

スピネルーメルト酸素フガシティ計：  
手法および北西九州東松浦地域の新生代アルカリ玄  
武岩への適用

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学地球科学教室 公開日: 2013-08-28 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	<a href="https://doi.org/10.14945/00007429">https://doi.org/10.14945/00007429</a>

# スピネル-メルト酸素フガシティ計： 手法および北西九州東松浦地域の 新生代アルカリ玄武岩への適用

石橋秀巳<sup>1</sup>

## Spinel-melt oxygen barometry: a method and application to Cenozoic alkali basaltic magmas from the Higashi-Matsuura district, NW Kyushu, Japan

Hidemi ISHIBASHI<sup>1</sup>

**Abstract** A spinel-melt oxybarometer is established by combining the equation of Ariskin and Niko-raev (1996), describing the  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  partitioning between spinel and mafic melt, and that of Sack et al. (1981), relating the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ratio and oxygen fugacity ( $f_{\text{O}_2}$ ) in silicate melt. Published experimental datasets for spinel-melt equilibria under controlled  $f_{\text{O}_2}$  and temperature conditions were compiled, used for evaluating the reliability of the oxybarometer; the oxybarometer represents experimental  $f_{\text{O}_2}$  conditions within  $\pm 1$  log unit ( $1\sigma$ ). The oxybarometer was applied to spinel inclusions crystallized with olivine phenocrysts at liquidus temperatures in Cenozoic alkali basaltic magmas from the Higashi-Matsuura district, NW Kyushu, Japan. The results indicate that the redox states of the alkali basaltic magmas at liquidus temperatures were ca. 0.5 log unit below the quartz-magnetite-fayalite (QMF) buffer. The redox states are consistent with previously published results estimated from lithospheric mantle-derived spinel peridotite xenoliths from NW Kyushu, and are within the range of abyssal peridotites, suggesting that  $f_{\text{O}_2}$  in upper mantle beneath the NW Kyushu back arc region was similar to that of MORB mantle.

**Keywords:** spinel, mafic magma,  $f_{\text{O}_2}$ , oxybarometry, back arc

### はじめに

ケイ酸塩メルト中に溶存する遷移金属元素や硫黄の電荷状態は、酸素フガシティ ( $f_{\text{O}_2}$ ) に強く依存して変化する。遷移金属元素 (特にFe) の電荷状態の変化は、メルトから晶出する苦鉄質鉱物の化学組成や熱力学的安定性に影響を及ぼし、結果としてマグマの分化プロセスの変化を引き起こす (*e.g.*, Berndt et al., 2005; Toplis & Carroll, 1996)。また、メルト中の硫黄の化学種やその溶解度は

電荷状態に強く依存して変化するため、マグマの脱ガスプロセスや火山ガスの化学組成に影響を及ぼす (Jugo *et al.*, 2005)。したがって、マグマの分化・噴火過程について定量的に理解しようとするとき、 $f_{\text{O}_2}$ に関する制約は極めて重要となる。一方で、比較的未分化な苦鉄質マグマの $f_{\text{O}_2}$ は、直接的に物質を得ることの困難なマントル部分溶融領域の酸化還元状態の指標としても注目されている (*e.g.*, Kelly & Cottrell, 2009; Cottrell & Kelley, 2011; Evans *et al.*, 2012; Rowe *et al.*, 2012)。マントルの酸化還元状

<sup>1</sup> 静岡大学大学院理学研究科地球科学教室, 〒422-8529 静岡市駿河区大谷836

<sup>1</sup> Department of Geosciences, Graduate School of Science, Shizuoka University, 836 Ohya, Suruga-ku, Shizuoka, 422-8529 Japan

態は、地下深部における酸化還元流体の移動のてがかりとなるだけでなく (Evans, 2012), 地下深部での炭素物質の状態を制約するため (e.g., Frost & Wood, 1997; Zhang & Duan, 2009), グローバルカーボンサイクルについて理解するうえで基本的な示強変数である。これらの理由から、マグマの  $f_{O_2}$  は、定量的に決定すべき重要なパラメータといえる。

マグマの  $f_{O_2}$  の代表的な定量法として、まずメルトの  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比に基づく方法があげられる。メルトの  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比と  $f_{O_2}$  の関係についてはこれまで非常に多くの実験的検討が行われ、現在ではこの関係を一般に記述できる式が確立されている (e.g., Sack *et al.*, 1980; Kilinc *et al.*, 1983; Kress & Carmichael, 1991)。したがって、メルトの  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比を定量できれば、 $f_{O_2}$  を精度よく制約できる。では、メルトの  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比はどのようにして決定できるのか。これには2種類の方法がある。そのひとつは、ガラスの  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比に基づく方法である。メルトの凍結によってガラスが形成される過程で、 $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比はほとんど変化しないため、ガラスから直接的にメルトの  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比を決定できる。ガラスの  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比は、酸化還元滴定法、メスバウアー法、Fe-K端 XANES 法などによって決定できるが、ミクロンスケールで結晶とガラスが混在している火山岩から選択的にガラスのみを分析する必要性から、近年では特に放射光マイクロ XANES 法を用いた局所分析が主流になっている (e.g., Cottrell *et al.*, 2009)。ガラスの  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比に基づくこの方法は、既存の  $f_{O_2}$  決定法の中でもっとも高い信頼性を誇るが、①未変質のガラスが必要であるため、天然の火山岩では比較的新しいもの・急冷されたものに、その適用が限られる、②放射光施設等の大掛かりな装置が必要で、個々の実験室レベルでの分析が難しいなどの弱点があげられる。

メルトの  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比を定量するもうひとつの方法は、共存鉱物との間での元素分配に基づくものである。共存するメルト-鉱物間での  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  分配係数が既知であれば、鉱物の  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比からメルトのそれを見積もることができる。この方法に必要な情報は、共存するメルトと鉱物の主成分化学組成であり、故に未変質のガラスは必ずしも必要ではない。したがって、ガラスが既に変質している、あるいは完晶質でガラスが含まれない火山岩にも適用できるという利点がある。この手法の例として、斜長石-メルト間の  $Fe^{3+}$  分配に注目したもの (e.g., Lundgaard & Tegner, 2004) や、本研究の主題でもあるスピネル-メルト間の  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  分配に基づくもの (Danyushevsky & Sobolev, 1996) などがあげられる。

上記以外のマグマの  $f_{O_2}$  定量法としては、二相分離した Fe-Ti 酸化物鉱物の化学組成に基づくもの (e.g., Anderson & Lindsley, 1988; Ghiorso & Sack, 1991) や、メルト-鉱物間のバナジウムのみかけ分配係数の  $f_{O_2}$  依存性に基づくもの (e.g., Canil, 1997; Lee *et al.*, 2005) などがある。前者は、既に実験的・熱力学的によく研究されており、その信頼性は非常に高い。しかし、天然の火山岩中に二相分離した Fe-Ti 酸化物鉱物がみられるのはおよそ 900°C 以下の比較的低温の場合に限られ、したがって高温の苦鉄質マグマへの適用は難しい。後者の V のみかけ分配に基

づく方法は 1990 年代後半以降に開発されたもので、近年では実験的な検討も進んできている (Mallmann & O'Neill, 2009, 2013)。しかし、メルトの  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比に基づく  $f_{O_2}$  の見積もりと必ずしも整合的ではなく、この原因として、メルト-鉱物間のバナジウム分配係数に及ぼす主成分元素組成の影響が十分評価されていないことが指摘されている (Cottrell & Kelley, 2011)。これについては、今後のより詳細な実験的検討が待たれる。

本研究では、Danyushevsky & Sobolev (1996) によってはじめて提案された「スピネル-メルト酸素フガシテ計」の改良モデルを提案し、さらに既報のスピネル-メルト平衡実験データを用いてこのモデルの信頼性を定量的に検討した。そして、北西九州東松浦地域に産する新生代アルカリ玄武岩中のスピネルにこのモデルを適用し、この玄武岩マグマの  $f_{O_2}$  条件を推定した。

