく、特に玄武岩質と安山岩質のガラスの間の差は明瞭でない (Fig. 2b; Zhang *et al.*, 2016)。このため、玄武岩質～安山岩質組成の苦鉄質ガラスに適用できる関係式が提案されている (Zhang *et al.*, 2018)。Cottrell *et al.* (2009) は、2 つのガウスピークの強度比よりもセントロイドエネルギーを用いた方がやや誤差が小さく、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} > 0.08$ のガラスについては最小で ± 0.0045 (1σ) であると主張している。ただし、XANES 法による測定誤差は、装置や測定条件により強く依存することに注意する必要がある。一方で、キャリブレーションに用いたガラスと測定試料で SiO_2 量が完全に一致することは稀であることから、ガラスの化学組成に対する依存性の小さい R の方がセントロイドエネルギーよりも実用的であると Zhang *et al.* (2016) は指摘している。また、セントロイドエネルギーは、 Fe^{2+} と Fe^{3+} に起因する 2 つのガウスピークの強度比だけでなく、それらのピークのエネルギー値にも依存するため、入射 X 線エネルギーの誤差の影響を受けやすい。このため、異なるビームライン・

装置での測定結果を比較する際、共通の標準試料を必要とする。この点でも、Rはエネルギー値の誤差に鈍感であるため、異なるビームライン・装置での測定結果を比較しやすいという利点がある (e.g., Zhang *et al.*, 2016)。

Cottrell & Kelley (2011) では、メスバウアー法に基づくキャリブレーションカーブを使用してFe-K edge XANES法で求めたガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比を、wet chemistry法によって求めた値と比較している。その結果、実験的に合成したガラス ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \sim 0.1\text{--}0.8$) については、2つの方法で求めた $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の差は0.01–0.02以下とわずかであった。また、明らかに結晶を含まない天然ガラスについてもwet chemistry法とXANES法で値が一致した。これに対し、Cottrell & Kelley (2011) がXANES法で求めた天然のMORBガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比は、wet chemistry法によって求められた値 (Bézos & Hulmer, 2005) に比べて最大で0.05程度大きい値を示した。この原因についてCottrell & Kelley (2011) は、wet chemistry法ではガラスから除去しきれない微小な鉱物中のFeも一緒に測定してしまうため、また、全Fe量と Fe^{2+} 量の両方を別個に測定する必要があるために誤差が大きくなるためと考察した。一方でBerry *et al.* (2018) はこの差について、Cottrell *et al.* (2009) のキャリブレーションに用いたガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の値の過剰見積もりが原因であると論じた。そして、メスバウアー法による解析法に補正を加えれば、メスバウアー法およびXANES法による $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の測定値がwet chemistry法による値とほぼ一致することを示した。したがって、適切なキャリブレーションを用いたFe-K edge XANES法は、メスバウアー法、wet chemistry法と互いに整合的と言えよう。この3つの方法の中では、比較的短時間で岩石薄片試料の非破壊局所分析が可能なFe-K edge XANES法の利点は大きい。

3. ケイ酸塩ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比と $f\text{O}_2$ の関係

ここでは、ケイ酸塩ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比と $f\text{O}_2$ の関係について重要な事項を簡潔にまとめておく。先に述べたように、ある圧力におけるケイ酸塩ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比は、凍結前のメルトの化学組成・温度・ $f\text{O}_2$ に依存し、その関係は次式で記述される。

$$\ln(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = a \ln(f\text{O}_2) + b/T + c + \sum d_i X_i \quad (1)$$

ここで、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ は Fe^{3+} と Fe^{2+} のモル比、Tは絶対温度、 X_i はメルト中の*i*成分のモル濃度、a, b, c, d_i は定数である (e.g., Kress & Carmichael, 1991)。1式は無水ケイ酸塩ガラスのデータから定式化されたが、メルトの H_2O 含有量にほとんど依存しないことが後に実験的に示されている (Moore *et al.*, 1995; Borcharnikov *et al.*, 2005)。したがって、メルトの温度と化学組成が既知であれば、1式によってガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比から $f\text{O}_2$ を見積もることができる。

