

カンラン石-メルトおよび斜長石-メルト間の元素分配に関する研究の現状と課題

菅原 透*

Review on Element Partitioning for Olivine-Liquid and Plagioclase-Liquid

Toru SUGAWARA*

Published experimental data on element partitioning between olivine-liquid and between plagioclase-liquid are compiled, and the thermodynamics of the element partitionings is discussed. Published thermodynamic and empirical models for the element partitioning between olivine-liquid and between plagioclase-liquid are reviewed. The parameter values obtained in the previous models are re-examined based on the experimental data compiled in this study, and the accuracies are compared in terms of the compositions of olivine and plagioclase and also the predicted equilibrium temperature. The results of comparison suggest that errors are the smallest in the models of Gee and Sack (1988) and Carmichael and Ghiorso (1990) for prediction of MgO content of olivine, Beattie (1993) model for prediction of olivine liquidus temperature, Ghiorso and Sack (1995) and Grove *et al.* (1992) models for prediction of CaO content of plagioclase, and Kinzler and Grove (1992) model for prediction of plagioclase liquidus temperature, respectively.

For prediction of olivine and plagioclase compositions and liquidus temperature of plagioclase, Ghiorso and Sack (1995) model gives the most reliable results among the models of Nielsen and Dungan (1983), Ariskin *et al.* (1993) and Ghiorso and Sack (1995). It suggests that the liquid line of descent calculated by MELTS is the most accurate among the three different computer programs to simulate magma differentiation processes, EQUIL, COMAGMAT and MELTS.

1. はじめに

マグマの起源と冷却史を明らかにする上で、地球深部での物質の融解とマグマの冷却に伴う結晶作用はまず理解すべき基本的な過程である。それゆえに、そのような融解、結晶化の過程でのメルトと鉱物間での元素分配関係を知ることは、火山岩の成因を理解する上で重要であり、これまでに多くの研究がなされてきた。特にカンラン石および斜長石とメルトとの元素分配関係については、火山岩の多くがそれらの鉱物を含むこと、および上部マントルがカンラン岩で構成されていると考えられる

ことから、多くの分配実験結果が報告されてきた。

本稿の目的は次の二つである。まず第一に、既存の無水で行われた相平衡および元素分配実験データをまとめ、カンラン石-メルトおよび斜長石-メルト間の分配係数が物理化学的条件によってどの程度変化するのかを明らかにし、分配係数の変化についての熱力学的考察をおこなうことである。第二に、これまでに報告されたカンラン石-メルトおよび斜長石-メルト間の元素分配関係を定式化する各モデルのモデル係数を本稿でまとめた実験データを用いて再決定し、メルト組成からの固相組成の予測または地質温度計などの岩石学的应用に際して、各モデルにどの程度の誤差が含まれるのかを明らかにすることである。

2. 既報の分配実験データ

2-1 分配実験データのコンパイル

カンラン石-メルト間の元素分配実験について69の文献から1055の実験データを、また斜長石-メルト間の元素分配実験について40の文献から638の実験データを入手した。これらの実験データのうち、試料の分析誤差

* 〒010-0852 秋田市手形学園町 1-1
秋田大学鉱山学部素材資源システム研究施設
Research Institute of Materials and Resources,
Mining College, Akita University, Tegata Gakuen-
Machi 1-1, Akita 010-0852, Japan.
現在の所属: 〒152-8551 東京都目黒区大岡山
2-12-1
東京工業大学理工学研究科地球惑星科学専攻
Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of
Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo
152-8551, Japan.

Table 1. Sources of experimental data of olivine and plagioclase-liquid.

	Mg	Fe	Mn	Ni	Pl		Mg	Fe	Mn	Ni	Pl		Mg	Fe	Mn	Ni	Pl
Agee and Walker (1990)	4	4	4			Grove et al. (1982)	25	25	37			Nielsen et al. (1988)	18	18			
Baker and Stolper (1994)	7	7				Grove et al. (1990)	10	10	12			Panjasawatwong et al. (1995)					21
Bartels and Grove (1991)	14	9	9			Hirose and Kushiro (1993)	26					Roedder (1974)	9	9			
Bartels et al. (1991)	19	19	21			Johnston (1986)			4			Sack and Carmichael (1984)	13	13	3		
Bender et al. (1978)	13	11	6			Jurewicz et al. (1993)	21	21	8	2		Sack et al. (1987)	60	60	35		
Berka and Holloway (1993)	5	5				Juster et al. (1989)	8		23			Sato (1989)	4	4	14		
Draper and Johnston (1992)	10	10	14			Kennedy et al. (1990)	9	9	8			Seifert and O'Neill (1987)	19		11		
Dunn and Stringer (1990)	3	3	33			Kinzler et al. (1990)	10		10			Snyder and Carmichael (1992)	21	21	21	1	
Dunn and Sen (1994)	20	20	27			Kinzler (1997)	4	3				Snyder et al. (1993)	17	2	13		
Ehlers (1992)	23		15			Kinzler and Grove (1985)	10	10	2			Stolper (1980)	2	2			
Fram and Longhi (1992)	2	2	9			Kinzler and Grove (1992)	30	30	9			Takahashi (1978)	9	9	9		
Fujii and Bougault (1983)	1	1				Longhi and Pan (1988)	28		1			Takahashi (1986)	3	2			
Gee and Sack (1988)	18	18				Longhi and Pan (1989)	5	5	5			Takahashi and Kushiro (1983)	34	1			
Ghiorso and Sack (1995)	35	35	15			Longhi et al. (1983)	5		1			Thompson (1974)	2	2			
Grove and Bence (1977)	4					Longhi (1978)	7	6				Thompson (1975)	4	4			
Grove and Bence (1979)	10	10	7			Mahood and Baker (1986)	7	5	11			Toplis and Carroll (1995)	22				32
Grove and Bryan (1983)	33	33	23			Meen (1987)	10		44			Tormey et al. (1987)	21	21	21		
Grove and Juster (1989)	34	34	36			Meen (1990)	32		10			Walker et al. (1976)	6	5			
Grove and Raudsepp (1978)			4			Montieth et al. (1995)	12	12	7			Ussler and Glozner (1989)	19				10
Grove and Vaniman (1978)	9	9	2			Murck and Campbell (1986)	16	16				Yang et al. (1996)	26	26	24		
												Total	848	579	78	528	

MgFe; the number of experiments of Fe-Mg partitioning between olivine and liquid
Mn; the number of experiments of Mn partitioning between olivine and liquid
Ni; the number of experiments of Ni partitioning between olivine and liquid
Pl; the number of experiments of Ca-Na partitioning between plagioclase and liquid

に起因する分配係数の誤差を減らすため、以下の基準を満たすデータのみを考察に用いた。(1)カンラン石、斜長石およびメルト組成のそれぞれにおいて分析値の和が 100.00 ± 2.00 wt% 以内である。(2)カンラン石の陽イオン数が O4 に対して 3.000 ± 0.015 以内である。(3)斜長石の陽イオン数が O8 に対して 5.000 ± 0.020 以内である。

Grove and Vence (1979) の Run No. 62 と Trigila *et al.* (1990) によるいくつかの実験データは、後述するカンラン石-メルト間の Fe-Mg 交換分配係数のメルト中の $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (mol%) に対する変化図において、それ以外のデータがつくるトレンドから大きく離れた。Grove and Vence (1979) の Run No. 62 は実験時間が短く、また Trigila *et al.* (1990) では実験時間が記載されていない。よってこれらの実験で結晶化したカンラン石はメルトと非平衡である可能性があり、本稿の考察では用いなかった。

本稿の考察で用いた実験データの出典を Table 1 にまとめた。これらのデータの温度・圧力・酸素分圧の変化幅は、カンラン石-メルトに対して $1025\text{--}1600^\circ\text{C}$, 1 bar–30 kbar, $\log f_{\text{O}_2}$ で $-0.68\text{--}14.4$, 斜長石-メルトに対して $1026\text{--}1385^\circ\text{C}$, 1 bar–23 kbar, $\log f_{\text{O}_2}$ で $-5.74\text{--}14.4$ である。カンラン石および斜長石と共存するメルトはすべて無水であり、メルト組成はコマチアイト、地球および月の玄武岩、安山岩、デイサイトなどの非アルカリ岩およびトラカイト、ネフェリナイト、フォノライトなどのアルカリ岩に相当する。主に火山岩を用いた実験であ

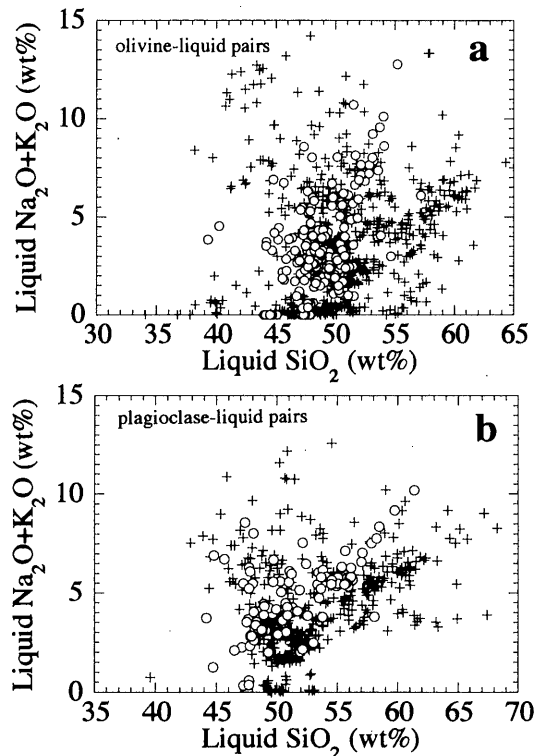


Fig. 1a, b. $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ and SiO_2 variation diagram showing compositional range of liquid compiled in Table 1. (a) Olivine-liquid pairs; (b) Plagioclase-liquid pairs. Symbols are as follows; +, $0.0001 \text{ GPa} < P <= 0.001 \text{ GPa}$; O, $0.0001 \text{ GPa} < P$.

り、一部試薬合成物を用いた実験も含まれるが、試薬合成系の場合少なくとも $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO-Na}_2\text{O}$ の6成分を含む実験データを考察に用いた。

実験データのメルト組成における $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ と SiO_2 の関係を Fig. 1 に示す。

本稿では Kress and Carmichael (1991) の式 (7) により、既知のメルト組成、温度、圧力、酸素分圧からメルト中の Fe_2O_3 量を求めた。高压実験のうち、Takahashi and Kushiro (1983), Takashi (1985), Grove *et al.* (1990), Fujii and Bougault (1983), Thompson (1974), Thompson (1975), Stolper (1980), Hirose and Kushiro (1993), Baker and Stolper (1994) では、実験時の酸素分圧が制御または推定されていない。これらの実験のうち Grove *et al.* (1990) による一部の実験を除くと、すべてがグラファイトカプセルを用いた実験である。Thompson and Kushiro (1972) によると高压下のグラファイトカプセル内の酸化還元状態は、Fe-C-O 系におけるウスタイトの安定領域、つまり IW と MW buffer の間にある。圧力の増加に伴う酸化還元反応の buffer ラインは、1気圧の場合よりも全体的に高酸素分圧側にややシフトし、その大きさは、NNO buffer の場合 10 kbar の圧力増加に対して $\log f_{\text{O}_2}$ で約 0.5 である (Kress and Carmichael, 1991)。この変化率が IW および MW buffer に対しても同じであると仮定すると、30kbar 以下のウスタイトの安定領域は1気圧での MW buffer 前後か、またはそれよりも低酸素分圧側にある。そこで本稿では上記実験データについては1気圧での MW buffer を仮定し、メルト中の Fe_2O_3 量を見積もった。その結果すべての実験データにおいて Fe_2O_3 の量は全鉄の1割り以下と少なく、最大で 1.1 wt%，平均で約 0.4 wt% であった。Kress and Carmichael (1991) の式 (7) を用いた Fe_2O_3 量の見積もりの誤差は ± 0.42 wt% (Kress and Carmichael, 1991) であり、上記

実験データに対して MW buffer よりも低酸素分圧な条件を仮定しても $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ 比は誤差の範囲内で変化しない。またメルト中の Fe_2O_3 量が少ないために、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ 比の見積もりの誤差に起因する高压下での鉱物-メルト間の FeO の分配係数の誤差も小さいと考えられる。