## スピネル-メルト酸素フガシテ計

### モデル

スピネル-メルト酸素フガシテ計は、スピネル-メルト間の  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  分配関係を記述する式と、メルトの  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比- $f_{O_2}$  関係を記述する式を連立し、スピネルの  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比から共存メルトの  $f_{O_2}$  を見積もる手法である。スピネルは、比較的未分化な苦鉄質マグマからリキダス温度付近で晶出する鉱物であり、その結晶構造中に  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  の両方を主成分元素として取り込む。それ故に、未変質のガラスや二相分離した Fe-Ti 酸化物を含まない完晶質苦鉄質溶岩にも適用できるという利点がある。この方法は、Danyushevsky & Sobolev (1996) によって提案された。彼らは、Maurel & Maurel (1982) によるスピネル-メルト間の  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  分配関係を記述する経験式、

$$\log(X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}})_{\text{spinel}} = 0.343 + 0.764 \log(X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}})_{\text{melt}} \quad (1)$$

と、メルトの  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  比- $f_{O_2}$  関連を記述する式 (Sack *et al.*, 1980; Kilinc *et al.*, 1983; Kress & Carmichael, 1988; Borisov & Shapkin, 1990),

$$\ln(X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}})_{\text{melt}} = a \ln(f_{O_2}) + b/T + c + f(X_i) \quad (2)$$

を連立することで  $f_{O_2}$  を見積もった。ここで、(1)式中の  $(X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}})_j$  は  $j$  相中における  $Fe^{3+}$  と  $Fe^{2+}$  のモル比、(2)式中の  $T$  は絶対温度、 $a$ ,  $b$ ,  $c$  は定数、 $f(X_i)$  はメルトの主成分化学組成の関数である。彼らは当時既に公表されていた 47 セットのスピネル-メルト平衡実験のデータを用いて、この酸素フガシテ計の信頼性を検証している。その結果によると、もっとも実験再現性の良かった、(1)式と Borisov & Shapkin (1990) によってキャリブレーションされた(2)式を組み合わせたモデルでは、スピネルの  $TiO_2$  および  $Cr_2O_3$  の含有量がそれぞれ 2.5wt.% 以下、13wt.% 以上で、メルトの化学組成が玄武岩質~ピクライト質、含水量が 6wt.% 以下の場合において、実験の  $f_{O_2}$  条

件を±0.7log unitの精度で再現できる。しかし、彼らの採用したMaurel & Maurel (1982)による経験式は、その基となる実験データの範囲が狭く、共存メルトの主成分化学組成や温度、 $f_{O_2}$ の影響を評価できていない(Ariskin & Nikolaev, 1996)。Danyushevsky & Sobolev (1996)の公表後、これらの要素の影響を明瞭に定式化したMaurel & Maurel (1982)による経験式の改良モデルがAriskin & Nikolaev (1996)によって提案された。そこで本研究では、Ariskin & Nikolaev (1996)のスピネル-メルト間 $Fe^{3+}$ - $Fe^{2+}$ 分配モデルを利用したスピネル-メルト酸素フガシテ計を新たに提案する。

Ariskin & Nikolaev (1996)のモデルでは、スピネル-メルト間の $Fe^{3+}$ - $Fe^{2+}$ 分配関係は以下のように記述される。

$$\ln(X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}})_{spinel} = A + B \ln(X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}})_{melt} + C \ln[X_{AlO_{1.5}}/(X_{AlO_{1.5}} + X_{NaO_{0.5}} + X_{K_{0.5}})]_{melt} + D/T + E \ln(f_{O_2}) \quad (3)$$

ここで $X_i$ はメルト中の $i$ 成分のモル分率、 $T$ は絶対温度、 $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$ は定数である。彼らは、0.1 MPaの圧力、1,150~1,500°Cの温度、 $10^{-13}$ ~ $10^{-0.7}$  Paの酸素フガシテ、玄武岩質~コマチアイト質~ノーライト質のメルト組成の条件下で行われた112セットの平衡実験データを用いてキャリブレーションを行い、 $A = -30.623$ ,  $B = -3.026$ ,  $C = -3.648$ ,  $D = 58107$ ,  $E = 2.007$ の最適値を得ている。このキャリブレーションを行う際、彼らはSack *et al.* (1980)によるメルトの $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 比- $f_{O_2}$ モデルを使って、実験メルトの $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 比を決定した。

Sack *et al.* (1980)によるメルトの $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 比- $f_{O_2}$ モデルを以下に示す。

$$\ln(X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}})_{melt} = a \ln(f_{O_2}) + b/T + c + \sum(d_i X_i) \quad (4)$$

ここで $a = 0.21813$ ,  $b = 13184.7$ ,  $c = -3.6062$ ,  $d_{SiO_2} = -2.1504$ ,  $d_{Al_2O_3} = -8.3516$ ,  $d_{FeO^*} = -4.4951$ ,  $d_{MgO} = -5.4364$ ,  $d_{CaO} = 0.073113$ ,  $d_{Na_2O} = 3.5415$ ,  $d_{K_2O} = 4.1869$ である。このモデルを酸素フガシテ計として使用した場合の $f_{O_2}$ 見積もり精度は±0.3log unit ( $1\sigma$ )程度で、既存の酸素フガシテ計としてはもっとも高い信頼性を誇る。

(3)式に(4)式を代入して整理すると次式が得られる。

$$\ln(f_{O_2}) = \alpha \ln(X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}})_{spinel} - \beta - \gamma/T - \delta \sum(d_i X_i) - \varepsilon \ln[X_{AlO_{1.5}}/(X_{AlO_{1.5}} + X_{NaO_{0.5}} + X_{K_{0.5}})]_{melt} \quad (5)$$

ただし $\alpha = 1/(aB+E) = 0.74242$ ,  $\beta = \alpha(A+cB) = -14.634$ ,  $\gamma = \alpha(bB+D) = 13520$ ,  $\delta = \alpha B = -2.2466$ ,  $\varepsilon = \alpha C = -2.7084$ である。この式を用いると、スピネルおよびメルトの化学組成と温度から $f_{O_2}$ を見積もることができる。

### 信頼性の定量的検討

ここでは、既報のスピネル-メルト平衡実験データセットを用いて、本研究モデルである(5)式の信頼性を検討する。本研究で用いた1気圧平衡実験のデータセットは、Fisk & Bence (1980)より14セット、Barnes (1986)より40セット、Murck & Campbell (1986)より48セット、Sack *et al.* (1987)より10セット、Tomey *et al.* (1987)より1セット、Roeder & Reynolds (1991)より56セット、Thy (1991)より4セット、Thy *et al.* (1991)より20セット、Forsythe & Fisk (1994)より21セット、Thy (1995)より20セットの計234セットである。今回用いたデータセットの実験条件は、温度で1,111~1,500°C、 $\log(f_{O_2})$ で-12.8~-0.7、スピネル中のウルボスピネル  $[(Fe^{2+}, Mg)_2TiO_4]$ 、スピネル  $[(Fe^{2+}, Mg)Al_2O_4]$ 、クロマイト  $[(Fe^{2+}, Mg)Cr_2O_4]$ 、マグネタイト  $[(Fe^{2+}, Mg)Fe^{3+}_2O_4]$  各成分のモル分率でそれぞれ0~0.48, 0.15~0.74, 0.05~0.76, 0~0.68, メルトの $SiO_2$ および $(Na_2O+K_2O)$ 含有量でそれぞれ43.9~61.5wt.%, 0.17~8.48wt.%の範囲をカバーする。これらのデータセットについてそれぞれ、実験温度・スピネルの $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 比・メルトの主成分化学組成に関するパラメータ( $X_i$ )を(5)式に代入し、 $f_{O_2}$ の値を計算した。そして、得られた $f_{O_2}$ 値と実験の $f_{O_2}$ 値との差( $\Delta f_{O_2}$ )によって(5)式の信頼性を検討した。比較のために、Danyushevsky & Sobolev (1996)によって提案されたモデルのうち最も信頼性の良かった、(1)式とBorisov & Shapkin (1990)によってキャリブレーションされた(2)式の組み合わせ(以下、DS96モデルと称す)についても同様の検討を行った。