1式の関係は、圧力に対しては依存性がある。Zhang *et al.* (2017) は、Ru-RuO₂酸素バッファー、0.1MPa–7GPa、1400–1750°Cの条件下で合成した安山岩質メルトを凍結したガラスについて、メスバウアー法とXANES法によって $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比を測定した。その結果、およそ3GPa以下で

は圧力の増加に伴って $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比が減少したが、およそ5GPa以上では $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比は圧力に依らず一定であった。この実験結果に基づいてZhang *et al.* (2017) は、安山岩質ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比と $f\text{O}_2$ の関係の温度圧力依存性を説明する式を提案している。なお、酸素濃度を一定に固定した場合、 $f\text{O}_2$ の値は圧力とともに変化するが、その変化率は $f\text{O}_{2,\text{QMF}}$ の圧力依存性と同等であるため、 ΔQMF 値の圧力依存性は大きくない (Kress & Carmichael, 1991)。このため、マグマからその起源マンタルの $f\text{O}_2$ 条件を議論する際、 ΔQMF 値がしばしば使われる (e.g., Cottrell & Kelley, 2011)。

ガラスはメルトが急冷凍結されたものであるが、急冷の過程で $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比が変化する可能性がある。そこで、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比に及ぼす冷却速度の影響について検討がなされている。Dyar *et al.* (1987) は常圧下で300K/sと70K/sの冷却速度で急冷した苦鉄質ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比を比較し、両者の間に差が見られないと報告している。一方で、Cottrell & Kelley (2011) は、MORB枕状溶岩外殻の急冷ガラス部において、リムから1mm (完全にガラス)、8.8mm (急冷結晶がではじめる)、16.3mm (結晶質部との境界) の3カ所でガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比が変化しないことを示した。この3つの測定点では外側から内側にかけて、>数百°C/sから数°C/sまで冷却速度が減少すると考えられる。これらの結果から、メルトからガラスへの急冷の過程で $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比が変化しないと考えられる。

4. 火山ガラスへのFe-K edge XANES法の適用

Cottrell *et al.* (2009) によってFe-K edge XANES法が実用化されて以降、主に中央海嶺玄武岩 (Cottrell & Kellery, 2011, 2013; Berry *et al.*, 2018)、ハワイの玄武岩 (Moussallam *et al.*, 2016; Brounce *et al.*, 2017; Helz *et al.*, 2017)、島弧の玄武岩 (Kelley & Cottrell, 2009, 2012; Brounce *et al.*, 2014) などに含まれるガラスについて $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の測定結果が報告されている。このうち、Helz *et al.* (2017) とBerry *et al.* (2018) を除く研究では、Cottrell *et al.* (2009) がメスバウアー分析によって決定したガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比に基づくキャリブレーションが用いられている。しかし、先に述べたようにCottrell *et al.* (2009) はガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比を0.02±0.01程度過剰見積もりしている (Zhang *et al.*, 2018)。これに対し、Helz *et al.* (2017) は、Cottrell *et al.* (2009) の方法に従って求めた $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比から0.01を減じることで、この過剰見積もりの影響を補正した。一方でBerry *et al.* (2018) は、幅広い $f\text{O}_2$ 条件で合成した玄武岩質ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比をメスバウアー法によって定量し、この試料を用いてCottrell *et al.* (2009) とは独立なキャリブレーションカーブを作成し、使用した。本稿の以降の記載では混乱を避けるため、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比に特定の補正を加えず、個々の研究で報告されたオリジナルの値を採用するので留意されたい。また、1式によって $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比から $f\text{O}_2$ を計算する際、Kress & Carmichael (1991) のパラメータ値が用いられている。

4-1. 中央海嶺玄武岩 (MORB)