本稿では、考察する各元素分配モデルの近似式の相関性や各モデルで温度や組成予測をした際に生ずる誤差が、モデル係数決定に用いるデータの組成と圧力によりどのように異なるのかを比較するために、実験データを次の3種類に分類した。すなわち (1) コンパイルしたすべての元素分配データ、(2) 1気圧で行われた元素分配データ、(3) メルトが玄武岩～安山岩組成でかつ低压下の元素分配データ (メルトの SiO_2 量が 40 wt% 以上 60 wt% 以下、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 量が 5.0 wt% 以下、圧力が 10 kbar 以下の条件のすべてを満たすデータ)。カンラン石-メルト間に対する上記 (1)～(3) をそれぞれデータセット 1 (N (データの総数) = 848), 2 (N = 650), 3 (N = 515) と呼び、斜長石-メルト間に対するそれらを、それぞれデータセット 4 (N = 528), 5 (N = 422), 6 (N = 289) と呼ぶこととする。

2-2 カンラン石-メルト間の元素分配

α および β の2相間における成分 i の分配関係を表わす分配係数 $D_i^{\alpha/\beta}$ は、次式で表わすことができる (Beattie *et al.*, 1992)。

$$D_i^{\alpha/\beta} = \frac{X_j^\alpha}{X_j^\beta} \tag{1}$$

ここで X_j^α および X_j^β は α および β 相における成分 j のモル分率である。データセット 1 から計算されたカンラン石-メルト間の MgO, FeO, MnO, NiO の分配係数を Fig. 2 に示した。分配係数は $D_{\text{MgO}}^{\text{ol/liq}}$ が 2~20, $D_{\text{FeO}}^{\text{ol/liq}}$ が 0.4~8, $D_{\text{MnO}}^{\text{ol/liq}}$ が 0.1~7, $D_{\text{NiO}}^{\text{ol/liq}}$ が 2~18 まで変化する。全体的に、 $D_{\text{MgO}}^{\text{ol/liq}}$ の増加とともに $D_{\text{FeO}}^{\text{ol/liq}}$, $D_{\text{MnO}}^{\text{ol/liq}}$ および $D_{\text{NiO}}^{\text{ol/liq}}$ が

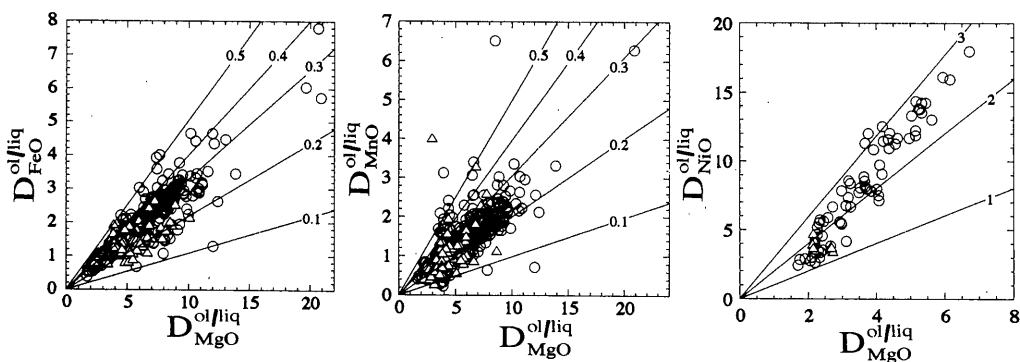


Fig. 2. Plots of partition coefficients of FeO, MnO and NiO between olivine and liquid against that of MgO. The lines with numbers show exchange partition coefficients. Circles represent the results of experiments at 1 bar pressure and triangles those at higher pressures.

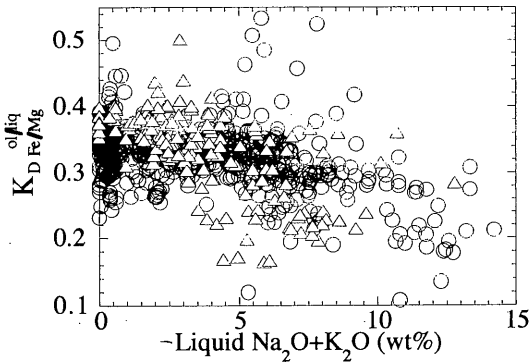


Fig. 3. Plot of exchange partition coefficients of Fe and Mg between olivine and liquid against $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ contents of liquid. Symbols as for Fig. 2.

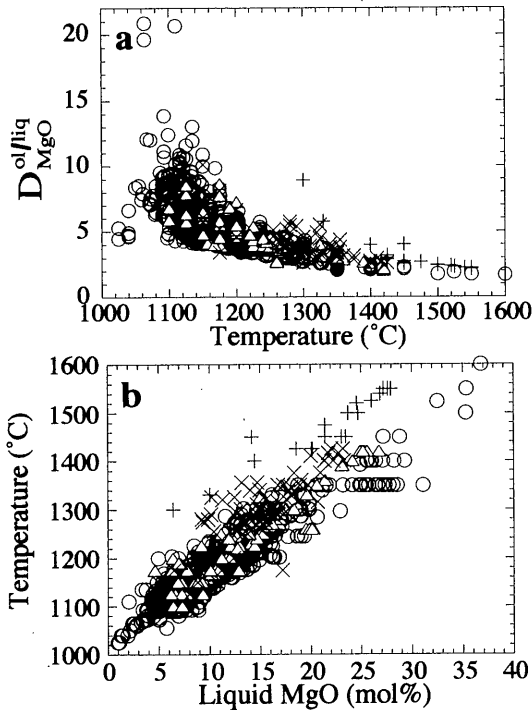


Fig. 4a, b. (a) Plot of partition coefficients of MgO between olivine and liquid against equilibrium temperature; (b) plot of equilibrium temperature against MgO content of olivine saturated liquid. Symbols are as follows; \circ , $P=0.0001$ GPa; \triangle , 0.0001 GPa $< P \leq 1$ GPa; \times , 1 GPa $< P \leq 2$ GPa; $+$, 2 GPa $< P \leq 3$ GPa.

増加する傾向がある。Fig. 2 のような $D_i^{\alpha/\beta} - D_j^{\alpha/\beta}$ 図における原点を通る直線の傾きは、 α および β の 2 相間における成分 i, j の交換反応の分配係数、 $K_{D_{ij}^{\alpha/\beta}}$ である (Beattie *et al.*, 1992). Roeder and Emslie (1970) 以来、カンラン

石-メルト間における Fe-Mg 交換分配係数、 $K_{D_{Fe/Mg}^{\text{ol/liq}}}$ は組成や温度を問わず 0.30 前後で一定であることが広く知られてきたが、データセット 1 のデータでは 0.1~0.5 まで変化する。この $K_{D_{Fe/Mg}^{\text{ol/liq}}}$ の変化はメルトの $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 量の変化と相関があるようにみえる (Fig. 3)。 $K_{D_{Fe/Mg}^{\text{ol/liq}}}$ と同様に、 $K_{D_{MnO/MgO}^{\text{ol/liq}}}$ もまた 0.1~0.5 まで変化する。しかし平均値は $K_{D_{Fe/Mg}^{\text{ol/liq}}}$ が 0.33 であるのに対し $K_{D_{MnO/MgO}^{\text{ol/liq}}}$ は 0.24 である。また $K_{D_{NiO/Mg}^{\text{ol/liq}}}$ は $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 量では変化しない。一方 $K_{D_{NiO/MgO}^{\text{ol/liq}}}$ は $K_{D_{Fe/Mg}^{\text{ol/liq}}}$ および $K_{D_{MnO/MgO}^{\text{ol/liq}}}$ より大きい。 $K_{D_{NiO/MgO}^{\text{ol/liq}}}$ は 1~3 まで変化する、 $D_{MgO}^{\text{ol/liq}}$ および $D_{NiO}^{\text{ol/liq}}$ の増加とともに大きくなる傾向がある。

$K_{D_{Fe/Mg}^{\text{ol/liq}}}$, $K_{D_{MnO/MgO}^{\text{ol/liq}}}$, $K_{D_{NiO/MgO}^{\text{ol/liq}}}$ のいずれについても 1 bar と高圧下の値では系統的な差はない。

Fig. 4a にデータセット 1 による $D_{MgO}^{\text{ol/liq}}$ と平衡温度の関係を示す。平衡温度の低下につれて $D_{MgO}^{\text{ol/liq}}$ は増加し、また等温の場合、系が高圧であるほど $D_{MgO}^{\text{ol/liq}}$ は増加する。このような傾向は $D_{FeO}^{\text{ol/liq}}$, $D_{MnO}^{\text{ol/liq}}$ および $D_{NiO}^{\text{ol/liq}}$ と温度の関係においても見られる。

Fig. 4b にデータセット 1 によるカンラン石飽和メルト中の MgO 量と平衡温度の関係を示す。Ramsay *et al.* (1984) は 1 気圧で行われた玄武岩を主とする 50 の分配実験のコンパイルデータに基づき、また Helz and Thornber (1987) および Montierth *et al.* (1995) は、それぞれハワイ、キラウエアとマウナケアの玄武岩を用いた 1 気圧での相平衡実験に基づき、カンラン石飽和メルト中の MgO 量と平衡温度が直線関係で近似されることを指摘した。Fig. 4b に示すように、メルト中の MgO 量と平衡温度の相関関係は、本稿でのデータのような幅広い組成範囲を有する火山岩全体で認められる。またメルト中の MgO 量が一定のとき、系が高圧であるほど平衡温度は高くなる傾向がある。本稿のデータセット 1~3 に対して、平衡温度、メルト中の MgO 量および圧力の関係は次式で近似できる。

$$\text{データセット 1: } T(^{\circ}\text{C}) = 1041 + 12.92 X_{\text{MgO}}^{\text{liq}}(\text{mol}\%) + 0.0045P(\text{bar}) \quad R: 0.95 \quad (1a)$$

$$\text{データセット 2: } T(^{\circ}\text{C}) = 1043 + 12.89 X_{\text{MgO}}^{\text{liq}}(\text{mol}\%) \quad R: 0.93 \quad (1b)$$

$$\text{データセット 3: } T(^{\circ}\text{C}) = 1031 + 13.35 X_{\text{MgO}}^{\text{liq}}(\text{mol}\%) + 0.0041P(\text{bar}) \quad R: 0.91 \quad (1c)$$

2-3 斜長石-メルト間の元素分配

Fig. 5 に斜長石-メルト間の $D_{CaO}^{\text{ol/liq}} - D_{NiO}^{\text{ol/liq}}$, $D_{FeO}^{\text{ol/liq}}$ と平衡温度および $D_{CaO}^{\text{ol/liq}}$, $D_{FeO}^{\text{ol/liq}}$ とメルト中の CaO 量の関係を示す。 $D_{CaO}^{\text{ol/liq}}$ は 1.1~4.7, $D_{FeO}^{\text{ol/liq}}$ は 0.4~40 までそれぞれ変化する。 $D_{CaO}^{\text{ol/liq}}$ の変化は $D_{FeO}^{\text{ol/liq}}$ と比較して相対的に大きいため、Fig. 5 では $D_{CaO}^{\text{ol/liq}}$ を対数で図示した。 $D_{CaO}^{\text{ol/liq}} - D_{FeO}^{\text{ol/liq}}$ 間

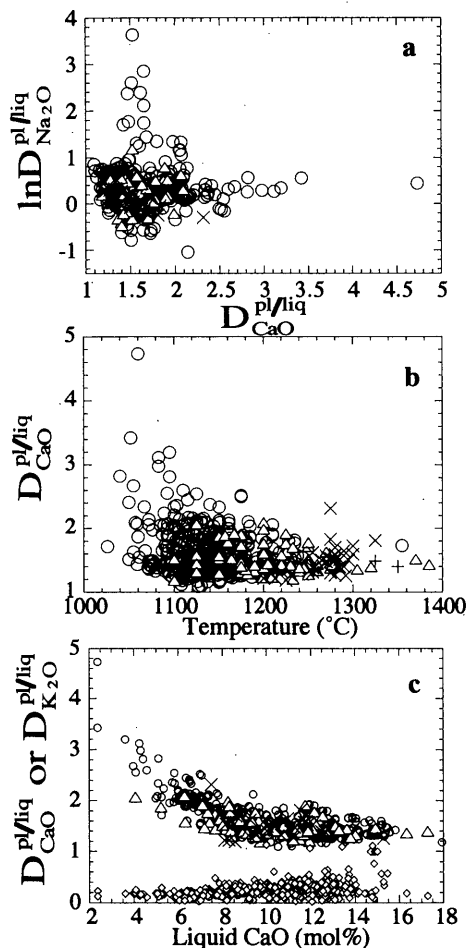


Fig. 5a, b, c. (a) Plot of partition coefficients of Na₂O between plagioclase and liquid against that of CaO; (b) plot of partition coefficients of CaO between plagioclase and liquid against equilibrium temperature; (c) plot of partition coefficients of CaO and K₂O between plagioclase and liquid against CaO content of liquid. For $D_{CaO}^{pl/liq}$ and $D_{Na_2O}^{pl/liq}$ symbols as for Fig. 4. All data for $D_{K_2O}^{pl/liq}$ are shown with diamonds.