Fig. 1に本モデルおよびDS96モデルについての検討の結果を示す。本研究モデルである(5)式を用いて計算した $f_{O_2}$ 計算値は、実験の $f_{O_2}$ 条件の値と比較して系統的に+0.6程度高めめの値を示す傾向がみられた。この系統誤差は、(5)式の $\beta$ の値として新たに-16.00を採用することで補正することができ、この補正を加えた場合には、系統誤差を伴わずに234セットの平衡実験の $f_{O_2}$ 条件を $1\sigma = 0.94$ の精度で再現した(Fig. 1a)。一方、DS96モデルは $\log(f_{O_2}) > 8$ の領域では比較的良く実験の $f_{O_2}$ 条件を再現できているものの(系統誤差-0.350,  $1\sigma = 1.37$ )、より還元的な領域では系統誤差-0.4,  $1\sigma = 2.14$ と、その再現性が著しく悪化する(Fig. 1b)。これは、DS96モデルで採用したMaurel & Maurel (1982)のスピネル-メルト間の $Fe^{3+}$ - $Fe^{2+}$ 分配モデル(1式)の基となる実験が比較的酸化的条件下でのものに偏っており、 $\log(f_{O_2}) < 8$ は外挿領域となっているためである。したがって、本研究で提案するモデルである(5)式は、先行研究のモデルと比較して、適用可能な $f_{O_2}$ 範囲は大幅に広がり、その信頼性も各段に向上していると言えよう。



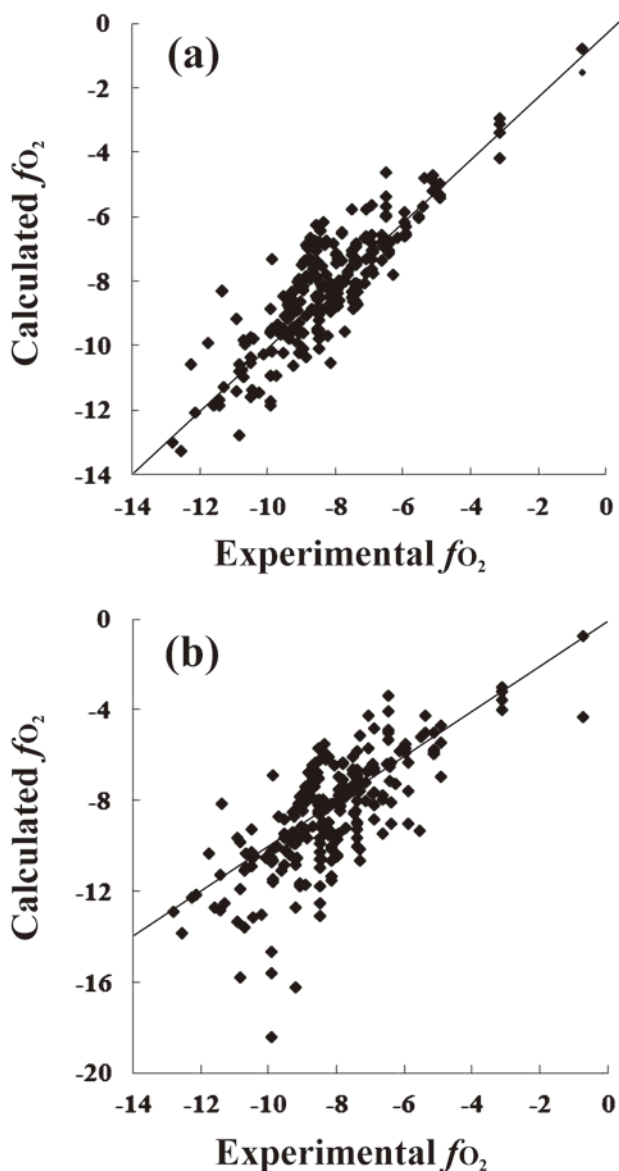


Fig. 1  $f_{O_2}$  values calculated are plotted against the experimental conditions; (a) this study (eq. 5), (b) the model of Danyushevsky & Sobolev (1996).

## 北西九州東松浦地域の新生代アルカリ玄武岩への適用

### 地質概略およびサンプルの岩石記載

ここでは、北西九州東松浦地域に産する新生代アルカリ玄武岩に本研究で提案したスピネル-メルト酸素 fugacity 計を適用して、そのリキダス温度付近での  $f_{O_2}$  を見積もる。

西南日本弧の背弧領域に相当する北西九州では、およそ 43-10Ma にかけての堆積盆の形成に続いて、10~1Ma にかけてソレライト質~アルカリ玄武岩質の溶岩が噴出した (Yanagi & Maeda, 1998). 北西九州は海溝からおよそ 400 km 程度離れており (Fig. 2), 九州地下へのフィリピン海プレートの沈み込み角度が急であるために、こ

の地域の直下には沈み込んだスラブは到達していないこと (Zhao & Asamori, 2000; Sadeghi *et al.*, 2000; Wang & Zhao, 2006), 溶岩の地球化学的特徴が海洋島玄武岩 (OIB) のそれに類似することなどの理由から、この地域の玄武岩質マグマはマントルブリュームの活動に関係するものと考えられている (e.g., Nakamura *et al.*, 1990; Sakuyama *et al.*, 2009).

本研究地域である東松浦地域でも、およそ 6.2 km<sup>2</sup> の玄武岩質溶岩が、中部~上部中新統の佐世保層群に属する堆積岩および白亜系花崗岩類からなる基盤岩を覆っている (Kurasawa, 1967). この玄武岩質溶岩は、厚さが 10~30 m の九つのフローユニット (B1~B9) に分類されているが (Fig. 2: Kobayashi *et al.*, 1955, 1956), いずれのフローユニットも  $3.00 \pm 0.03$  Ma の K-Ar 年代を示すことから、比較的短い期間に噴出したと考えられている (Nakamura *et al.*, 1986). 金田 (2001MS) では、B1 から B7 までの各フローユニットについてそれぞれ 4~16 箇所 で溶岩を採取し、その全岩主成分化学組成分析を行った。その結果、いずれのユニットについても組成バリエーションが見られること、各ユニット中でもっとも未分化な試料の FeO\*/MgO 比がいずれも 1~1.2 の値を示すことなどを見出した。

本研究では、金田 (2001MS) の試料のうち、B1, B3, B5 ユニット中でそれぞれもっとも未分化な試料 (#00112812, #00120512, #00120505) を対象とする。これらはいずれも斑晶鉱物としてオリビンのみを含み、その結晶量は 5~10 vol.% 程度である。石基は完晶質で、斜長石、オリビン、単斜輝石と磁鉄鉱によって主に構成され、未変質のガラスは確認できなかった。Table 1 に、金田 (2001MS) によって分析された、これらの試料の全岩化学組成を示す。分析は、九州大学理学部地球科学科の XRF (RIGAKUGF-3036P) を用い、中田 (1985) による測定方法に準じて行われた。これらの試料は SiO<sub>2</sub> 含有量がおよそ 47~49 wt.%, (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) 含有量が 3.6~3.9 wt.% で、アルカリオリビン玄武岩に分類される。MgO 含有量は、#00112812, #00120512, #00120505 でそれぞれ 9.91 wt.%, 8.45 wt.%, 9.51 wt.% であり、Sugawara (2000) のオリビン飽和メルト MgO 温度計を適用して計算した 1 気圧・無水条件でのリキダス温度はそれぞれ 1247°C, 1225°C, 1236°C である (Table 1).