Cottrell & Kelley (2011) は、世界各地の MORB の pillow-rim ガラスについて、Fe-K edge XANES 法による $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の精密決定を行った。その結果、103 サンプルについて得られた $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比は 0.13–0.18 の範囲を示し、その平均値として 0.16 ± 0.01 の値を得た。この値はその後、Zhang *et al.* (2018) による再解析によって 0.14 ± 0.01 に修正された。これらの値は、wet chemistry 法による MORB ガラスの平均値 (0.12 ± 0.02 ; Bézous & Humler, 2005) よりわずかに高い。また、測定された $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比は、ガラスの MgO 量の減少に伴って増加する傾向がみられた。Cottrell & Kelley (2011) はこの傾向を、オリビン±斜長石±単斜輝石の結晶作用に伴うメルト中での Fe^{3+} の濃集で説明している。なお、ガラスの含水量と $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の間には明瞭な相関が見られない。MORB ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比を 0.16 ± 0.01 および 0.14 ± 0.01 としたとき、 1200°C 、1 気圧での ΔQMF 値は 1 式からそれぞれ $+0.10 \pm 0.18$ 、 -0.18 ± 0.16 と計算される (Cottrell & Kelley, 2011; Zhang *et al.*, 2018)。Cottrell & Kelley (2011) は更に、酸素について閉じた系を仮定してオリビンの結晶作用による影響を補正し、Fo 値 [= $100\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$] ~ 90 のオリビンと共存できる初生メルトの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比と ΔQMF をそれぞれ 0.14 ± 0.01 、 -0.19 ± 0.16 (1 気圧、 1200°C を仮定) と見積もっている。MORB 初生メルトの平衡圧力温度条件である 1GPa、 1300°C を仮定する場合、 ΔQMF の見積もり値は 0.07 ± 0.14 となる。オリビンの結晶作用の補正による初生メルトの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の推定は MORB だけでなく、ハワイや島弧の火山についても広く行われているが、その前提となる酸素量一定の仮定の妥当性は検証されていないため注意が必要であることを、ここで強調しておく。一方で Berry *et al.* (2018) は、独自に作成したキャリブレーションを用いて MORB ガラスを分析した結果、その $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比は 0.07 から 0.14 の範囲を示し、その平均値は ~ 0.10 であった。この値は、Bézous & Humler (2005) の wet chemistry 法による値とほぼ同等であるが、Cottrell & Kelley (2011) や Zhang *et al.* (2018) による値よりも低い。Berry *et al.* (2018) と Cottrell & Kelley (2011)、Zhang *et al.* (2018) との間この差は、キャリブレーションに用いたガラスのメスバウアースペクトルの解析方法の違いを反映したもので、MORB ガラスについて測定された XANES スペクトルについては両者の間で整合的である (Berry *et al.*, 2018)。Berry *et al.* (2018) による $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比 ~ 0.10 から 1 式を用いて計算される ΔQMF 値は -0.7 である。Cottrell & Kelley (2011)、Zhang *et al.* (2018) と Berry *et al.* (2018) のどちらの値が正しいかについては未だ決着はついていない。なお、Lee *et al.* (2005) は MgO = 8–12wt.% の MORB について全岩 V/Sc 比から ΔQMF 値を見積もっているが、その値は -1 から $+0.25$ (最頻値は -0.5 程度) で、Berry *et al.* (2018) と Cottrell & Kelley (2011)、Zhang *et al.* (2018) のどちらとも整合的である。

Cottrell & Kelley (2013) は、MORB ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比と Sr-Nd-Pb 同位体比や不適合元素濃度比との関係を検討している。結晶作用のため、MORB ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$

比は MgO が 10wt.% から 5wt.% まで減少するに伴って ~ 0.03 増加する。そこで、この結晶作用の影響を取り除くため、MgO = 10wt.% のときの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比である “ $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}_{(10)}$ ” を計算し、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}_{(10)}$ と同位体比、不適合元素濃度比と比較した。その結果、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}_{(10)}$ の減少に伴い、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ と $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ が増加し、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ が減少する傾向を見出した。また、Ba/La や Th/La といった不適合元素濃度比にも、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}_{(10)}$ の減少に伴う増加が見られた。このような傾向は、MORB の $f\text{O}_2$ がその起源マンタルの化学的特徴と関係しており、枯渇した起源マンタルの方が酸化であることを示唆している。これは、 Fe^{3+} の方が Fe^{2+} に比べてマンタル鉱物–メルト間の分配係数が小さいことや (Christie *et al.*, 1986; Bézous & Humler, 2005)、肥沃な MORB の融融がグラファイトバッファ下でおこるという推測 (Balhaus, 1993; Blundy *et al.*, 1991) から帰結される “肥沃な MORB の方が酸化である” という予測に反する結果である。このような関係を生じた原因として Cottrell & Kelley (2013) は、炭素に富むカーボナタイト質やキンバーライト質のメルトの関与を考えている。これらの炭素に富むメルトは還元的であることに加えて、不適合度の高い元素を効果的に濃集する性質があるため、マンタルの Ba/La や Th/La 比などを大きくし、また Pb-Sr-Nd 同位体比の変化速度を増加させる。このような炭素に富むメルトが枯渇したケイ酸塩メルトに少量加わることで、不適合元素濃度、同位体比と $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}_{(10)}$ の相関ができると議論している。