では、カンラン石-メルト間でみられたような、2つの分配係数間の直線的関係がない (Fig. 5a). また $D_{CaO}^{pl/liq}$ と平衡温度の関係についても、温度の低下と圧力の増加による分配係数の増加は $D_{MgO}^{pl/liq}$ の場合ほど顕著ではない (Fig. 5b). 線形的ではないが明瞭な関係が見い出せるのは $D_{CaO}^{pl/liq}$ とメルトの CaO 量の関係図においてである (Fig. 5c). メルトの CaO が 10 mol% 以上のとき $D_{CaO}^{pl/liq}$ は約 1.4 ± 0.2 でほぼ一定であるが、それ以下ではメルトの CaO の減少ともない $D_{CaO}^{pl/liq}$ は増加する。また $D_{K_2O}^{pl/liq}$ は 0~1 まで変化するが、平均的には 0.2~0.3 でほぼ一定

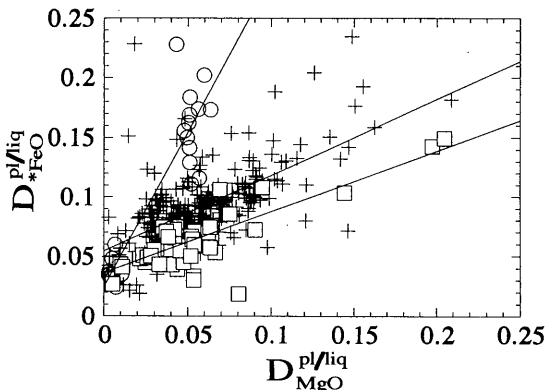


Fig. 6. Plot of partition coefficients of total FeO between plagioclase and liquid against that of MgO. Symbols are as follows; ○, $1 < \Delta NNO$; +, $-1 < \Delta NNO \leq 1$; □, $\Delta NNO \leq -1$.

である。

斜長石-メルト間の微量元素分配に関してたびたび論じられるのは Fe の分配である。Sato (1989) および Phinney (1992) は、斜長石-メルト間の全鉄を 2 価であると仮定した分配係数、 $D_{FeO}^{pl/liq}$ が酸素分圧 ($\log f_{O_2}$) の増加とともに増加することを報告した。その後この経験的な関係は火山岩の岩石成因論的考察においても応用されている (Miyashita *et al.*, 1995; 佐藤, 1996; 中田・本村, 1997). 本稿のデータセット 4 における $D_{FeO}^{pl/liq}$ と $\log f_{O_2}$ との比較をした結果、両者の間に相関関係はみられなかった。これは $D_{FeO}^{pl/liq}$ の温度および組成依存性が $\log f_{O_2}$ 依存性よりも相対的に大きいことと、同じ $\log f_{O_2}$ でも温度の相違によりメルトの Fe_2O_3/FeO 比が変化することによる。そこで系の酸化還元状態を温度変化と独立に表すために ΔNNO (実験系の $\log f_{O_2}$ - 平衡温度の Ni-NiO buffer における $\log f_{O_2}$) (Sato, 1978; Carmichael and Ghiorso, 1986) の違いにより $D_{FeO}^{pl/liq}$ を区別し、 $D_{MgO}^{pl/liq}$ との関係調べた (Fig. 6). 全体として $D_{MgO}^{pl/liq}$ の増加とともに $D_{FeO}^{pl/liq}$ は増加し、 $D_{MgO}^{pl/liq}$ が一定のとき系が酸化的であるほど $D_{FeO}^{pl/liq}$ は大きくなる。各 ΔNNO 範囲での $D_{FeO}^{pl/liq}$ と $D_{MgO}^{pl/liq}$ の関係は次式で近似できる。

$$1 < \Delta NNO: D_{FeO}^{pl/liq} = 2.55 D_{MgO}^{pl/liq} + 0.025 \quad R: 0.91 \quad (2a)$$

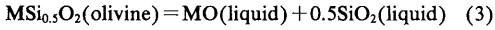
$$-1 \leq \Delta NNO \leq 1: D_{FeO}^{pl/liq} = 0.65 D_{MgO}^{pl/liq} + 0.052 \quad R: 0.64 \quad (2b)$$

$$\Delta NNO < -1: D_{FeO}^{pl/liq} = 0.53 D_{MgO}^{pl/liq} + 0.033 \quad R: 0.79 \quad (2c)$$

3. 分配係数の変化の熱力学的考察

カンラン石-メルトおよび斜長石-メルト間の分配係数を決めている要因は何であろうか。これらに関する熱力学的考察を行う。

カンラン石には2価の元素が置換する席として大きさの異なる2種類の席(M1とM2)があるが、これらが等価であると仮定すると、カンラン石の端成分をMSi_{0.5}O₂(Mは2価の金属元素)と定義してよい。ここでカンラン石-メルト間の次の反応を考える。



MSi_{0.5}O₂(olivine), MO(liquid) および SiO₂(liquid) の化学ポテンシャル, $\mu_{\text{ol}}^{\text{ol}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}}$ はそれぞれ,

$$\mu_{\text{ol}}^{\text{ol}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} = H_{\text{ol}}^{\text{ol}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} - TS_{\text{ol}}^{\text{ol}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} + PV_{\text{ol}}^{\text{ol}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} \quad (4a)$$

$$\mu_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} = H_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} - TS_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} + PV_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} + RT \ln X_{\text{liq}}^{\text{liq}} \quad (4b)$$

$$\mu_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} = H_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} - TS_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} + PV_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} + RT \ln X_{\text{liq}}^{\text{liq}} \quad (4c)$$

と表わすことができる。ここで $H_{i,j}^i, S_{i,j}^i, V_{i,j}^i$ はそれぞれ, i 相における端成分 j の温度 T (K), 圧力 P (bar) での純相のエンタルピー, エントロピーおよび体積, R は気体定数, X_j^i は i 相の成分 j のモル分率, γ_j^i は T, P における i 相の成分 j の活量係数である。化学平衡下では反応(3)の両辺で化学ポテンシャルが等しい。すなわち,

$$\mu_{\text{ol}}^{\text{ol}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} = \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} + 0.5 \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} \quad (5)$$

式(5)に(4a)~(4c)を代入して整理すると,

$$\ln \frac{D_{\text{MO}}^{\text{ol/liq}}}{0.666(X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})^{0.5}} = \frac{(\Delta H_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}} + P\Delta V_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}} + \mu_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}})/R}{T} - \Delta S_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}/R \\ = \frac{\Delta G_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}} + \mu_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}}{RT} \quad (6)$$

となる。なおここで, 分配係数 $D_{\text{MO}}^{\text{ol/liq}}$, 温度 T , 圧力 P における反応(3)の過剰化学ポテンシャルの変化 $\mu_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}$, 反応(3)における純相のエンタルピー変化 $\Delta H_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}$, エントロピー変化 $\Delta S_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}$, 体積変化 $\Delta V_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}$, および自由エネルギー変化 $\Delta G_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}$ を用いて,

$$D_{\text{MO}}^{\text{ol/liq}} = 0.666 X_{\text{MSi}_{0.5}\text{O}_2}^{\text{ol}} / X_{\text{MO}}^{\text{liq}},$$

$$\mu_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}} = RT \ln \gamma_{\text{MO}}^{\text{liq}} (\gamma_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})^{0.5} / \gamma_{\text{MSi}_{0.5}\text{O}_2}^{\text{ol}},$$

$$\Delta H_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}} = H_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} + 0.5 H_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} - H_{\text{ol}}^{\text{ol}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}},$$

$$\Delta S_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}} = S_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} + 0.5 S_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} - S_{\text{ol}}^{\text{ol}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}},$$

$$\Delta V_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}} = V_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} + 0.5 V_{\text{liq}}^{\text{liq}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}} - V_{\text{ol}}^{\text{ol}}, \mu_{\text{liq}}^{\text{liq}},$$

$$\Delta G_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}} = \Delta H_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}} - T \Delta S_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}} + P \Delta V_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}} \text{ と置き換えた。}$$

$\Delta H_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}, \Delta S_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}, \Delta V_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}$ はいずれも T, P の関数であるが, 反応(3)の両辺での等圧比熱, 熱膨張率, 体積弾性率の差が小さいため, 温度, 圧力の変化幅を 1000~1600°C, 1 bar~30 kbar 程度に限定すれば, $\Delta H_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}, \Delta S_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}, \Delta V_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}$ はそれぞれ定数と仮定できる。式(6)において, $\mu_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}$ の温度, 圧力依存性が小さいと仮定す

ると, $X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}$ が一定のときの $D_{\text{MO}}^{\text{ol/liq}}$ は低温, 高圧ほど大きくなることわかる。

系が1気圧で, $\mu_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}$ が一定であると仮定するとき, 式(6)は次のようになる。

$$\ln \frac{D_{\text{MO}}^{\text{ol/liq}}}{0.666(X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})^{0.5}} = \frac{A_{\text{Eq3}}}{T} + B_{\text{Eq3}} \quad (7)$$

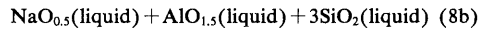
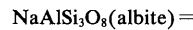
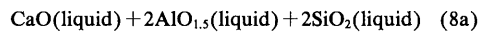
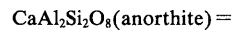
ここで, $\Delta V_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}$ の単位を J/bar とし,

$$A_{\text{Eq3}} = (\Delta H_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}} + \Delta V_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}} + \mu_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}})/R,$$

$$B_{\text{Eq3}} = -\Delta S_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}/R$$

と置き換えた。

以上の議論は, 斜長石-メルト間の平衡反応に対しても同様である。次のような平衡反応,



に対して, $\mu_{\text{Eq8a}}^{\text{ol/liq}}$ および $\mu_{\text{Eq8b}}^{\text{ol/liq}}$ が一定であると仮定すると, 1気圧の元素分配関係は次式で近似できる。

$$\ln \frac{D_{\text{CaO}}^{\text{ol/liq}}}{0.2(X_{\text{AlO}_{1.5}}^{\text{liq}} X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})^2} = \frac{A_{\text{Eq8a}}}{T} + B_{\text{Eq8a}} \quad (9a)$$

$$\ln \frac{D_{\text{NaO}}^{\text{ol/liq}}}{0.2X_{\text{AlO}_{1.5}}^{\text{liq}}(X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})^3} = \frac{A_{\text{Eq8b}}}{T} + B_{\text{Eq8b}} \quad (9b)$$

Fig. 4a に示したように, $D_{\text{CaO}}^{\text{ol/liq}}$ は温度と相関があるのに対して, Fig. 5b に示したように, $D_{\text{NaO}}^{\text{ol/liq}}$ と温度の相関は明瞭でない。このことは, 式(7)において $(X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})^{0.5}$ の変化が小さいために, 温度が決まれば $D_{\text{CaO}}^{\text{ol/liq}}$ が決まるのに対し, 式(9a)において $(X_{\text{AlO}_{1.5}}^{\text{liq}} X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})^2$ の変化が大きいために, 温度が一定でも $D_{\text{NaO}}^{\text{ol/liq}}$ が変化することを示している。

次に $\mu_{\text{Eq3}, \text{M}=\text{Mg}}, \mu_{\text{Eq3}, \text{M}=\text{Fe}}, \mu_{\text{Eq8a}}, \mu_{\text{Eq8b}}$ が一定であるという仮定が妥当であるか否かを検討する。Fig. 7 に, データセット2および5を用いて $\text{M}=\text{Mg}, \text{Fe}$ に関する式(7)および(9a), (9b)の左辺を求め, 温度の逆数に対する変化を示した。最小二乗法で決定された各式の係数と相関係数を Table 2 にまとめる。式(6)の $\Delta G_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}$ を熱力学データを用いて温度と圧力の関数にすることで, ある圧力下における式(6)の左辺と温度の逆数の関係の等 $\mu_{\text{Eq3}, \text{M}=\text{Mg}}, \mu_{\text{Eq3}, \text{M}=\text{Fe}}, \mu_{\text{Eq8a}}, \mu_{\text{Eq8b}}$ 線を描くことができる。Fig. 7 には, Berman (1988) によるカンラン石と斜長石の熱力学特性および FACT database (CRCT, 1997) による金属酸化物融体の熱力学特性を用いて計算した, 1気圧の等 $\mu_{\text{Eq3}, \text{M}=\text{Mg}}, \mu_{\text{Eq3}, \text{M}=\text{Fe}}, \mu_{\text{Eq8a}}, \mu_{\text{Eq8b}}$ 線についても図示した。