### 鉱物化学組成

今回、この三つの溶岩試料中に含まれるオリビン斑晶に捕獲されているスピネル包有物 (Fig. 3) と、これを囲むホストオリビンの主成分化学組成を EPMA によって分析した。分析は、神戸大学ベンチャービジネストラボラトリーの EPMA (JEOL JXA8900) を用い、加速電圧 15 kV, 試料電流 12 nA の条件で行った。スピネル包有物のサイズは大抵の場合には 10  $\mu$  m 以下であるので、中心の一点のみを分析した。一方、スピネル包有物を囲むオリビンの化学組成には、スピネルから 5  $\mu$  m 程度離れた 4 か所の分析値の平均を採用した。

Fig. 4 にスピネル包有物を囲むホストオリビンの化学組成を示す。オリビンの Mg# [=Mg/(Fe+Mg) 比] は、

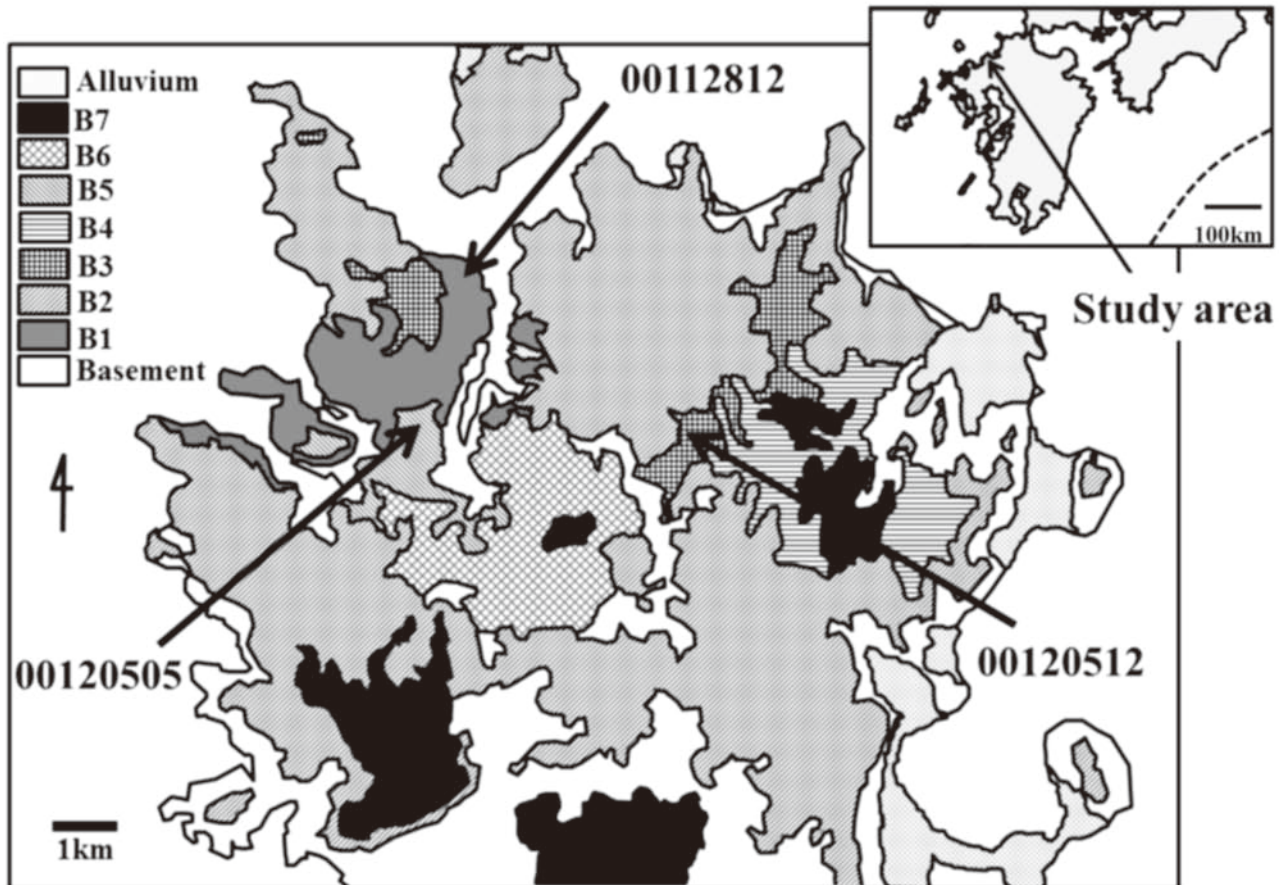


Fig. 2 The geological map of the study area after Kobayashi *et al.* (1955, 1956). The sampling sites of the studied lavas are shown. The broken line in the inset indicates the Nankai Trough.

Table 1 Whole rock major element compositions of the three lava samples.

Sample #	00112812	00120512	00120505
Flow unit	B1	B3	B5
SiO <sub>2</sub> (wt.%)	47.56	47.40	49.14
TiO <sub>2</sub>	1.51	1.90	1.66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.31	16.16	15.50
FeO*	10.31	11.11	10.60
MnO	0.18	0.19	0.20
MgO	9.91	8.45	9.51
CaO	9.49	8.28	9.24
Na <sub>2</sub> O	2.45	2.33	2.71
K <sub>2</sub> O	1.20	1.59	1.23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.31	0.49	0.36
Total	98.23	97.9	99.45
Ni (ppm)	190	199	170
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	3.65	3.92	3.94
FeO*/MgO	1.04	1.31	1.10
Liquidus T(K)	1520	1498	1509

FeO\* = FeO + 0.9 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

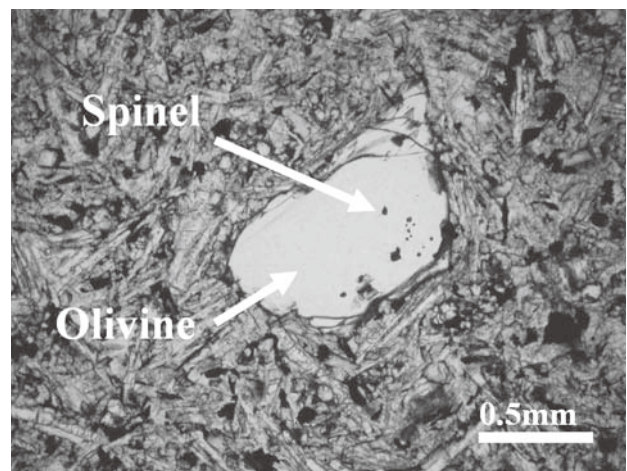


Fig. 3 Microphotograph of spinel inclusions in an olivine phenocryst.