4-2. ハワイ

代表的なホットスポットであるハワイでは、Moussallam *et al.* (2016) と Helz *et al.* (2017) がキラウエア火山、Brounce *et al.* (2017) がマウナケア火山の火山ガラスについて、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の分析結果を報告しているが、これらは互いに似た結果を得ている。Moussallam *et al.* (2016) はキラウエア火山 1885 年、2008 年、2010 年の噴出物に含まれるメルト包有物および石基ガラスを、Helz *et al.* (2017) は、キラウエア火山で 1959 年に発生した溶岩噴泉噴火のスコリアに含まれる石基ガラスとオリビン中のメルト包有物を、そして Brounce *et al.* (2017) は Hawaii Scientific Drilling Project (HSDP) で 1999 年に海面下 2703–2841m と 2438–2470m からそれぞれ掘削されたマウナケア火山由来の枕状溶岩中の pillow-rim ガラス (Stolper *et al.*, 2009) を研究試料とした。見積もられたガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比は、Moussallam *et al.* (2016) では ~ 0.13 – 0.19 、Helz *et al.* (2017) では大部分が ~ 0.11 – 0.18 、Brounce *et al.* (2017) では ~ 0.12 – 0.21 で、互いに重なる範囲を示した。また、いずれの研究においてもガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の減少に伴い、 H_2O 含有量 (~ 0.4 – $0.8\text{wt.}\%$ から $\sim 0.1\text{wt.}\%$ まで) と S 含有量 ($\sim 1600\text{ppm}$ から $\sim 200\text{ppm}$ まで) が減少する傾向が見られた。これに加えて、Brounce *et al.* (2017) はガラス中の S の価数についても XANES 法によって測定しており、 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の減少に伴って $\text{S}^{6+}/\Sigma\text{S}$ 比が ~ 0.08 から ~ 0 まで減少することを示した。この Fe と S の価数変化は、およそ 1 桁の ΔQMF 値の減少に相当する。近年の研究 (Gaetani *et al.*, 2012)

によって、メルト包有物のホスト鉱物であるオリビン中を水素は急速に拡散するため、メルト包有物の含水量と fO_2 は共に比較的短時間（例えば、直径2mmのオリビンの中心にある直径100mmのメルト包有物の場合、平衡化に要する時間は1200°Cで約36時間）でホスト鉱物外の環境と平衡化することが示された。したがって、同一のマグマ中に含まれるガラスに見られる fO_2 の変動は、 fO_2 の異なるマグマ同士の混合や脱ガスなどの噴火直前におこったプロセスに関連すると考えられる。Moussallam *et al.* (2016), Helz *et al.* (2017), Brounce *et al.* (2017)ではいずれも、ハワイのガラスに見られた $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比と揮発元素濃度および $S^{6+}/\Sigma S$ 比の相関が、マグマの脱ガスに伴うものと考えた。そこで、Moussallam *et al.* (2016)とBrounce *et al.* (2017)ではそれぞれ、CHOSガス-ケイ酸塩メルト系の熱力学計算を行い、脱ガスがメルトの fO_2 に及ぼす影響を検討している。その結果、Sを含む場合には脱ガスとともにメルトが還元され、観測された $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比と揮発元素濃度が概ね再現できるが、Sを含まない場合にはメルトが酸化されることを示し、観測された相関がSの脱ガスによっておこることを示した。