式(7)に対する相関は比較的良く, $\mu_{\text{Eq3}, \text{M}=\text{Mg}}, \mu_{\text{Eq3}, \text{M}=\text{Fe}}$ がおよそ一定であると仮定できることを示している (Fig. 7a, 7b)。つまり, 反応(3)の元素分配関係は $\Delta G_{\text{Eq3}}^{\text{ol/liq}}$ の変化に大きく影響を受けており, $D_{\text{MO}}^{\text{ol/liq}}$ が

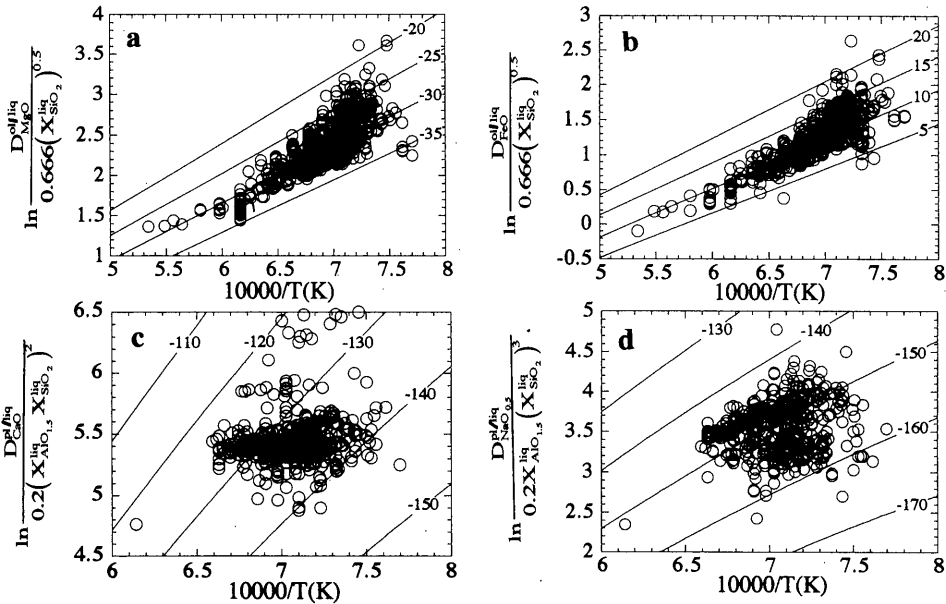


Fig. 7a, b, c, d. Correlations of the left hand side of Eq. 7, 9a, 9b with 10000/T(K). Solid lines with numbers represent changes of excess chemical potentials of reactions (kJ/mol) (see the text).

Table 2. Two constants A_i and B_i found by regression of the data set 2 onto Eq. 7 and the data set 4 onto Eq. 9a and 9b.

Eq.	Reaction	n	A_i	B_i	r
7	3, M=Mg	650	8639 (± 157)	-3.612 (± 0.109)	0.824
7	3, M=Fe	650	8898 (± 147)	-4.928 (± 0.101)	0.849
9a	8a	422	1942 (± 344)	4.080 (± 0.243)	0.182
9b	8b	422	2965 (± 496)	1.441 (± 0.351)	0.193

n; the number of experiments used

r; the correlation coefficient of the regression

D_{FeO}^{liq} よりも常に大きい (Fig. 2) ことは、実験の温度、圧力範囲内で $\Delta G_{Eq3; M=Mg}^{0, T, P} > \Delta G_{Eq3; M=Fe}^{0, T, P}$ であることに起因している。一方、式 (9a), (9b) に対する相関は明瞭でない (Fig. 7c, 7d)。このことは反応 (8a), (8b) における $\mu_{Eq8a}^{0, T, P}, \mu_{Eq8b}^{0, T, P}$ が一定ではなく、反応 (8a), (8b) の元素分配関係が、 $\Delta G_{Eq8a}^{0, T, P}, \Delta G_{Eq8b}^{0, T, P}$ の変化とともに $\mu_{Eq8a}^{0, T, P}, \mu_{Eq8b}^{0, T, P}$ の変化にも大きく影響を受けていることを意味する。An-Ab 斜長石固溶体の非理想性は小さい (Elkins and Grove, 1990) ため、 $\mu_{Eq8a}^{0, T, P}, \mu_{Eq8b}^{0, T, P}$ の変動は、メルトの非理想性に起因している。したがって斜長石-メルト間の元素分配関係を説明しようとする場合、メルトの非理想性をよく表現できるモデルが必要である。

4. 元素分配モデル

カンラン石-メルトおよび斜長石-メルト間の元素分配関係を温度-圧力-組成の関数として表わすために、これ

までに多くの熱力学的または経験的定式化が試みられてきた。しかしながら従来のこれらの報告では、式における定数を決定する際に用いる実験データが少ない場合が多く、それらのデータの範囲を超えてどの程度外挿できるのか、また報告された各モデル間で相関性や誤差にどのような差があるのか、といったことはほとんど検討されていない。本稿ではこの点を明らかにするために、分配モデルの変数をデータセット 1~6 を用いて再決定した。

本稿における変数の決定は最小二乗法で行った。残差 (観測値と期待値の差) の二乗和を最小化する項は、分配モデルを報告した各文献と同じ項を選び、本稿では最小化する項を各モデル式の左辺に置くものとする。以下に、本稿で検討した各モデルについて述べる。

4-1 Two-lattice melt model

Drake (1976), Nielsen and Drake (1979) は、それぞれ斜長石および輝石-メルト平衡の 1 気圧、メルトが玄武岩~安山岩組成の実験データをコンパイルし、これらの分配係数の組成依存性を考察し、メルト中の各成分の活量の計算においてメルト構造の効果を考慮したモデルを提唱した。このモデルは Two-lattice melt model と呼ばれる。Two-lattice melt model はその後、Nielsen and Dungan (1983) により、1 気圧、メルトが玄武岩~安山岩組成におけるカンラン石、スピネル-メルト平衡に対しても応用された。

Two-lattice melt model の基礎は, Bottinga and Weill (1972) によるシリケートメルトの粘性に関する研究にある。Bottinga and Weill (1972) によると, シリケートメルトは Si-O 結合が基本構造をつくり, Si-O-Si の結合の程度によって粘性が変化する。SiO₄ 四面体の各頂点が共有結合によって結ばれている場合, これに金属酸化物を加えると, 結合が切られ, 粘性は減少する。SiO₂ メルトに Al₂O₃ を加えた場合も他の金属酸化物同様, 粘性は減少するが, SiO₂-Al₂O₃ メルトに 1 価や 2 価の金属元素が加わると粘性が増大する。特に, Al と 1 価の金属元素との比が 1:1, 2 価の金属元素との比が 2:1 のときに粘性が最大になり, K > Na > Ca > Mg > Fe の順に効果大きい。Bottinga and Weill (1972) はこれを, メルト中で Al が K, Na, Ca などとともに, KAlO₂, NaAlO₂, CaAl₂O₄ といった仮想的な分子を形成し, SiO₂ とともに重合に加わるためであると考えた。重合を形成する分子は Network-former と呼ばれ, 重合と重合の隙間に入る分子は Network-modifier と呼ばれる。Nielsen らは, メルトがこの Network-former と Network-modifier という 2 格子構造を有し, K および Na は Al と結合して Network-former として働き, Ca, Mg, Fe などのその他の成分および, K, Na と結合して余った Al は Network-modifier になると考え, また各元素が各々の格子構造において理想混合すると仮定した。このとき, SiO₂, NaAlO₂, AlO_{1.5} および MO (M=Fe, Mn, Mg, Ni, Ca) の活量は次のように表わすことができる:

$$a_{\text{SiO}_2}^{\text{NF}} = X_{\text{SiO}_2}^{\text{NF}} / \text{NF} \quad (10a)$$

$$a_{\text{NaAlO}_2}^{\text{NF}} = X_{\text{NaAlO}_2}^{\text{NF}} / \text{NF} \quad (10b)$$

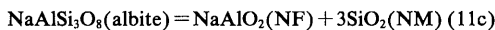
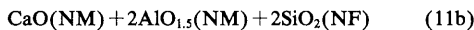
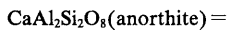
$$a_{\text{AlO}_{1.5}}^{\text{NM}} = (X_{\text{AlO}_{1.5}}^{\text{NM}} - X_{\text{NaAlO}_2}^{\text{NF}} - X_{\text{KAlO}_2}^{\text{NF}}) / \text{NM} \quad (10c)$$

$$a_{\text{MO}}^{\text{NM}} = X_{\text{MO}}^{\text{NM}} / \text{NM} \quad (10d)$$

ここで, $\text{NF} = X_{\text{SiO}_2}^{\text{NF}} + X_{\text{KAlO}_2}^{\text{NF}} + X_{\text{NaAlO}_2}^{\text{NF}}$,

$$\text{NM} = \sum_M X_{\text{MO}}^{\text{NM}} + X_{\text{FeO}}^{\text{NM}} + X_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{NM}} + (X_{\text{AlO}_{1.5}}^{\text{NM}} - X_{\text{NaAlO}_2}^{\text{NF}} - X_{\text{KAlO}_2}^{\text{NF}})$$

カンラン石-メルトおよび斜長石-メルト間の平衡反応,



において, カンラン石および斜長石が理想溶液であり, 反応 (11a)~(11c) の両辺での等圧比熱, 熱膨張率, 体積弾性率の差が小さいと仮定すると次式を得る。

$$\ln K_{\text{Reaction}}^i = \frac{A_i}{T} + B_i \quad (12)$$

ここで K_{Reaction}^i は反応式 i における平衡定数であり, 反応 (11a)~(11c) に対してそれぞれ次のようになる。

Table 3. Two constants A_i and B_i of Eq. 12.

Source of constants	Reaction	n	A_i	B_i	r
Nielsen and Dungan (1983)	11a, M=Mg	6700		-3.181	
	11a, M=Fe	6874		-4.421	
	11a, M=Mn	9091		-6.151	
	11a, M=Ni	11230		-5.191	
This study	11a, M=Mg	848	5368 (±72)	-2.418 (±0.05)	0.864
Data set 1	11a, M=Fe	848	4854 (±94)	-3.200 (±0.06)	0.766
	11a, M=Mn	579	5770 (±226)	-4.092 (±0.15)	0.582
	11a, M=Ni	78	10443 (±482)	-5.053 (±0.31)	0.859
This study	11a, M=Mg	650	6292 (±89)	-3.070 (±0.06)	0.883
Data set 2	11a, M=Fe	650	6551 (±103)	-4.387 (±0.07)	0.860
	11a, M=Mn	482	6275 (±257)	-4.448 (±0.18)	0.600
	11a, M=Ni	67	11279 (±457)	-5.580 (±0.30)	0.900
This study	11a, M=Mg	650	8074 (±114)	-4.298 (±0.06)	0.883
Data set 2*	11a, M=Fe	650	8864 (±139)	-5.980 (±0.09)	0.860
	11a, M=Mn	482	17415 (±714)	-12.13 (±0.50)	0.600
	11a, M=Ni	67	13930 (±565)	-7.300 (±0.30)	0.900
This study	11a, M=Mg	515	5681 (±83)	-2.675 (±0.06)	0.898
Data set 3	11a, M=Fe	515	6233 (±85)	-4.136 (±0.06)	0.908
	11a, M=Mn	352	6558 (±301)	-4.651 (±0.20)	0.617
	11a, M=Ni	64	10294 (±567)	-4.964 (±0.36)	0.841
Drake (1976)	11b	16677		-7.710	
	11c	9031		-4.640	
This study	11b	528	9454 (±567)	-2.515 (±0.40)	0.440
Data set 4	11c	528	7725 (±339)	-3.714 (±0.24)	0.556
This study	11b	422	9846 (±830)	-2.79 (±0.59)	0.364
Data set 5	11c	422	10814 (±484)	-5.93 (±0.34)	0.592
This study	11b	422	74512 (±6280)	-48.48 (±4.10)	0.364
Data set 5*	11c	422	30872 (±1383)	-20.10 (±0.90)	0.592
This study	11b	289	11657 (±764)	-3.991 (±0.53)	0.519
Data set 6	11c	289	10373 (±523)	-5.607 (±0.36)	0.620

n; the number of experiments used

r; the correlation coefficient of the regression

* Constants found by least square regression onto Eq. 14

$$K_{\text{Reaction}}^{11a} = \frac{(X_{\text{MO}}^{\text{NM}}/0.666)}{a_{\text{MO}}^{\text{NM}}(a_{\text{SiO}_2}^{\text{NF}})^{0.5}} \quad (13a)$$

$$K_{\text{Reaction}}^{11b} = \frac{(X_{\text{CaO}}^{\text{NM}}/0.2)}{a_{\text{CaO}}^{\text{NM}}(a_{\text{AlO}_{1.5}}^{\text{NM}} a_{\text{SiO}_2}^{\text{NF}})^2} \quad (13b)$$

$$K_{\text{Reaction}}^{11c} = \frac{(X_{\text{NaAlO}_2}^{\text{NF}}/0.2)}{a_{\text{NaAlO}_2}^{\text{NF}}(a_{\text{SiO}_2}^{\text{NF}})^3} \quad (13c)$$