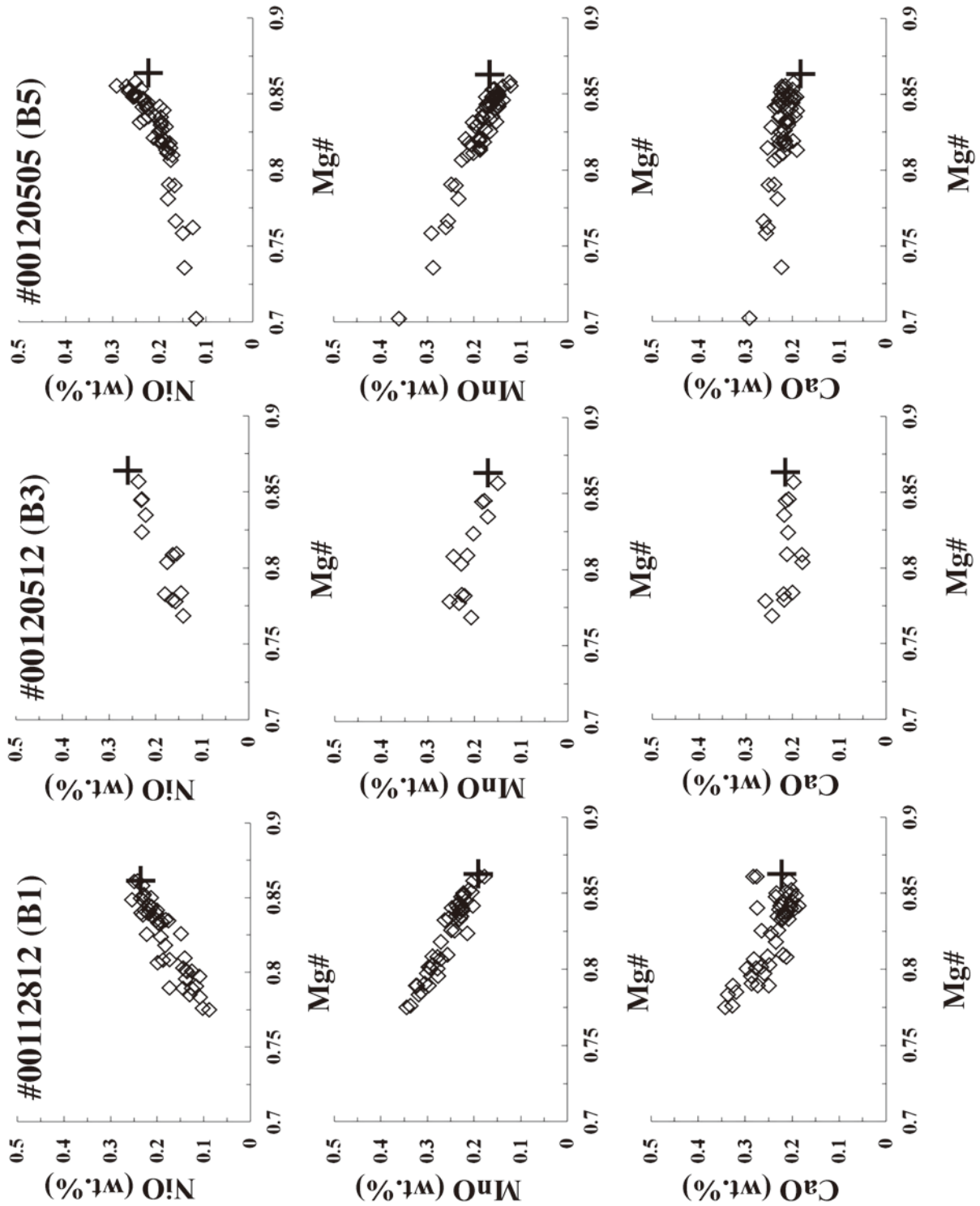


Fig. 4 Major element compositions of host olivine in contact with spinel inclusions. The crosses indicate the composition of liquidus olivine.

#00112812と#00120512では約0.86～0.77，#00120505では約0.86～0.70の範囲で変動する。いずれの試料中でもMg#の減少に伴い，NiO含有量は約0.26wt.%から0.1wt.%まで減少，MnOとCaOの含有量はどちらも約0.2wt.%から0.35wt.%の範囲で増加する。オリビン-メルト間の元素分配係数を用いると，各試料の全岩主成分

元素組成から，リキダスではじめて晶出するオリビン（リキダスオリビン）の化学組成を推定できる。高橋（1986）およびLibourel（1999）によるオリビン-メルト間の元素分配係数を用いて計算したリキダスオリビンの化学組成もFig. 4に示す（Fig. 4中の+）。スピネル包有物を囲むホストオリビンのうち最もMg#の高いものの化学組成



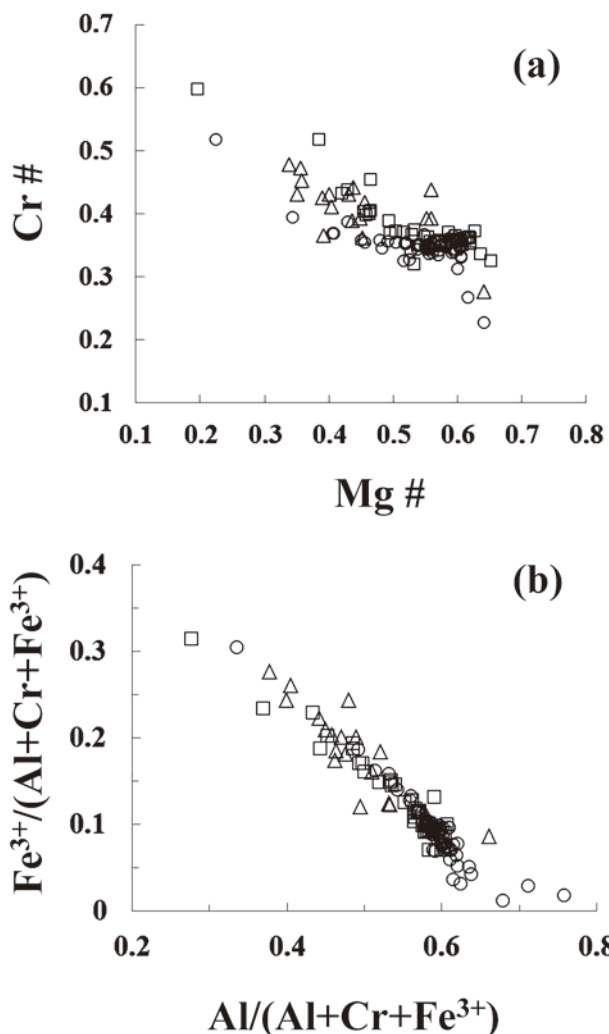


Fig. 5 The relations between Mg# [=Mg/(Fe<sup>2+</sup>+Mg)] and Cr# [=Cr/(Al+Cr)], (a), and between Al/(Al+Cr+Fe<sup>3+</sup>) and Fe<sup>3+</sup>/(Al+Cr+Fe<sup>3+</sup>), (b), of spinel. Open squares, triangles, and circles are of #00112812, #00120512 and #00120505, respectively.

が、リキダスオリビンのそれとほぼ一致することがわかる。このことは、これらのホストオリビンが、リキダス温度ではじめて晶出したものであることを示唆している。Mg#の減少に伴うNiOの減少とMnO, CaOの増加は、結晶分別によるマグマの分化の際に一般にみられる傾向であるが、その詳細については本論文の主題ではないので、これ以上触れない。

次にスピネル包有物の化学組成をFig. 5に示す。スピネル包有物は、フローユニットによらずほぼ同じ組成範囲を示す。Mg#およびCr# [=Al/(Al+Cr)比]はそれぞれ0.2~0.65, 0.2~0.53の範囲を示し、Mg#の減少に伴ってCr#がゆるやかに増加する傾向を示す (Fig. 5a)。また、Mg#の減少に伴ってAlが減少し、Fe<sup>3+</sup>が増加する傾向がみられる。Al/(Al+Cr+Fe<sup>3+</sup>)比とFe<sup>3+</sup>/(Al+Cr+Fe<sup>3+</sup>)比との間には、傾きがほぼ-1の直線的な関係がみられる (Fig. 5b)。これは、狭義のスピネル [MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] 成

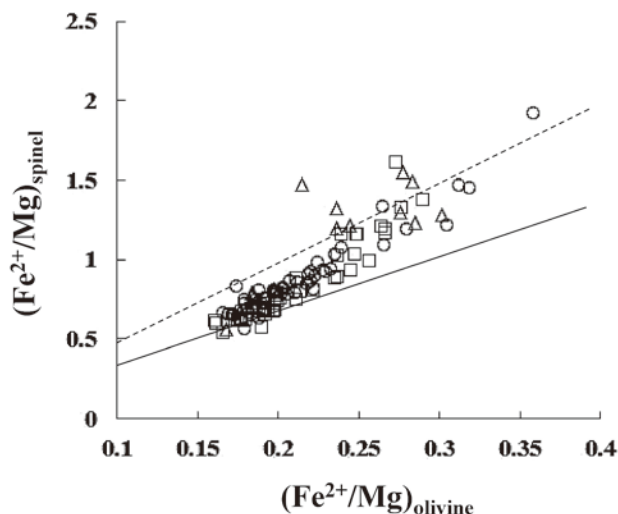


Fig. 6 Fe<sup>2+</sup>/Mg ratios of spinels are plotted against those of neighboring olivines. Symbols are the same as in figure 5. Solid and broken lines indicate the relations of  $D$  [= (Fe<sup>2+</sup>/Mg)<sub>spinel</sub>/(Fe<sup>2+</sup>/Mg)<sub>olivine</sub> ratio] = 0.33 and 0.5, respectively.