ハワイの火山ガラスの $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 範囲のうち、低い領域はCottrell & Kelley (2011), Zhang *et al.* (2018)によるMORBガラスの値と重なるが、この低い $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比はSの脱ガスに伴う還元のためであり、Sに最も富むガラスの $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比が脱ガス前のメルトの fO_2 の下限値を制約すると考えられる。Sに最も富むガラスの $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比は、Moussallam *et al.* (2016)では ~ 0.18 , Helz *et al.* (2017)では ~ 0.17 , Brounce *et al.* (2017)では ~ 0.21 であり、1200°C、1気圧での ΔQMF 値は+0.4から+1となる。この結果は、ハワイのマグマがMORBよりも酸化しており、脱ガス前のマグマの fO_2 がNi-NiOバッファの値に近いことを示唆している。ハワイのマグマの fO_2 については、magnetite-wüstiteバッファからNNOバッファまで幅広い値が先行研究によって推定されているが(e.g., Carmichael & Ghiorso, 1986; Helz & Thornber, 1987; Roeder *et al.*, 2003), NNOバッファはこの中で最も酸化している。ただし、酸素について閉じた系を仮定して、初生メルトからのオリビンの結晶作用の影響を考慮した場合、初生メルトの ΔQMF 値はおおよそ-0.2と計算される(Moussallam *et al.*, 2016)。

ところでHelz *et al.* (2017)は、測定されたガラスの $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比を用いて、共存するオリビン-メルト間でのFe-Mg分配係数を検討している。その結果、1959年12月に噴出した噴出物(Iki-26とIki-3)では、メルトの $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比によらず $K_D [= (Fe^{2+}/Mg)_{\text{olivine}} / (Fe^{2+}/Mg)_{\text{melt}}] = 0.28 \pm 0.01 (1\sigma)$ の値を得た。この値はRoeder & Emslie (1970)によって決められた $K_D \sim 0.30 \pm 0.03$ の範囲内に入る。一方で1959年11月に噴出した噴出物では、 K_D の上限値は12月の噴出物と同等であるが、下限値がより低い値を示した(Iki-2, Iki-22, Iki-3では0.23, Iki-44, Iki-5では0.19)。このような低い K_D の値は、オリビンとメルトが非平衡であることを意味する。ガラスの $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比がわかると、メルト-共存鉱物間の Fe^{2+} -Mg分配係数の正確な値がわかる。このようにメルトの $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比を制

約できれば、共存するメルトと結晶が平衡か非平衡かを判定することができる。

4-3. 島弧

島弧マグマについては、Kelley & Cottrell (2009, 2012)とBrounce *et al.* (2014)による研究がある。Kelley & Cottrell (2009)はマリアナ、アリューシャン、ジャワ、アンダマンとメキシコの島弧火山由来のオリビン中のメルト包有物とマリアナの背弧海盆玄武岩(BABB)の枕状溶岩のpillow-rimガラスについて $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比と揮発成分量を分析し、MORBガラスと比較した。その結果、 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比は島弧玄武岩で ~ 0.18 - 0.32 、BABBで ~ 0.15 - 0.19 の値をそれぞれ示し、MORBからBABB、島弧玄武岩の順に $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比が増加した。また、 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比は含水量(MORBで0.14-0.49wt.%, BABBで0.57-1.89wt.%, 島弧玄武岩で2.23-5.39wt.%)と明瞭な正の相関を示した。更にBa/La比も $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比と正の相関を示した。後にKelley & Cottrell (2012)とBrounce *et al.* (2014)がマリアナ弧の5つの火山(Agrigan, Pagan, Alamagan, Guguan, Sarigan)に由来するオリビン中のメルト包有物、Pagan火山、NW Rota-1と北および南マリアナトラフの枕状溶岩のガラスについて同様の分析を行っているが、その結果はKelley & Cottrell (2009)と整合的である。MORBやハワイの場合と同様の方法で見積もった初生メルトの ΔQMF 値は、マリアナの島弧で+1-1.8、背弧で+0.5-1とそれぞれ計算される。加えて、Brounce *et al.* (2014)は $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比から見積もった初生メルトの ΔQMF がBa/La比と正の相関を示すが、Zr/Y比やTh/La比とは相関しないことを示した。これらの結果からKelley & Cottrell (2009)とBrounce *et al.* (2014)は、島弧マグマの酸化性的な性質が浅部マグマプロセスやメルト包有物捕獲後のホスト結晶の成長によるものではなく、起源マンタルの fO_2 の違いを反映していると考えた。そして、沈み込むスラブ由来の流体の付加が直接的にマンタルの fO_2 に影響を及ぼしており、流体付加前のマンタルの枯渇度や堆積物メルトの寄与によるものではないと議論した。更に、Kelley & Cottrell (2009)は、スラブ由来流体に溶け込んだSがマンタルの酸化を引き起こした物質として有力と考えている。