式 (7) と式 (12) は類似しているが, 前者では反応の過剰化学ポテンシャルが一定であると仮定したのに対し, 後者では反応の過剰化学ポテンシャルの組成依存性を Two-lattice melt model で近似し, メルトの非理想性を左辺に含めたという点で異なる。

Nielsen and Dungan (1983) および Drake (1976) による係数 A_i, B_i と, 本稿のデータセット 1~6 から決定された係数の値を Table 3 にまとめた。なお Nielsen and Dungan (1983) が決定した係数は, メルト中の全鉄を FeO であると仮定して決定されたものであるが, 本稿では前述したとおり $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比を分配し, 係数を決定した。

アノサイト-メルトおよびアルバイト-メルト間の平衡定数と温度の関係を図 8 に示す。Fig. 7 と比較して温度の逆数に対する相関性が良くなっていることがわかる。式 (12) をカンラン石および斜長石の化学量論的制約条件, $\sum_M X_M^{\text{NM}} = 0.666$ および $X_{\text{CaO}}^{\text{NM}} + X_{\text{NaAlO}_2}^{\text{NF}} = 0.2$ と連立す

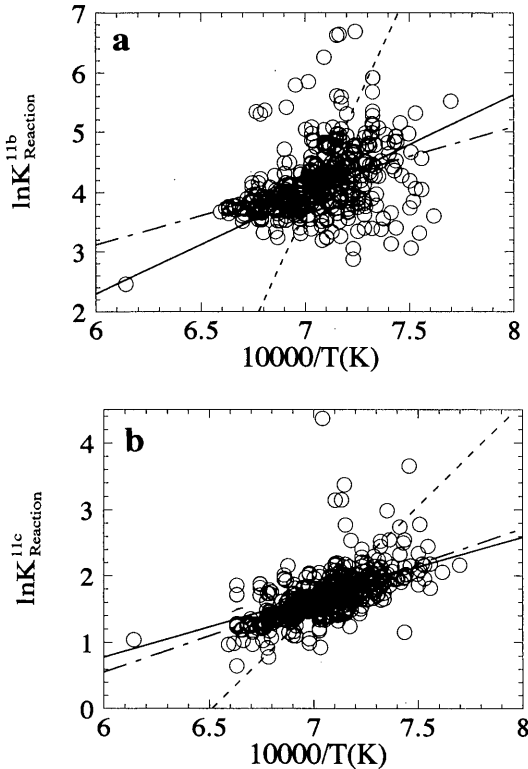


Fig. 8a, b. Correlations of $\ln K$ with $10000/T(K)$, when melt component activities were calculated using the two-lattice melt model. (a) $\ln K$ for reactions (11b); (b) $\ln K$ for reactions (11c). Solid lines, regression of Drake (1976); broken lines, regression of data set 4 for Eq. 12; dotted lines, regression of data set 4 for Eq. 14.

ることにより、メルト組成からそのメルトと共存するカンラン石、斜長石の組成および温度を求めることができる。ただしここで、式(12)に対する最小二乗法で決定された係数 A_i, B_i は、 $\ln K_{\text{Reaction}}$ の残差の二乗和を最小化する係数であり、メルト組成から予測される温度と鉱物組成の誤差を最小化するものではないことに注意する必要がある。式(12)は次のように変形できる。

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{A_i} \ln K_{\text{Reaction}} - \frac{B_i}{A_i} \quad (14)$$

上式の $1/T$ の残差の二乗和を最小化するように、 $1/A_i, B_i/A_i$ を求め、係数 A_i, B_i を決定することも可能である。この方法でデータセット 2 および 5 から決定した係数 A_i, B_i も Table 3 に示した。 $\ln K_{\text{Reaction}}$ および $1/T$ の各々の残差の二乗和を最小化するように決定した係数 A_i, B_i は、それぞれ異なった値となる。このような、最小化する項の違いに起因するモデル係数の違いは、モデル式に対する分配実験データの相関が悪いほど大きくなる。

4-2 Ariskin model

Ariskin *et al.* (1987) および Ariskin and Barmina (1990) は、1 気圧で行われた玄武岩～安山岩組成における 71 のカンラン石-メルトおよび 58 の斜長石-メルト間の分配実験データに基づき、これらの元素分配関係を考察した。その後、Ariskin *et al.* (1993) は Ariskin *et al.* (1987) および Ariskin and Barmina (1990) のモデルを 12 kbar までの圧力依存性を考慮するように拡張した。本稿ではこれらを一括して Ariskin model と呼ぶことにする。

Ariskin model では Two-lattice model における Network-former と Network-modifier の各々が理想混合すると仮定せずに、それらの非理想性および元素分配関係の圧力依存性を考慮する項を経験的に式(12)の右辺に加えた次式である。

$$\ln K_{\text{Reaction}}^i = \frac{A_i}{T(K)} + B_i \frac{P(\text{kbar})}{T(K)} + C_i + D_i \ln E \quad (15)$$

ここで E は、固相がカンラン石のときは、 $X_{\text{AlO}_{1.5}}^{\text{liq}}/X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}$ 斜長石のときは、 $(X_{\text{NaO}_{0.5}}^{\text{liq}} + X_{\text{K}_{0.5}}^{\text{liq}})X_{\text{AlO}_{1.5}}^{\text{liq}} / (X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})^2$ 、 K_{Reaction}^i は式(12a), (12b), (12c) と同じである。ただし Ariskin model では右辺に組成依存性の項があるため、 K_{Reaction}^i および $a_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}$ などは熱力学的には平衡定数および活量ではない。カンラン石飽和メルトにおける $a_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}, a_{\text{NM}}^{\text{liq}}$ の計算方法はそれぞれ式(10a), (10d) と同じである。斜長石飽和メルトに対しては、すべての $\text{AlO}_{0.5}$ が Network-modifier になると考え、 $\text{NF} = X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} + X_{\text{AlO}_{1.5}}^{\text{liq}}$ 、

$$\text{NM} = \sum_{\text{M}} X_{\text{MO}}^{\text{liq}} + X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} + X_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}, a_{\text{AlO}_{1.5}}^{\text{liq}} = X_{\text{AlO}_{1.5}}^{\text{liq}} / \text{NF}$$
 とする。

Ariskin *et al.* (1993) による係数および本稿のデータセット 1~6 を用いて決定した係数を Table 4 にまとめた。

4-3 Beattie model

Beattie *et al.* (1991) および Beattie (1993) は、組成が玄武岩～流紋岩、温度が 1060~1860°C、圧力が 1 bar~40 kbar まで変化する、898 の既存のカンラン石-メルト間の分配実験データに基づいて熱力学的考察を行い、元素分配関係を定式化した。本稿ではこれを Beattie model と呼ぶことにする。Beattie *et al.* (1991) によると、 $D_{\text{MgO}}^{\text{liq}}$ と $D_{\text{MgO}}^{\text{gr}}$ の関係は次式で近似できる。

$$D_{\text{MgO}}^{\text{liq}} = A_{\text{M}} D_{\text{MgO}}^{\text{gr}} + B_{\text{M}} \quad (16)$$

ここで、 M は Mg 以外の 2 価の元素である。これは Fig. 2 の関係を切辺をもつ 1 次関数で近似する式である。Beattie *et al.* (1991) が決定した係数、およびデータセット 1~3 から決定された係数 A_{M} と B_{M} を Table 5 にまとめた。Beattie *et al.* (1991) によると、式(16)は次の仮定の上に乗られる。すなわち (1) フォルステライトの融解エンタルピーが、他のカンラン石端成分の融解エンタル

Table 4. Constants A_i , B_i , C_i and D_i of Eq. 15.

Source of constants	Reaction	n	A_i	B_i	C_i	D_i	r
Ariskin et al. (1986)	11a, M=Mg	71	5543	2.4 ^a	-1.914	0.2100	
	11a, M=Fe	71	6457	2.4 ^a	-3.814	0.0840	
This study	11a, M=Mg	848	5500 (±69)	5.7 (±0.8)	-2.128 (±0.052)	0.3459 (±0.011)	0.923
Data set 1	11a, M=Fe	848	5383 (±114)	11.1 (±1.3)	-3.523 (±0.087)	0.0494 (±0.018)	0.781
This study	11a, M=Mg	650	5747 (±78)		-2.298 (±0.059)	0.3372 (±0.013)	0.915
Data set 2	11a, M=Fe	650	6559 (±110)		-4.451 (±0.083)	-0.0594 (±0.018)	0.849
This study	11a, M=Mg	515	5734 (±74)	11.0 (±1.5)	-2.384 (±0.056)	0.2753 (±0.013)	0.932
Data set 3	11a, M=Fe	515	6634 (±81)	26.4 (±1.6)	-4.314 (±0.061)	0.0883 (±0.015)	0.930
Ariskin and Barmina (1990)	11b	58	10641	2.0 ^a	0.289	0.3690	
	11c	58	11683	4.0 ^a	-4.550	-0.1190	
This study	11b	528	20413 (±741)	41.6 (±7.7)	-8.164 (±0.528)	0.2446 (±0.017)	0.698
Data set 4	11c	528	3693 (±325)	48.5 (±3.4)	-1.074 (±0.231)	-0.2211 (±0.008)	0.673
This study	11b	422	21793 (±865)		-9.136 (±0.615)	0.2457 (±0.018)	0.687
Data set 5	11c	422	3700 (±385)		-1.100 (±0.274)	-0.2273 (±0.008)	0.698
This study	11b	289	18660 (±859)	79.3 (±11.6)	-7.779 (±0.596)	0.0569 (±0.017)	0.669
Data set 6	11c	289	3113 (±499)	44.7 (±6.8)	-0.713 (±0.347)	-0.2257 (±0.010)	0.709

n; the number of experiments used

r; the correlation coefficient of the regression

^a Ariskin et al. (1993)

Table 5. (a) Two constants A_i and B_i of Eq. 16. (b) Constants ΔH , ΔS and ΔV of Eq. 19.

(a)						
Source of constants	M	n	A_M	B_M	r	
Beattie et al. (1991)	Fe	898	0.279	0.031		
	Mn	898	0.259	-0.049		
	Ni	898	3.346	-3.665		
This study	Fe	848	0.286 (±0.003)	0.179 (±0.018)	0.896	
Data set 1	Mn	579	0.257 (±0.006)	-0.036 (±0.033)	0.777	
	Ni	78	3.161 (±0.073)	-3.157 (±0.268)	0.958	
	Fe	650	0.297 (±0.004)	0.132 (±0.022)	0.904	
Data set 2	Mn	482	0.258 (±0.006)	-0.040 (±0.036)	0.796	
	Ni	67	3.132 (±0.080)	-2.982 (±0.305)	0.957	
	Fe	515	0.333 (±0.004)	0.023 (±0.018)	0.927	
Data set 3	Mn	352	0.245 (±0.011)	0.042 (±0.049)	0.632	
	Ni	64	3.288 (±0.077)	-3.380 (±0.262)	0.964	
	(b)					
Source of constants	n	ΔH	ΔS	ΔV	r	
Beattie (1993)	898	113100	52.05	0.411		
This study, data set 1	848	117591	57.47	0.260	0.946	
This study, data set 2	650	117777	57.52		0.941	
This study, data set 3	515	113836	54.84	0.247	0.970	

n; the number of experiments used

r; the correlation coefficient of the regression

ピーに等しい, (2) 固相と液相の比熱が等しい, (3) カンラン石-メルト間の活量係数比 $(\gamma_{\text{MgO}}^{\text{liq}}/\gamma_{\text{MgO}}^{\text{liq}})/(\gamma_{\text{MgO}}^{\text{liq}}/\gamma_{\text{MgO}}^{\text{liq}})$ が一定. 既報の熱力学データから検討すると仮定 (1) と (2) はおよそ成り立つ. Beattie et al. (1991) はカンラン石-メルト間の 2 種の元素の分配係数の関係が, 式 (16) により近似できることから, 帰納的に仮定 (3) が成立するとした.