分が磁鉄鉱 [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>] 成分に置換していることを意味している。Mg#の減少に伴う磁鉄鉱成分の増加は、結晶作用によるマグマの分化の際に一般にみられるものである。Fig. 6は、スピネル包有物とホストオリビンとの間のFe<sup>2+</sup>/Mg比の関係を示したものである。フローユニットによらず、スピネルおよびオリビンのFe<sup>2+</sup>/Mg比はそれぞれ0.5~2, 0.16~0.36の範囲を示し、両者の間には明瞭な正の相関がみられる。このような関係は、分化しつつある同じメルトからのスピネルとオリビンの同時晶出でも形成されうが、スピネル捕獲後におけるオリビン-スピネル間でのFe-Mg再分配の効果も無視できない。

#### スピネル-メルト酸素フガシティ計の適用

東松浦地域の玄武岩は完晶質であり、未変質のガラスは含まれないために、直接的にガラス(メルト)-スピネル間の共存関係を決定することはできない。そこで、溶岩の全岩化学組成をメルトの化学組成とみなせるリキダス温度でのスピネル-メルト共存関係を考える。先に述べたように、スピネル包有物を取り囲むホストオリビンには、リキダスオリビンと考えられるものが含まれている。リキダスオリビンに取り囲まれたスピネルは、リキダスオリビン晶出と同時にしくはそれ以前に結晶化したものである。もし、リキダスオリビン晶出以前にスピネルが存在したとしても、高温で拡散係数が大きいうえに、結晶も細粒であるために、容易にメルトと反応して平衡関係を維持していたであろう。したがって、このようなスピネルは、リキダス温度でメルトと平衡共存できるリキダススピネルとみなせる。これらは晶出と同時にオリビンに捕獲されることでメルトから隔離され、その後のマグマの分化の影響を受けるのを免れたため、リキダス温度での化学組成をよく維持していると期待できる。そ



**Table 2** Major element compositions of liquidus spinels used for the spinel-melt oxybarometry.

Sample #	00112812		00120512		00120505	
Flow unit	B1		B3		B5	
N	5	Corrected	2	Corrected	5	Corrected
TiO <sub>2</sub> (wt.%)	1.02	-	1.47	-	0.83	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.72	-	26.94	-	35.48	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.97	-	28.47	-	27.94	-
FeO*	21.99	-	26.42	-	19.78	-
MgO	14.24	-	12.37	-	14.00	-
Total	96.94	-	95.7	-	98.03	-
Ti (per 4 oxygens)	0.023	0.023	0.018	0.018	0.03	0.03
Al	1.154	1.154	1.231	1.231	0.993	0.993
Cr	0.638	0.638	0.650	0.650	0.704	0.704
Fe <sup>3+</sup>	0.162	0.162	0.082	0.082	0.233	0.233
Fe <sup>2+</sup>	0.388	0.297	0.404	0.282	0.458	0.386
Mg	0.635	0.726	0.614	0.736	0.577	0.648
O	4.000	4.000	4.000	4.000	4	4
Mg#	0.621	0.710	0.603	0.627	0.558	0.627
Cr#	0.327	0.327	0.331	0.331	0.365	0.365
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	0.418	0.547	0.204	0.212	0.510	0.604
Estimated log fO <sub>2</sub>	-8.66	-8.11	-8.63	-8.28	-10.25	-9.51
Δ QMF	-0.73	-0.18	-0.45	-0.10	-2.19	-1.45

ここで以下では、リキダススピネルと溶岩の全岩化学組成から、(5)式を用いて $f_{O_2}$ を見積もる。

三つの試料についてそれぞれ、リキダスオリビンに囲まれたスピネルの平均化学組成をTable 2に示す。スピネルを構成する元素のうち、オリビン中にほとんど含まれないAl, Cr, Fe<sup>3+</sup>やTiについては、オリビン中をほとんど拡散しないと考えられるので、リキダスで晶出したときの化学組成を保持しているとみなすことができる。一方でFe<sup>2+</sup>とMgについては、ホストオリビンと容易に交換できるため、スピネルの化学組成は捕獲後に変化している恐れがあり、リキダスでの共存関係を議論するうえでこの影響を補正する必要がある。スピネルとオリビンの間のFe<sup>2+</sup>-Mg分配は、温度、スピネルのCr#およびFe<sup>3+</sup>/(Al+Cr+Fe<sup>3+</sup>)比の関数として定式化されている(Fabrie, 1979)。スピネルに比べてオリビンの粒径は十分大きいので、スピネル-オリビン間のFe<sup>2+</sup>-Mg交換反応によってオリビンのMg#はほとんど変化しないとみなせる。したがって、Fabrie (1979)の式を使うことで、スピネルのCr#およびFe<sup>3+</sup>/(Al+Cr+Fe<sup>3+</sup>)比、オリビンのMg#とリキダス温度から、リキダススピネルのMg#を計算可能である。この補正を加えたリキダススピネルの化学組成もTable 2に示した(“Corrected”と標記したもの)。補正後のスピネルは、補正前に比べてFe<sup>2+</sup>/Mg比がやや減少するが、これはオリビン-スピネル間のFe-Mg分配係数D [= (Fe<sup>2+</sup>/Mg)<sub>spinel</sub>/(Fe<sup>2+</sup>/Mg)<sub>olivine</sub>比]が高温になるほど小さくなるためである。

三つの試料について、補正前および補正後のスピネルの化学組成を用いて計算した $f_{O_2}$ の値を、Δ QMF値 (= log( $f_{O_2}$ ) - log( $f_{O_2}$ )<sub>QMF</sub>; ただし ( $f_{O_2}$ )<sub>QMF</sub>は、実験と同温度における石英-磁鉄鉱-ファイヤライト (QMF) 酸

素バッファでの酸素フガシィの値)と合わせてTable 2に示す。補正後のスピネルから求めた $f_{O_2}$ の値は、補正前のもものに比べて0.35~0.74 log unit程度酸化的であった。これは、リキダス温度以下でのスピネル-オリビン間のFe-Mg再分配の効果によるもので、 $f_{O_2}$ を正しく見積もるためにはこの補正が必要であることを明示している。そこで以後、補正後のリキダススピネルから求めたΔ QMF値を用いて議論する。#00112812, #00120512および#00120505について見積もられたΔ QMF値はそれぞれ-0.18, -0.10, -1.45であり、3点の平均値は-0.58である。(5)式による $f_{O_2}$ 見積もりの1σは0.94であることから、三つの試料が示すΔ QMF値は1σの精度で平均値と一致する。したがって、東松浦地域のアルカリ玄武岩マグマのリキダス温度におけるΔ QMF値は、フローユニットによらず、-0.58 ± 0.94であったと結論できる。

以上の $f_{O_2}$ の見積もりでは、メルトの含水量の影響について議論していない。しかし、スピネル-メルト酸素フガシィ計による $f_{O_2}$ の見積もりでは、メルトの含水量の影響はほぼ無視できると考えられる。その理由は、メルトの(Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>)- $f_{O_2}$ の関係と、メルト-スピネル間のFe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>分配関係の両方ともメルトの含水量にほとんど依存しないと考えられるためである。前者については近年、実験的検討が行われ、メルト含水量の影響がほぼ無視できることが実証された(Moretti & Papale, 2004; Bocharnikov *et al.*, 2005)。後者については未だ実験的には実証されてはいないものの、以下の理由から妥当であると考えられる。スピネル-メルト間のFe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>分配のメルトの含水量に対する依存性は、メルト中の磁鉄鉱成分の化学ポテンシャルのメルトの含水量に対する依存性を反映したものである。しかし、Ghiorso & Sack (1995)