ところでKelley & Cottrell (2012)は、Agrigan火山のメルト包有物の $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比とMgOおよびS含有量と間に正の相関を見出しており、その原因について検討している。Agrigan火山のメルト包有物の $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比はおおよそ0.22-0.28の範囲を示し、 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比の減少とともにMgOはおおよそ6wt.%から3wt.%まで、Sは1600ppmから800ppmまで減少する。メルト包有物の主要元素組成バリエーションはオリビン±単斜輝石±斜長石の結晶作用で説明されるが、これは残液メルトの $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比を増加させる。一方でS濃度は含水量(2-4.5wt.%)と正の相関を示す。これらからKelley & Cottrell (2012)は、メルト包有物の $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比低下の原因は結晶作用ではなくSの脱ガスによるものと議論している。

ハワイだけでなく島弧のマグマでもSの脱ガスに伴う還元がおこっていることが明らかになったことは興味深

い。このことは先に述べたように、最もSに富むメルトの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比が脱ガス前の $f\text{O}_2$ の下限値を制約すること意味する。一方で、Sの脱ガスがメルトを還元させるためには、メルト中のSの方がガス中のSよりも平均価数が大きい必要があるため、その条件から脱ガス前の $f\text{O}_2$ の上限値を制約できる。メルトに溶存するSの価数と ΔQMF の関係 (Jugo *et al.*, 2005) を見ると、メルト中のSの平均価数は ΔQMF が -2 から $+3$ まで増加する間に -2 価から $+6$ 価まで変化し、 SO_2 と同じ $+4$ 価になるのは ΔQMF が $+1.5-2$ のときである。このとき、共存するガス中のSの大部分は、メルト中のSと価数が同等の SO_2 として存在する。したがって、Sの脱ガスに伴う還元がおこるためには、脱ガス前のマグマの ΔQMF 値はおおよそ $+2$ 以下の必要があると考えられる。これは、Kelley & Cottrell (2009, 2012) と Brounce *et al.* (2014) によって報告された大部分の島弧初生メルトの ΔQMF が $+1-1.8$ であることと整合的である。Kelley & Cottrell (2009) は、この ΔQMF 値が sulfur-sulfur oxide バッファでの $f\text{O}_2$ と一致することを指摘し、島弧マグマの起源マントル領域の $f\text{O}_2$ が沈み込むスラブ由来流体に溶存する硫酸塩にコントロールされている可能性に言及している。しかし、Agrigan 火山で見られた $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ とS濃度の相関は、どの島弧火山でも見られるものでは必ずしもない。Brounce *et al.* (2014) は Agrigan 火山以外の4つのマリアナ弧の火山についてもオリビン中のメルト包有物を調べているが、これらでは $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比と含水量、S濃度の関係は明瞭でない。島弧マグマの $f\text{O}_2$ に及ぼす脱ガスの影響を理解するためには、より多くの島弧火山について分析データの蓄積と注意深い解析が必要である。

5. 今後の展望

本稿では、Fe-K edge XANES 法によるガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の分析法とその火山ガラスへの適用例を見てきた。Fe-K edge XANES 法によるガラスの分析技術は近10年で大きく進歩し、高精度でのルーチン点分析が可能となった。したがって、技術開発という点では今後、XANES のマッピング分析に焦点が移ると思われる。火山ガラス中の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の空間分布を可視化できれば、火山噴出物の岩石組織との直接的比較が可能となり、マグマの脱ガスやマイクロライト結晶作用・酸化などの火道浅部プロセスの制約につながると期待できる。