Beattie et al. (1991) は $K_{\text{DFe/Mg}}^{\text{liq}}$ が小さな実験データは平衡ではないとし, $K_{\text{DFe/Mg}}^{\text{liq}}$ が最小で 0.13 になる Meen (1990) の実験データは意図的に係数 A_M と B_M の決定のためのデータから除いた. しかしカンラン石と共存する

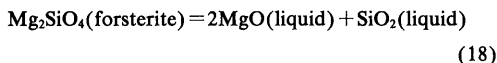
メルトがアルカリ岩組成の場合, 非アルカリ岩の場合と比較して $K_{\text{DFe/Mg}}^{\text{liq}}$ が低くなることは, Beattie et al. (1991) がコンパイルデータとして採用しなかった Gee and Sack (1988) や Sack and Carmichael (1984) による相平衡実験により実証されており, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ に富む組成領域で行われた Meen (1990) の実験データにおいて $K_{\text{DFe/Mg}}^{\text{liq}}$ が小さくなることは理解できる. 式 (16) では確かに Fig. 2 における $D_{\text{FeO}}^{\text{liq}} - D_{\text{MgO}}^{\text{liq}}$ の関係をよく説明することができるが, $D_{\text{FeO}}^{\text{liq}} - D_{\text{MgO}}^{\text{liq}}$ および $D_{\text{MnO}}^{\text{liq}} - D_{\text{MgO}}^{\text{liq}}$ 図における $K_{\text{DFe/Mg}}^{\text{liq}}$ と $K_{\text{DMn/Mg}}^{\text{liq}}$ の変化を再現できず, このことは, $(\gamma_{\text{MgO}}^{\text{liq}}/\gamma_{\text{MgO}}^{\text{liq}})/(\gamma_{\text{MgO}}^{\text{liq}}/\gamma_{\text{MgO}}^{\text{liq}})$ が一定ではないことに起因していると考えられる. $K_{\text{DFe/Mg}}^{\text{liq}}$ および $K_{\text{DMn/Mg}}^{\text{liq}}$ の変化を熱力学的に定式化するためには, カンラン石とメルトの活量係数比の変化を近似し得るモデルが必要となるだろう.

式 (16) とカンラン石の化学量論的制約条件 $\sum_M X_M^{\text{liq}} = 0.666$ を連立することで次式を得る.

$$X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} = X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} \left(0.666 - \sum_M B_M X_M^{\text{liq}} \right) / \left(X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} + \sum_M A_M X_M^{\text{liq}} \right) \quad (17)$$

式 (17) に Table 5 の係数 A_M と B_M を代入することにより, メルト組成のみからカンラン石の MgO を求めることができ, これを式 (16) に代入すれば, 係数 A_M と B_M が求まっているすべてのカンラン石中の元素の量をメルト組成のみから求めることができる.

Beattie (1993) はカンラン石飽和メルトの組成と平衡温度の関係を次のようにして定式化した. カンラン石-メルト間の平衡反応,



において、カンラン石を理想溶液とし、固相と液相の比熱が等しく自由エネルギー変化が温度と圧力の一次関数になると仮定すれば、次式を得る。

$$RT \ln \frac{(X_{\text{MgO}}^{\text{liq}}/0.666)^2}{(a_{\text{MgO}}^{\text{liq}})^2 a_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}} = \Delta H - T\Delta S + P\Delta V \quad (19)$$

ここで、 ΔH , ΔS および ΔV は、それぞれ反応におけるエンタルピー、エントロピー、体積変化である。これを温度について解けば、

$$T = \frac{(\Delta H + P\Delta V)/R}{\Delta S/R + 2\ln(X_{\text{MgO}}^{\text{liq}}/0.666) - 2\ln a_{\text{MgO}}^{\text{liq}} - \ln a_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}} \quad (20)$$

Beattie (1993) は試行錯誤的に $a_{\text{MgO}}^{\text{liq}}$ および $a_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}$ を近似するためのモデルを検討した。彼は式 (16) の係数 A_M と B_M を決定した実験データを用いて、 ΔH , ΔS および ΔV を決定し、Two-lattice melt model に類似する次の式を用いたとき、温度予測の誤差が小さいとした。

$$a_{\text{MgO}}^{\text{liq}} = X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} / \left(\sum_M X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} \right) \quad (21a)$$

(M=Mg, Fe, Ca, Mn, Co, Ni)

$$a_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} = (3X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})^{-2} (1 - X_{\text{FeO}}^{\text{liq}})^{7/2} (1 - X_{\text{TiO}_2}^{\text{liq}})^7 \quad (21b)$$

式 (20) の、 ΔH , ΔS および ΔV について、Beattie (1993) が決定した値、および本稿のデータセット 1~3 から決定された値を Table 5 にまとめた。式 (20) に式 (17) を代入することで、メルト組成のみからカンラン石飽和メルトの温度を予測できる。

4-4 正則溶液モデル

式 (12) および (20) は、反応の過剰化学ポテンシャルの変化に関する項を組成の関数として近似し、反応の自由エネルギー変化に関する項を、分配実験データから経験的に決定するものであった。しかし固相および液相の熱力学特性は分配実験などは独立に実験的に決定できるものであるため、本来、固相-液相間の元素分配関係は独立に測定された熱力学データと整合性のあるものでなければならない。カンラン石-メルト間の平衡関係を考えよう。前述したように、式 (6) における反応の過剰化学ポテンシャル $\mu_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ex}, T, P}$

($= RT \ln \gamma_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{liq}, T, P} (\gamma_{\text{MgO}}^{\text{liq}, T, P})^{0.5} / \gamma_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}, T, P}$) は、熱力学データから $\Delta G_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{liq}, T, P}$ を計算し、分配実験データから式 (6) の左辺を求めれば計算できる。一方、カンラン石の活量-組成関係は斜方輝石との元素分配関係や活量測定および結晶内交換平衡実験から明らかにされており、 $RT \ln \gamma_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{liq}, T, P}$ は組成の関数として既に知られている (Sack and Ghiorso, 1989; Hirshmann, 1991)。よって、液相の過剰化学ポテンシャル、 $RT \ln \gamma_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{liq}, T, P}$ と $RT \ln \gamma_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{liq}, T, P}$ を正則溶液モデルなどを用いて組成の関数として近似し、既知の

$\Delta G_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{liq}, T, P}$ 、カンラン石-メルト間の平衡組成関係および $RT \ln \gamma_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{liq}, T, P}$ を再現するように、正則溶液の相互作用係数を求めることにより、固相-液相間の元素分配関係を温度-圧力-組成の関数として定式化することができる。このような研究が Ghiorso のグループによって進められた (Ghiorso and Carmichael, 1980; Ghiorso et al., 1983; Hirschmann and Ghiorso, 1994; Ghiorso and Sack, 1995)。

Ghiorso and Sack (1995) は系の温度、圧力が 900~1700°C, 1 bar~40 kbar, 組成がコマチアイト、地球および月の玄武岩、安山岩、デイサイトなどの非アルカリ岩およびトラカイトなどのアルカリ岩に相当する火山岩を用いた実験における、1423 の平衡共存する固相-液相の組成のデータセットにより、メルトを正則溶液と仮定した熱力学解析を行った。ここでシリケイトメルトは 12 成分系の酸化物 (SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - MgCr_2O_4 - Fe_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 - CaSiO_3 - Na_2SiO_3 - KAlSi_3O_8 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - H_2O) の混合溶液であると仮定された。このときの固相-液相間の化学反応を、固相における端成分の化学式、 φ_p 、液相における k 番目の端成分の化学式 c_k 、およびその化学量論係数 $\nu_{p,k}$ を用いて、

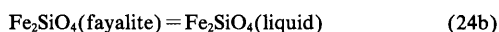
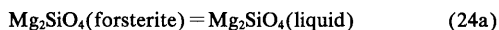
$$\varphi_p = \sum_{k=1}^n \nu_{p,k} c_k \quad (22)$$

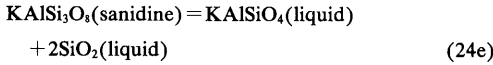
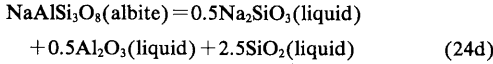
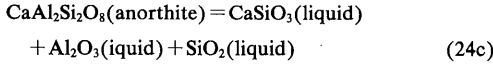
と一般化するとき、両辺に対応する化学ポテンシャルが等しいことから次式を得る。

$$\mu_p^{\text{liq}} = \sum_k \nu_k \left(\mu_{c_k}^{\text{liq}} + RT \ln X_k^{\text{liq}} + \sum_{j \neq i} W_{ij} X_j^{\text{liq}} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j W_{ij} X_i^{\text{liq}} X_j^{\text{liq}} \right) \quad (23)$$

ここで、 μ_p^{liq} は固相 p の化学ポテンシャル、 $\mu_{c_k}^{\text{liq}}$ は c_k の純相の化学ポテンシャル、 W_{ij} は液相における i - j 間の相互作用係数である。Ghiorso and Sack (1995) はカンラン石、輝石、斜長石、スピネル、鉄チタン酸化鉱物、リューサイト、アバタイト、クリストバライトおよびトリディマイト-メルト間の化学平衡に対して式 (21) を表わし、既報の熱力学データと元素分配実験データを代入することにより、最小二乗法で 66 の液相の正則溶液パラメータ (W_{ij}) を決定した。これにより、上記の鉱物とメルト間の元素分配関係が組成-温度-圧力の関数として定式化された。

彼等が決定した正則溶液モデルにおける相互作用係数を用いてメルト組成と圧力から温度と固相の組成を次のようにして求めることができる。カンラン石-メルトおよび斜長石-メルト間の化学平衡に対して、次の反応を考える。





系の圧力とメルト組成が既知のとき、独立な未知数の数は固相がカンラン石の場合 $2(T, X_{\text{MgO}}^{\text{liq}}(X_{\text{FeO}}^{\text{liq}}=0.666-X_{\text{MgO}}^{\text{liq}}))$ 、斜長石の場合は $3(T, X_{\text{CaO}}^{\text{liq}}, X_{\text{Na}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}(X_{\text{FeO}_5}^{\text{liq}}=0.2-X_{\text{CaO}}^{\text{liq}}-X_{\text{Na}_2\text{O}_3}^{\text{liq}}))$ である。一方、化学平衡下ではカンラン石は反応 (24a) と (24b)、斜長石は反応 (24c)、(24d) および (24e) のそれぞれに対して、式 (23) が成立する。よって独立な未知数の数と制約条件の数は等しく、Newton-raphson 法により既知の圧力とメルト組成から共存する鉱物組成と平衡温度は一義的に決定できる。ただしこのとき、式 (23) の熱力学定数について、彼等がメルトの相互作用係数を決定するために用いた定数、すなわちメルト端成分に対して Ghiorso and Sack (1995) の Table A1 の値、カンラン石と斜長石の端成分に対して Berman (1988) の値 (アノーサイトについては Ghiorso and Sack (1995) の Table A1 の値)、カンラン石と斜長石の混合の熱力学特性に対してそれぞれ Sack and Ghiorso (1989) および Elkins and Grove (1990) の値を用いる必要がある。

4-5 その他の分配モデル

前述した 4 モデルは、熱力学的定式化に基づく元素分配関係の考察であった。これら以外に、実験データに基づいて経験的にカンラン石-メルトおよび斜長石-メルト間の元素分配関係を表すための、いくつかの近似式もまた報告されている。ここではそれらについて紹介する。

4-5-1 カンラン石-メルト

平衡共存するカンラン石-メルト間の温度-圧力-組成関係を近似するための最も簡便な方法は、交換分配係数の値を温度-圧力-組成の関数で近似することである。これまでにカンラン石-メルト間の交換分配係数を近似する以下の経験的な式が報告されている。