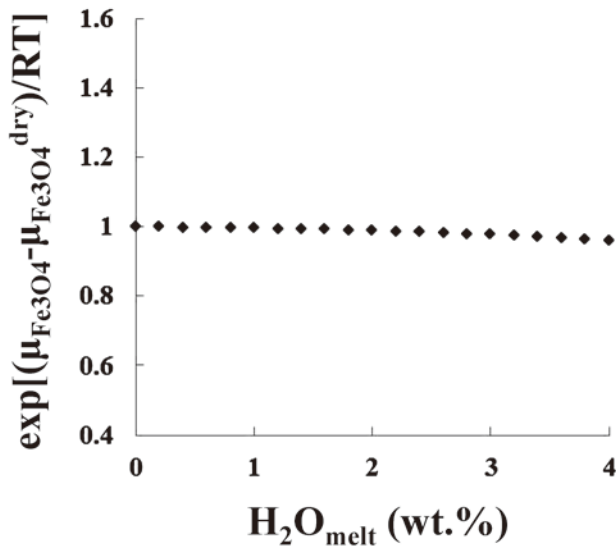


Fig. 7 The difference between the chemical potential of magnetite component in silicate melt with arbitrary  $H_2O$  content ( $\mu_{Fe_3O_4}^{dry}$ ) and that under dry condition ( $\mu_{Fe_3O_4}$ ). Note that the parameter  $\exp[(\mu_{Fe_3O_4} - \mu_{Fe_3O_4}^{dry})/RT]$  is the same dimension as partition coefficient.

のメルトの熱力学モデルを用いてメルト中の磁鉄鉱成分の化学ポテンシャルを計算してみると、メルトの含水量に対してほとんど変化しなかった (Fig. 7)。このことは、スピネル-メルト間の  $Fe^{3+}$ - $Fe^{2+}$  分配係数がメルト含水量にほとんど依存しないことを示唆している。この結果は、磁鉄鉱のリキダス温度がメルト含水量にほとんど依存しないこと (Sission & Grove, 1993) と調和的である。したがって、本研究で対象とした溶岩のリキダス温度での含水量は未確定のままであるが、 $f_{O_2}$  の値を見積もるうえで問題はならない。

本研究で分析した溶岩試料は、マントルペリドタイトと平衡共存できる初生メルトと比べるとややオリビン成分に乏しい。しかし、15wt.% 程度までのオリビンの分別が  $\Delta QMF$  値に及ぼす影響は 0.3 以下と小さく、今回見積もった  $\Delta QMF$  を初生メルトの値とみなしても問題はないと考えられる。Arai *et al.* (2001) は、スピネル-オリビン-斜方輝石酸素フガシティ計 (Ballhaus *et al.*, 1991) を用いて、北西九州の福岡県黒瀬に産するアルカリ玄武岩中のスピネルペリドタイト捕獲岩の  $\Delta QMF$  値を見積もったところ、およそ  $-1 \sim -0.2$  の範囲の値を得た。この値は、本研究で東松浦地域の新生代玄武岩について得られた  $\Delta QMF$  値とほぼ一致する。このことは、北西九州地下のリソスフェアマントルと、玄武岩マグマの起源であるアセノスフェアマントルで酸化還元状態に大きな差がないことを示している。また、この  $\Delta QMF$  値は、典型的な島弧マントルの  $\Delta QMF$  値 ( $> 0.5$ ; 例えば Parkinson & Arculus, 1999) と比べてやや還元的であり、むしろ MORB マントルの酸化還元状態 ( $-2.5 < \Delta QMF < 0.5$ ; Ballhaus, 1993) の範囲に一致する。このことは、北西九州地下の

マントルが、海溝から沈み込む物質に由来する流体の影響をほとんど受けていないことを示唆する。これは、同地域のリソスフェアに由来するペリドタイトゼノリスが比較的低温であるにもかかわらずに含水鉱物を含まないことや (e.g., Arai *et al.*, 2001), 新生代玄武岩質溶岩が OIB に類似する化学的特徴を示す事実とも整合的である。

## まとめ

本研究では、共存するスピネルとメルトの化学組成からマグマの  $f_{O_2}$  を見積もることのできるスピネル-メルト酸素フガシティ計の新モデルを提案した。この手法による  $f_{O_2}$  見積もり精度は  $\pm 0.94$  ( $1\sigma$ ) で、メルト含水量の影響はほぼ無視できると考えられる。この手法は、未変質のガラスの残留していない、完晶質苦鉄質溶岩にも適用できる利点があり、今後、ガラスを含まない多くの古い溶岩へ適用することで、その  $f_{O_2}$  条件の解明が期待できる。

今回、この手法を北西九州東松浦地域に産する新生代玄武岩に適用し、そのリキダス温度における  $f_{O_2}$  を見積もった。その結果、 $\Delta QMF$  値として  $-0.58 \pm 0.94$  の値を得た。この値は、先行研究によって北西九州のリソスフェアマントルについて見積もられたものと一致し、同地域のリソスフェアとアセノスフェアでは  $f_{O_2}$  条件の大きな差がないことを示唆する。また、この値は沈み込み帯に由来する流体の影響を受けていない海洋マントルの値と類似することから、同地域地下のマントルへの流体の影響は最小であると考えられる。

## 謝辞

本研究で用いた岩石試料は、金田篤志氏 (元九州大学理学部地球科学科) に提供していただきました。また、EPMA の使用に当たっては神戸大学の佐藤博明名誉教授に便宜を図っていただきました。静岡大学大学院理学研究科地球科学専攻の和田秀樹教授と道林克禎教授には、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。ここに厚くお礼申し上げます。

## 引用文献

- Anderson D. J. & Lindsley D. H. (1988), Internally consistent solution models for Fe-Mg-Mn-Ti oxides: Fe-Ti oxides. *American Mineralogist*, **73**, 714–726.
- Arai S., Abe N., Hirai H. & Shimizu Y. (2001), Geological, petrographical and petrological characteristics of ultramafic xenoliths in Kurose and Takashima, northern Kyushu, southwestern Japan. *The Science reports of the Kanazawa University*, **46**, 9–38.
- Ariskin A. A. & Nikolaev G. S. (1996), An empirical model for the calculation of spinel-melt equilibria in mafic igneous systems at atmospheric pressure: 1. Chromian spinels. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **123**, 282–292.