本稿でレビューした研究の結果によると、MORB や島弧については、初生メルトの $f\text{O}_2$ の地域差は比較的小さいように見える。一方でホットスポットについては、ハワイ以外の地域での研究例が乏しいため、その全貌が未だよくわかっていない。MORB ガラスでは、起源マントルの化学的特徴を反映するSr-Nd-Pb同位体比や不適合元素濃度比と $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の間に相関がみられることがCottrell & Kelley (2013) によって報告された。ホットスポットでは、その起源マントルの温度、含水量、パイロクシナイト成分の寄与の程度、Sr-Nd-Pb同位体比等の変動幅がより大きいことから (e.g., Hofman, 1997; Liu *et al.*, 2017)、今後、ハワイ以外のホットスポット火山のデータが蓄積

されれば、マントルの化学的特徴と $f\text{O}_2$ の間により明瞭な相関が見られるかもしれない。これは、地殻-マントル間の物質循環について考えるうえで有用な情報になると期待できる。また、成熟した島弧のマントルについてはその酸化還元状態が明らかとなってきたが、島弧の発達過程でマントルの $f\text{O}_2$ がどのように変化するかについては未だ明らかにされていない。発達途上の島弧で産するマグマの $f\text{O}_2$ の時系列変化を明らかにできれば、沈み込み開始前の“海洋底”的なマントルから酸化的な島弧マントルへの進化のプロセスとメカニズムに関する制約が得られるであろう。

以上の様に、マグマの形成・噴火や島弧発達のプロセスを研究するうえで、火山ガラスの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ に関する情報の有用性は大きいといえる。Fe-K edge XANES 分析は放射光ビームラインでのみ実施可能であるため、測定はビームタイムの制約を受けざるを得ないが、今後、火山ガラス試料のみならず各種実験試料中のメルトへの適用例も増えていくと予想される。

謝辞

静岡大学理学部の北村晃寿教授と、防災科学技術研究所の三輪学央博士には、本稿を改善するうえで有益なコメントをいただきました。ここに記して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 (2019G01) 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

- Balhaus, C. (1993), The redox states of lithospheric and asthenospheric upper-mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **114**, 331–348.
- Berry, A. J., Stewart, G. A., O'Neill, H. St.C., Mallmann, G. & Mosselmans, J. F. W. (2018), A re-assessment of the oxidation state of iron in MORB glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, **483**, 114–123.
- Bézos, A. & Hulmer, E. (2005), The $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios of MORB glasses and their implications for mantle melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 711–725.
- Blundy, J., Cashman, K. V., Rust, A. & Witham, F. (1991), A case for CO_2 -rich arc magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, **290**, 289–301.
- Borcharnikov, R. E., Koepke, J., Holtz, F., McCammon, C. & Wilke, M. (2005), The effect of water activity on the oxidation and structural state of Fe in a ferrobasaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 5071–5085.
- Brounce, M. N., Kelley, K. A. & Cottrell, E. (2014), Variations in $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ of Mariana arc basalts and mantle wedge $f\text{O}_2$. *Journal of Petrology*, **55**, 2513–2536.