高橋 (1986) は未分化な玄武岩にそれと平衡共存するカンラン石斑晶を加えて初成マグマの組成を推定するというモデル計算を行う目的で、 $K_{\text{DM}^{\text{liq}}/\text{Mg}}^{\text{liq}}$ の組成依存性を高圧下におけるマントルカンラン岩の融解実験データおよび玄武岩組成での分配実験データに基づき検討した。その結果、M-Mg 交換分配係数 (M=Fe, Mn, Ni) が次式で近似できるとした。

$$K_{\text{DM}^{\text{liq}}/\text{Mg}}^{\text{liq}} = A_{\text{M}} + B_{\text{M}}(X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} + 0.33X_{\text{FeO}}^{\text{liq}}) \quad (25)$$

ただし全鉄が 2 価であると仮定する。式 (25) を Takahashi and Irvine (1980) による次式、

$$D_{\text{MgO}}^{\text{liq}} = \frac{0.666}{X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} + \sum_{\text{M}} K_{\text{DM}^{\text{liq}}/\text{Mg}}^{\text{liq}} X_{\text{M}}^{\text{liq}}} \quad (26)$$

に代入することで、メルト組成からカンラン石の組成が予測できる。

Gee and Sack (1988) はメリライトネフェリナイトマグマの相平衡を調べるために、1 気圧、QFM buffer においてアルカリ岩を用いた相平衡実験を行い、ネフェリン、リューサイトおよびメリライトなどと共存するカンラン石は、メルトとの $K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}}^{\text{liq}}$ が非アルカリ岩の場合よりも低くなることを明らかにした。そして彼等の実験データに、Sack *et al.* (1987) によるウガンダイト、アルカリ玄武岩および Grove *et al.* (1982) によるソレアイト組成 (いずれも 1 気圧) での実験データを加えた合計 116 の分配実験データに基づき、 $K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}}^{\text{liq}}$ が経験的に次式で近似できるとした。

$$\ln K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}}^{\text{liq}} = A + B \frac{S}{S + CA + M} + C \left(\frac{S}{S + CA + M} \right)^2 \quad (27)$$

ここで、

$$S = X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} - 2X_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{liq}} - 4X_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{liq}}$$

$$CA = X_{\text{CaO}}^{\text{liq}} + X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{liq}} + X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{liq}} + 3X_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{liq}} + X_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{liq}} - \frac{1}{3}X_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{liq}}$$

$$M = X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} + X_{\text{MnO}}^{\text{liq}} + X_{\text{MgO}}^{\text{liq}}$$

Carmichael and Ghiorso (1990) はカンラン石-メルト間の化学平衡に対する酸素分圧依存性を検討し、同一の火山岩を用いた酸素分圧の異なる (QFM と Air) 実験の結果を比較しても、 $K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}}^{\text{liq}}$ は変化しないことから、 $K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}}^{\text{liq}}$ が酸素分圧に依存しないことを指摘した。ただし、彼等がコンパイルしたメルト中の SiO_2 量が 41.9 wt% 以上 66.6 wt% 以下、温度と酸素分圧がそれぞれ 1064~1400°C、 $\log f_{\text{O}_2}$ で -0.68~-14.1 まで変化する合計 296 の 1 気圧の実験データに基づくと、 $K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}}^{\text{liq}}$ には組成依存性があり、次の式で近似できるとした。

$$\ln K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}}^{\text{liq}} = A + \frac{B}{T(\text{K})} + C(X_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{liq}} + X_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{liq}}) + DX_{\text{CaO}}^{\text{liq}} \quad (28)$$

Putirka *et al.* (1996) は彼等が作成した輝石地質温度圧力計をハワイ、マウナケアの火山岩に対して応用する際、まず火山岩中で輝石斑晶と共存しているカンラン石斑晶がガラスと平衡であるか否かを検証する目的で、分配実験データのコンパイルによりカンラン石-メルト間の元素分配関係の温度-圧力-組成依存性を調べた。そして圧力変化が 1 bar~100 kbar、玄武岩を主とする分配実

Table 6. Constants of Eqs. 25, 27, 28 and 29.

Source of constants	Equation	n	A	B	C	D	r
Takahashi (1986)	25, M=Fe	35	0.270	0.0030			
Takahashi (1986)	25, M=Mn	33	0.190	0.0021			
Takahashi (1986)	25, M=Ni	34	2.800	-0.0330			
Gee and Sack (1988)	27	116	-2.575	5.057	-4.28		
Carmichael and Ghiorso (1990)	28	296	-1.361	1095	-5.11	-3.242	
Putirka et al. (1996)	29	190	-1.870	11.07	1.670	-14.11	
	25, M=Fe	848	0.242 (±0.003)	0.0028 (±0.0002)			0.302
	25, M=Mn	579	0.241 (±0.007)	0.0007 (±0.0005)			0.042
This study	25, M=Ni	78	3.070 (±0.079)	-0.0443 (±0.0035)			0.698
Data set 1	27	848	-2.513 (±0.084)	4.711 (±0.398)	-3.689 (±0.469)		0.592
	28	848	-1.294 (±0.058)	700 (±92)	-4.183 (±0.152)	-1.550 (±0.129)	0.549
	29	848	-1.577 (±0.061)	10.10 (±1.42)	0.923 (±0.127)	-20.33 (±0.856)	0.492
	25, M=Fe	650	0.256 (±0.004)	0.0017 (±0.0002)			0.185
	25, M=Mn	482	0.243 (±0.006)	0.0007 (±0.0004)			0.047
This study	25, M=Ni	67	3.088 (±0.079)	-0.0440 (±0.0037)			0.705
Data set 2	27	650	-2.353 (±0.071)	3.781 (±0.344)	-2.517 (±0.412)		0.713
	28	650	-2.292 (±0.068)	2289 (±105)	-4.738 (±0.137)	-2.370 (±0.110)	0.689
	29	650	-2.732 (±0.126)	1434000 (±182200)	1.310 (±0.132)	-23.37 (±0.993)	0.559
	25, M=Fe	515	0.299 (±0.004)	0.0001 (±0.0002)			0.021
	25, M=Mn	352	0.256 (±0.010)	-0.0001 (±0.0006)			0.007
This study	25, M=Ni	64	3.180 (±0.091)	-0.0473 (±0.0038)			0.726
Data set 3	27	515	-6.097 (±0.682)	19.44 (±2.787)	-18.75 (±2.843)		0.335
	28	515	-1.671 (±0.059)	1090 (±96)	-2.491 (±0.236)	-0.903 (±0.128)	0.361
	29	515	-1.705 (±0.084)	17.06 (±2.63)	1.191 (±0.179)	-16.84 (±1.379)	0.350

n; the number of experiments used

r; the correlation coefficient of the regression

験データに Gee and Sack (1988) のアルカリ岩のデータを加えた合計 190 の実験データに基づき、 $K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}}$ が次の式で近似できるとした。

$$\ln K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}} = A + B \frac{P(\text{kbar})}{T(\text{K})} + C X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} + D (X_{\text{NaO}_{0.5}}^{\text{liq}} X_{\text{AlO}_{1.5}}^{\text{liq}}) \quad (29)$$

なお全鉄が 2 価であると仮定する。

式 (25), (27), (28), (29) について、各文献で報告された式の係数と、本稿のデータセット 1~3 から決定された係数を、Table 6 に示す。M=Fe, Mn の式 (25) の相関はいずれのデータセットに対しても悪い。式 (27), (28), (29) の相関係数はデータセット 2 に対して大きく、データセット 3 に対して小さい。

$K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}}$ は圧力で変化するだろうか。Ulmer (1989) は 4 種類の玄武岩組成 (全岩の SiO₂ 量 45~47 wt%, Al₂O₃ 量 11~14 wt%, MgO 量 12~20 wt%, Na₂O+K₂O 量 2.6~1.4 wt%) の試料を用いて、温度、圧力範囲 1000~1450°C, 1 bar~30 kbar でカンラン石-メルト間の元素分配関係の温度-圧力依存性を考察した。その結果、 $K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}}$ は温度に依存しないが圧力の増加に比例して増加し、次式で近似できることを指摘した。

$$\ln K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}} = -0.5214 + 0.00323P(\text{kbar}) \quad (30)$$

式 (30) によると、1 bar~30 kbar の圧力変化に対して $K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}}$ は 0.30~0.37 まで変化する。しかしながら Fig. 2 に示したように、1 bar で行われた実験データのみを考

えても $K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}}$ の変化はより大きいものであり、本稿のデータセット 3 における 1 bar での実験結果のほとんどが $K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}} = 0.27\sim0.39$ の範囲内にある。Ulmer (1989) の実験は狭い組成範囲内で行われたものである。つまり $K_{\text{DFe}^{\text{liq}}/\text{Mg}}$ の圧力依存性は組成依存性と比較すると小さく、式 (30) の関係はあらゆる組成の玄武岩に対して普遍的に成り立つものではないと考えられる。

4-5-2 斜長石-メルト

斜長石-メルト間の元素分配関係の経験的近似式としては次のものがある。

Grove et al. (1992) は MORB の結晶分別作用を考察するため、MORB を用いて 1 bar~10 kbar の圧力範囲で相平衡実験を行った。そして相平衡関係を温度-圧力-組成の関数として定式化して結晶分別作用をモデリングするために、彼等の実験データに玄武岩~安山岩組成、1 bar~27 kbar で行われた既報のデータを加えた合計 171 の斜長石-メルト間の元素分配実験データにより、斜長石-メルト間の Ca-Na 交換分配係数 ($K_{\text{BCa}^{\text{liq}}/\text{Na}}$) を次のような経験式で近似した。

$$\ln K_{\text{BCa}^{\text{liq}}/\text{Na}} = A + BP(\text{bar}) + C(1 - X_{\text{NaAlO}_2}^{\text{liq}})^2 + D(1 - X_{\text{CaAlO}_2}^{\text{liq}})^2 \quad (31)$$

ここで、 $K_{\text{BCa}^{\text{liq}}/\text{Na}} = X_{\text{CaO}}^{\text{liq}} X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} X_{\text{NaAlO}_2}^{\text{liq}} / (X_{\text{NaO}_{0.5}}^{\text{liq}} X_{\text{CaAl}_2\text{O}_4}^{\text{liq}})$ である。

Kinzler and Grove (1992) は海嶺上部マントルにおける 5 相共存系 (メルト-カンラン石-斜長石-オーゾジャイ

Table 7. Constants of Eqs. 31, 32, and 33.

Source of constants	Eq.	n	A	B	C	D	E	r
Grove et al. (1992)	31	171	11.1068	-0.03380	-4.4719	-6.9707		
Kinzler and Grove (1992)	32	39	1242	9.00	-120	-88.8	-6.60	
Panjasawatwong et al. (1995)	33	20	-63970	-164.1	-2575.3	41.836	33.434	
This study	31	528	10.1050 (± 0.337)	-0.03496 (± 0.00269)	-7.3997 (± 0.3005)	-3.3677 (± 0.3926)		0.724
Data set 4	32	528	1297 (± 4.32)	7.02 (± 0.22)	-204 (± 9.28)	-75.3 (± 5.80)	-7.15 (± 0.89)	0.864
	33	528	-99823 (± 12903)	-38.7 (± 15.6)	-1048.7 (± 104.5)	36.102 (± 1.014)	8.744 (± 1.673)	0.826
This study	31	422	10.9043 (± 0.361)		-8.1014 (± 0.3488)	-3.5433 (± 0.4505)		0.755
Data set 5	32	422	1304 (± 3.90)		-248 (± 8.66)	-49.2 (± 5.29)	-3.29 (± 0.82)	0.820
	33	422	-103919 (± 15584)	-19.5 (± 18.6)		34.258 (± 1.154)	5.969 (± 1.916)	0.808
This study	31	289	-0.9339 (± 1.240)	-0.00003 (± 0.00001)	-9.6221 (± 0.4977)	9.8691 (± 1.4251)		0.617
Data set 6	32	289	1289 (± 4.05)	7.41 (± 0.35)	-213 (± 8.75)	-17.6 (± 10.0)	-7.52 (± 0.98)	0.899
	33	289	-181045 (± 14728)	-45.7 (± 18.7)	-816.6 (± 139.2)	60.594 (± 1.481)	-4.509 (± 1.679)	0.915

n; the number of experiments used

r; the correlation coefficient of the regression

Table 8. Standard deviations of prediction of olivine compositions (mol%) and temperature ($^{\circ}\text{C}$).