- Ballhaus C., Berry R. F. & Green D. H. (1991), High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **107**, 27–40.
- Ballhaus C. (1993), Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **114**, 331–348.
- Barnes S. J. (1986), The distribution of chromium among orthopyroxene, spinel and silicate liquid at atmospheric pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 1889–1909.
- Berndt J., Koepke J. & Holtz F. (2005), An experimental investigation of the influence of water and oxygen fugacity on differentiation of MORB at 200MPa. *Journal of Petrology*, **46**, 135–167.
- Bocharnikov 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 ferro-basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 5071–5085.
- Borisov A. A. & Shapkin A. I. (1990), A new empirical equation relating  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  in magmas to their composition, oxygen fugacity, and temperature. *Geochemistry International*, **27**, 111–116.
- Canil D. (1997), Vanadium partitioning and the oxidation state of Archean komatiite magmas. *NATURE*, **389**, 842–845.
- Cottrell E., Kelley K. A., Lanzirrotti A. & Fischer R. (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.
- Danyushevsky L. V. & Sobolev A. V. (1996), Ferric-ferrous ratio and oxygen fugacity calculations for primitive mantle-derived melts: calibration of an empirical technique. *Mineralogy and Petrology*, **57**, 229–241.
- Evans K. A. (2012), The redox budget of subduction zones. *Earth-Science Reviews*, **113**, 11–32.
- Evans K. A., Elburg M. A. & Kamenetsky V. S. (2012), Oxidation state of subarc mantle. *Geology*, **40**, 783–786.
- Fabries J. (1979), Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **69**, 329–336.
- Fisk M. R. & Bence A. E. (1980), Experimental crystallization of chrome spinel in FAMOUS basalt 527-1-1. *Earth and Planetary Science Letters*, **48**, 111–123.
- Forsythe L. M. & Fisk M. R. (1994), Comparison of experimentally crystallized and natural spinels from Leg 135. In: Hawkins J., Parson L., Allan J. (eds) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **135**, Ocean Drilling Program, College Station, Texas, 585–594.
- Frost D. J. & Wood B. J. (1997), Experimental measurements of the fugacity of  $CO_2$  and graphite/diamond stability from 35 to 77 kbar at 925 to 1650 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 1565–1574.
- Ghiorso M. S. & Sack R. O. (1991), Fe-Ti oxide geothermometry: thermodynamic formulation and the estimation of intensive variables in silicic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **108**, 485–510.
- Ghiorso M. S. & Sack R. O. (1995), Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **119**, 197–212.
- Jugo P. J., Kuth 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.
- 金田篤志 (2001MS), 東松浦玄武岩類の組成変化. 九州大学理学部地球惑星科学科卒業論文.
- Kelley K. A. & Cottrell E. (2009), Water and the oxidation state of subduction zone magmas. *SCIENCE*, **325**, 605–607.
- Kilinc A., Carmichael I. S. E., Rivers M. L. & Sack R. O. (1983), The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **83**, 136–140.
- 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.
- Kobayashi I., Imai I. & Matsui K. (1955), *Explanatory Text of the Geological Map of Japan, Yobuko Sheet, Scale 1:50,000*. Geological Survey of Japan, Kawasaki, 28p.
- Kobayashi I., Imai I. & Matsui K. (1956), *Explanatory Text of the Geological Map of Japan, Karatsu Sheet, Scale 1:50,000*. Geological Survey of Japan, Kawasaki, 66p.
- Kurasawa H. (1967), Petrology of the Kita-Matsuura basalt in northwest Kyushu, southwest Japan. *Report of Geological Survey of Japan*, **217**, 1–108.
- Lee C.T. A., Leeman W. P., Canil D. & Li Z. X. (2005), Similar V/Sc systematics in MORB and arc basalts: Implications for the oxygen fugacity of their mantle source regions. *Journal of Petrology*, **46**, 2313–2336.
- Libourel G. (1999), Systematics of calcium partitioning between olivine and silicate melt: implications for



- melt structure and calcium content of magmatic olivines. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **136**, 63–80.
- Maurel C. & Maurel P. (1982), Etude experimentale de l'équilibre  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  dans les spinelles chromifères et les liquids silicates basiques coexistants à 1 atm. *Les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, **285**, 209–215.
- Lundgaard K. L. & Tegner C. (2004), Partitioning of ferric and ferrous iron between plagioclase and silicate melt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **147**, 470–483.
- Mallmann G. & O'Neill, H. St. C. (2009), The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). *Journal of Petrology*, **50**, 1765–1794.
- Mallmann G. & O'Neill, H. St. C. (2013), Calibration of an empirical thermometer and oxybarometer based on the partitioning of Sc, Y and V between olivine and silicate melt. *Journal of Petrology*, in press.
- Moretti R. & Papale P. (2004), On the oxidation state and volatile behavior in multicomponent gas-melt equilibria. *Chemical Geology*, **213**, 265–280.
- Murck B. & Campbell I. H. (1986), The effects of temperature, oxygen fugacity and melt composition on the behavior of chromium in basic and ultrabasic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 1871–1887.
- 中田節也 (1986), 蛍光X線によるケイ酸塩岩石の主成分分析. 九州大学理学部研究報告 (地質学), **14**, 103–115.
- Nakamura E., McDougall I., Campbell H. (1986), K-Ar ages of basalts from Higashi-Matsuura district, northwestern Kyushu, Japan and regional geochronology of the Cenozoic alkaline volcanic rocks in eastern Asia. *Geochemical Journal*, **20**, 91–99.
- Nakamura E., McCulloch M. T. & Campbell I. H. (1990), Chemical geodynamics in the back-arc region of Japan based on the trace element and Sr-Nd isotopic compositions. *Tectonophysics*, **174**, 207–233.
- Parkinson I. J. & Arculus R. J. (1999), The redox state of subduction zones: insight from arc-peridotites. *Chemical Geology*, **160**, 409–423.
- Roeder P. L. & Reynolds I. (1991), Crystallization of chromite and chromium solubility in basaltic melts. *Journal of Petrology*, **32**, 909–934.
- Rowe M. C., Kent A. J. R. & Nielsen R. L. (2009), Subduction influence on oxygen fugacity and trace and volatile elements in basalts across the Cascade volcanic arc. *Journal of Petrology*, **50**, 61–91.
- Sack R. O., Carmichael I. S. E. & Rivers M. L. & Ghiorso M. S. (1980), Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **75**, 369–376.
- Sack R. O., Walker D. & Carmichael I. S. E. (1987), Experimental petrology of alkali lavas: constraints on cotectics of multiple saturation in natural basic liquids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **96**, 1–23.
- Sadeghi H., Suzuki S. & Takenaka H. (2000), Tomographic low-velocity anomalies in the uppermost mantle around the northeastern edge of Okinawa trough, the backarc of Kyushu. *Geophysical Research Letters*, **27**, 277–280.
- Sakuyama T. (2009), Progressive melt extraction from upwelling mantle constrained by the Kita-Matsuura basalts in NW Kyushu, SW Japan. *Journal of Petrology*, **50**, 725–779.
- Sisson T. W. & Grove T. L. (1993), Experimental investigations of the role of  $\text{H}_2\text{O}$  in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **113**, 143–166.
- Sugawara T. (2000), Empirical relationships between temperature, pressure, and MgO content in olivine and pyroxene saturated liquid. *Journal of Geophysical Research*, **105**, 8457–8472.
- 高橋栄一 (1986), 玄武岩マグマの起源—高温高压実験の結果を踏まえて—. 火山第2集, **30**, S17–S40.
- Thy P. (1991), High and low pressure phase equilibria of a mildly alkali lava from the 1965 Surtsey eruption: Implications for the evolution of mildly alkali and transitional basalts in the south-eastern propagating rift zone of Iceland. *Lithos*, **26**, 253–269.
- Thy P., Lofgren G. E. & Imsland P. (1991), Melting relations and the evolution of the Jan Mayen magma system. *Journal of Petrology*, **26**, 303–332.
- Thy P. (1995), Low-pressure experimental constraints on the evolution of komatiites. *Journal of Petrology*, **36**, 1529–1548.
- Tomey D. R., Grove T. L. & Bryan W. B. (1987), Experimental petrology of normal MORB near the Kane fracture zone: 22°–25°N, mid-Atlantic ridge. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **101**, 261–273.
- Toplis M. J. & Carroll M. R. (1996), Differentiation of ferro-basaltic magmas under conditions open and closed to oxygen: Implications for the Skaergaard intrusion and other natural systems. *Journal of Petrology*, **37**, 837–858.
- Wang Z. & Zhao D. (2006), Vp and Vs tomography of Kyushu, Japan: New insight into arc magmatism and forearc seismotectonics. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **157**, 269–285.
- Yanagi T. & Maeda S. (1998), Magma evolution observed in the Matsuura basalts in northwest Kyushu, Japan: an example of high-pressure open system fractional crystallization in a refilled magma chamber near the crust-mantle boundary. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **107**, 203–219.
- Zhang C. & Duan, Z. (2009), A model for C-O-H fluid in

the Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 2089–2102.

Zhao D. & Asamori K. (2000), Seismic structure and

magmatism of the young Kyushu subduction zone. *Geophysical Research Letters*, **27**, 2057–2060.