- Brounce, M., Stolper, E. & Eiler, J. (2017), Redox variations in Mauna Kea lavas, the oxygen fugacity of the Hawaiian plume, and the role of volcanic gases in Earth's oxygenation. *PNAS*, **114**, 8997–9002.
- Carmichael, I. S. E. & Ghiorso, M. S. (1986), Oxidation–reduction relations in basic magma: a case for homogeneous equilibria. *Earth and Planetary Science Letters*, **78**, 200–210.
- Christie, D. M., Carmichael, I. S. E. & Langmuir, C. H. (1986) Oxidation-states of mid ocean ridge basalt glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, **79**, 397–411.
- Cottrell, E., Kelley, K. A., Lanzirotti, A. & Fischer, E. A. (2009), High-precision determination of iron oxidation state in silicate glasses using XANES. *Chemical Geology*, **268**, 167–179.
- Cottrell, E. & Kelley, K. A. (2011), The oxidation state of Fe in MORB glasses and the oxygen fugacity of the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **305**, 270–282.
- Cottrell, E. & Kelley, K. A. (2013), Redox heterogeneity in mid-ocean ridge basalts as a function of mantle source. *Science*, **340**, 1314–1317.
- Dauphas, N., Roskosz, M., Alp, E. E., Neuville, D. R., Hu, M. Y., Sio, C. K., Tissot, F. L. H., Zhao, J., Tissandier, L., Médard, E. & Cordier, C. (2014), Magma redox and structural controls on iron isotope variations in Earth's mantle and crust. *Earth and Planetary Science Letters*, **398**, 127–140.
- Dyar, M. D., Naney, M. T. & Swanson, S. E. (1987), Effects of quench methods on $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratios – a Mössbauer and wet-chemical study. *American Mineralogist*, **72**, 792–800.
- Gaetani, G. A., O'Leary, J. A., Shimizu, N., Bucholz, C. E. & Newville, M. (2012), Rapid reequilibration of H_2O and oxygen fugacity in ilivine-hosted melt inclusions. *Geology*, **40**, 915–918.
- Helz, R. T. & Thornber, C. R. (1987), Geothermometry of Kilauea Iki kava lake, Hawaii. *Bulletin of Volcanology*, **49**, 651–668.
- Helz, R. T., Cottrell, E., Brounce, M. N. & Kelley, K. A. (2017), Olivine-melt relationships and syneruptive redox variations in the 1959 eruption of Kilauea Volcano as revealed by XANES. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **333–334**, 1–14.
- Hofmann, A. W. (1997) Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism. *Nature*, **385**, 219–229.
- Jugo, P. J., Luth, R. W. & Richards, J. P. (2005), Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 497–503.
- Kelley, K. A. & Cottrell, E. (2009), Water and the oxidation state of subduction zone magmas. *Science*, **325**, 605–607.
- Kelley, K. A. & Cottrell, E. (2012), The influence of magmatic differentiation on the oxidation state of Fe in a basaltic arc magma. *Earth and Planetary Science Letters*, **329–330**, 109–121.
- Kress, V. C. & Carmichael, I. S. E. (1991), The compressibility of silicate liquids containing Fe_2O_3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **108**, 82–92.
- Lee, C., Leeman, W. P., Canil, D. & Li, Z. (2005), Similar V/Sc systematics in MORB and arc basalts: implications for the oxygen fugacities of their mantle source regions. *Journal of Petrology*, **46**, 2313–2336.
- Liu, J., Xia, Q. K., Kuritani, T., Hanski, E. & Yu, H. R. (2017), Mantle hydration and the role of water in the generation of large igneous provinces. *Nature Communications*, **8**, 1824.
- Moore, G., Richter, K. & Carmichael, I. S. E. (1995), The effect of dissolved water on the oxidation state of iron in natural silicate liquids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **120**, 170–170.
- Moussallam, Y., Edmonds, M., Scaillet, B., Peters, N., Gennaro, E., Sides, I. & Oppenheimer, C. (2016), The impact of degassing on the oxidation state of basaltic magmas: A case study of Kilauea volcano. *Earth and Planetary Science Letters*, **450**, 317–325.
- Roeder, P. L., Thornber, C., Poustovetov, A. & Grant, A. (2003), Morphology and composition of spinel in Pu'u O'o lava (1996–1998), Kilauea volcano, Hawaii. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **123**, 245–265.
- Roeder, P. L. & Emslie, R. F. (1970), Olivine-liquid equilibrium. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **29**, 275–289.
- Stolper, E. M., DePaolo, D. J. & Thomas, D. M. (2009), Deep drilling into a mantle plume volcano: The Hawai'i Scientific Drilling Project. *Scientific Drilling*, **7**, 4–14.
- Zhang, H. L., Cottrell, C., Solheid, P. A., Kelley, K. A. & Hirschmann, M. M. (2018), Determination of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ of XANES basaltic glass standards by Mössbauer spectroscopy and its application to the oxidation state of iron in MORB. *Chemical Geology*, **479**, 166–175.
- Zhang, H. L., Hirschmann, M. M., Cottrell, C., Newville, M. & Lanzirotti, A. (2016), Structural environment of iron and accurate determination of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios in andesitic glasses by XANES and Mössbauer spectroscopy. *Chemical Geology*, **428**, 48–58.

Zhang, H. L., Hirschmann, M. M., Cottrell, C. & Withers, A. C. (2017), Effect of pressure on $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio in a mafic magma and consequences for magma ocean redox gradients. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **204**, 83–103.