Equation or Model	Model parameter	Data set 1				Data set 2				Data set 3			
		T	MgO	MnO	NiO	T	MgO	MnO	NiO	T	MgO	MnO	NiO
Eq. 1a,1b,1c	This study	30				28				25			
Two-lattice melt model	Nielsen and Dungan (1983)	46	2.8	0.08	0.56	36	2.8	0.07	0.60	38	1.6	0.07	0.39
	This study ^a	53	2.7	0.08	0.69	33	1.7	0.07	0.49	39	1.9	0.08	0.50
	This study ^b					29	1.7	0.10	0.63				
Ariskin model	Ariskin et al. (1986,1993)	40	2.8			36	2.8			35	1.6		
	This study	40	2.6			36	2.5			32	1.9		
Beattie model	Beattie et al. (1991), Beattie (1993)	59	1.9	0.08	0.37	45	1.9	0.07	0.40	45	1.7	0.08	0.26
	This study	32	1.8	0.08	0.31	27	1.7	0.07	0.33	21	1.2	0.08	0.25
Reguler solution model	Ghiorso and Sack (1995)	44	1.8			40	1.7			38	1.7		
Eq. 25	Takahashi (1986)		2.4	0.10	0.37		2.4	0.10	0.40		1.5	0.09	0.36
	This study		2.1	0.08	0.34		2.1	0.07	0.37		1.4	0.08	0.28
Eq. 27	Gee and Sack (1988)		1.4				1.2				1.2		
	This study		1.4				1.2				1.1		
Eq. 28	Carmichael and Ghiorso (1990)		1.5				1.3				1.2		
	This study		1.4				1.2				1.1		
Eq. 29	Putirka et al. (1996)		2.2				2.0				1.4		
	This study		1.8				1.6				1.3		

Model parameter; the parameters of equation or model used to predict olivine compositions and temperature

^a the parameters found by least square regression onto Eq.12^b the parameters found by least square regression onto Eq.14

ト斜方輝石（またはピジョン輝石）で安定なメルト組成の温度、圧力、全岩組成変化を調べるために、MORBを用いて9~16 kbarの圧力範囲で相平衡実験を行った。彼等は、玄武岩組成で上記5相が共存している既報の実験データを加えた、温度、圧力変化が1140~1374 $^{\circ}\text{C}$ 、1 bar~16 kbarにわたる合計39の実験データに基づき、これら5相が共存するときの平衡温度が、次式で近似できることを示した。

$$T(^{\circ}\text{C}) = A + B(P(\text{kbar}) - 0.001) + C(1 - \text{Mg}\#) + D\text{NaK}\# + E\text{TiO}_2 \quad (32)$$

ここで、全鉄を2価と仮定し、 $\text{Mg}\# = X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} / (X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} + X_{\text{FeO}}^{\text{liq}})$ 、 $\text{NaK}\# = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$ （重量比）、 TiO_2 はwt%である。

Panjasawatwong *et al.* (1995)は島弧の玄武岩やMORBなどで観察されるアノサイト成分に富む斜長石とメルトの元素分配関係の圧力およびメルト中の H_2O 量に対する変化を調べる目的で、温度940~1340 $^{\circ}\text{C}$ 、圧力5~10 kbar, dryおよび全岩の H_2O 量2または5 wt%の条件で分配実験を行った。そして系が無

水の場合は、斜長石のアノサイト成分量はメルト組成、温度および圧力と次式のような関係があることを報告した。

$$\text{An}(\text{mol}\%) = \frac{A}{T(\text{K})} + B + C \frac{P(\text{kbar})}{T(\text{K})} + D \ln \left(\frac{X_{\text{CaO}}^{\text{liq}}}{X_{\text{CaO}}^{\text{liq}} + X_{\text{NaO}_{0.5}}^{\text{liq}}} \right) + E \ln \left(\frac{X_{\text{AlO}_{1.5}}^{\text{liq}}}{X_{\text{AlO}_{1.5}}^{\text{liq}} + X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}} \right) \quad (33)$$

式(31)、(32)、(33)について、各文献で報告された式の係数と、本稿のデータセット4~6から決定された係数を、Table 7に示す。式(31)~(33)は玄武岩組成の実験から経験的に見いだされたものであったが、データセット4に対する相関は比較的良好、このことはこれらの式が玄武岩組成を超えた幅広い組成範囲に対して応用可能であることを示す。

5. 各元素分配モデルの誤差の評価

4章で述べた各モデルを用いて、既知の液組成と圧力

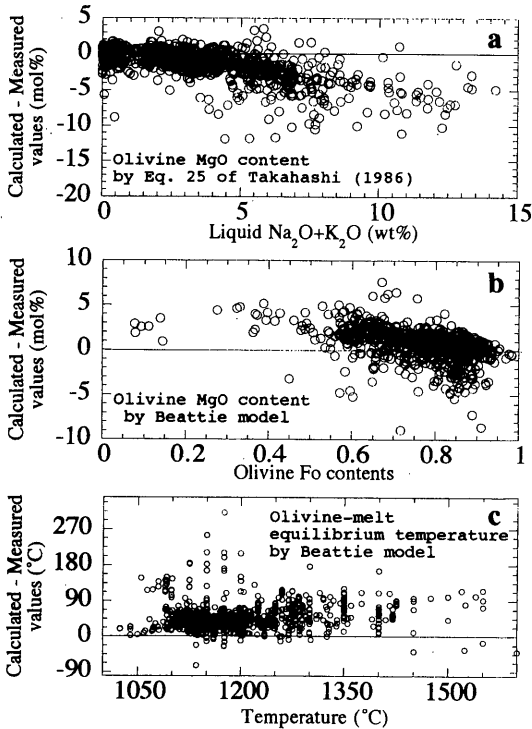


Fig. 9a, b, c. Systematic variations of differences between calculated MgO content of olivine and equilibrium temperature against that of the measured values. (a) Plot of differences between calculated and measured olivine compositions as a function of Na₂O+K₂O content of liquid; calculation by Eq. (25) using parameters of Takahashi (1986); (b) plot of differences between calculated and measured olivine compositions; calculation by Eq. 17 using parameters of Beattie *et al.* (1991); (c) plot of differences between calculated and experimental equilibrium temperature by Eq. 20 using parameters of Beattie (1993).

から鉱物組成と平衡温度または液組成、圧力、温度から鉱物組成を予測するとき、各々にどの程度の誤差があり、どのモデルの誤差が少ないのだろうか。また本稿で紹介した各モデルの多くは玄武岩〜安山岩に対して考察されたものである。各モデルはこの組成範囲を超えて外挿したときどのような誤差を生じるのだろうか。本稿ではこれらを検討するために、各文献で報告されたモデル係数および本稿のデータセット1〜6により決定されたモデル係数を用いて温度予測および組成予測を行い、次式で定義される標準誤差 σ ,

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - X_i)^2 / n} \quad (34)$$

(n はデータの数, x_i は i 番目のデータの実測値, X_i は

i 番目のデータの予測値)

を相互に比較する。なお以後本稿では式 (34) で定義される標準誤差を単に誤差と呼ぶものとする。もしも各予測における誤差が少なくとも温度測定および化学分析の誤差よりも大きいならば、これは有意の差と考えてよい。Holloway and Wood (1988) は相平衡実験における温度の誤差は、実験者、実験方法により $\pm 1 \sim 30^\circ\text{C}$ まで変わり得るとしている。また本稿のコンパイルデータは2章で述べたとおり、カンラン石および斜長石のカチオン数の和がある一定の値以内のデータを用いている。これらの点から、本稿では温度について $\pm 10^\circ\text{C}$ 、カンラン石の MgO 量および斜長石の CaO 量について $\pm 0.5 \text{ mol\%}$ 以上の誤差がある場合についてのみ、これを有意の差とする。

5-1 カンラン石の組成および平衡温度予測の誤差

各モデルにおけるカンラン石の組成予測および平衡温度予測の誤差を Table 8 にまとめる。各文献で報告されたモデル式の係数を用いたときのデータセット 1 における残差の系統的変化を Fig. 9 に示す。Two-lattice melt model, Ariskin model, Takahashi (1986) による式 (25) を用いたときに計算されるカンラン石の MgO 量は、メルト中の Na₂O+K₂O の増加とともに、実測値よりも少なくなる (Fig. 9a)。Beattie model では X_{Fo} が 0.7 以下の場合、計算されるカンラン石の MgO 量は実測値よりも多くなる傾向がある (Fig. 9b)。これらの傾向は、各文献で報告されたモデル式の係数、本稿で決定した係数のいずれを用いた場合にも認められた。また Beattie model による温度予測では、Beattie (1993) による係数を用いた場合、計算される温度は実測値よりも全体的に約 50°C 高い (Fig. 9c)。

式 (1a)~(1c) による温度予測の残差には系統的変化が認められなかった。このことは式 (1a)~(1c) に他のメルト組成の項を加えても温度-圧力-組成間の相関は変わらないことを意味する。温度予測については式 (1a)~(1c) および Beattie (1993) の式 (20) に本稿で決定した係数を用いた場合最も誤差が少ない。

Gee and Sack (1989) の式 (27), Carmichael and Ghiorso (1990) の式 (28) を用いた場合の組成予測の誤差は、データセット 1~3 に対して彼等が決定した係数を用いた場合、および本稿で決定した係数を用いた場合のいずれも誤差は変わらず、本稿で比較したモデルのうちでは最も誤差が少ない。つまりこれらのモデルおよび彼等が決定した係数は本稿のコンパイルデータの全組成および温度、圧力範囲に対して外挿できる。

Two-lattice melt model, Ariskin model, Ghiorso and

Sack (1995) による正則溶液モデルを比較すると、温度予測の誤差はいずれも変わらないが、組成予測についてはデータセット 1 および 2 に対して正則溶液モデルの誤差が小さい。玄武岩～安山岩組成であるデータセット 3 に対してはこれら 3 つのモデルの誤差は変わらない。

カンラン石の MnO および NiO 予測については、いずれのモデルも誤差はほとんど変わらない。本稿では取り上げなかったがカンラン石-メルト間の Mn, Ni 分配の定式化は Kinzler *et al.* (1990) および Hirshmann and Ghiorso (1994) によっても行われている。これらはメルトに対して正則溶液モデルを仮定し、元素分配関係を再現するように相互作用係数を決定するものである。Hirshmann and Ghiorso (1994) によると彼等のモデル、Kinzler *et al.* (1990) のモデルおよび Beattie *et al.* (1991) のモデルによるカンラン石の MnO および NiO 予測の誤差は変わらず、Hirshmann and Ghiorso (1994) はこの理由を各予測値の誤差が分析誤差と同程度の大きさであるためと考えている。

5-2 斜長石の組成および平衡温度予測の誤差

各モデルにおける斜長石の組成予測および平衡温度予測の誤差を Table 9 にまとめる。各文献で報告されたモデル式の係数を用いたときのデータセット 4 における残差の系統的変化を Fig. 10 に示す。Two-lattice melt model は斜長石の CaO 予測および温度予測の残差がメルト中の SiO₂ 量と相関がある (Fig. 10a, b)。このような傾向は本稿で決定した係数を用いた場合、および式 (14) に対する最小二乗法で決定した係数を用いた場合にもみられた。Ariskin model に彼等が決定した係数を用いたときに計算される平衡温度は、An > 0.9 の場合実測値よりも著しく低く (Fig. 10d)、メルト中の MgO 量の減少とともに計算される斜長石の CaO 量は実測値よりも少なくなる

(Fig. 10c)。Panjasawatwong *et al.* (1995) による式 (33) において、彼等が決定した変数を用いたとき、メルト中の CaO/Al₂O₃ 比の増加とともに斜長石の CaO 量は実測値よりも少なくなる (Fig. 10e)。

Grove *et al.* (1990) の式 (31)、Kinzler and Grove (1990) の式 (32) および本稿で決定した係数を用いたときの Panjasawatwong *et al.* (1995) の式 (33) により計算される斜長石の CaO 量と平衡温度の誤差はすべてのデータセットで変わらず、また誤差も少ない。つまりこれらの式は本稿のコンパイルデータの全組成および温度、圧力範囲に対して適用できる。Two-lattice melt model, Ariskin model, Ghiorso and Sack (1995) による正則溶液モデルを比較すると、すべてのデータセットについて斜長石の CaO 量と平衡温度の誤差のいずれも正則溶液モデルの誤差が最も少ない。

6. カンラン石-メルトおよび斜長石-メルト間の元素分配に関する今後の課題

最後にカンラン石-メルトおよび斜長石-メルト間の元素分配に関する今後の課題として、筆者の考えを述べる。本稿で紹介したカンラン石-メルト間の元素分配関係の各モデルのうち、カンラン石の組成以外の変数から予測したカンラン石の MgO 量の誤差が最も少ないのは、Gee and Sack (1988) および Carmichael and Ghiorso (1990) の式であった。これらの式は、メルトの Na および K の増加に対する $K_{\text{DFe}^{\text{Al}}/\text{Mg}}$ の減少を再現している。カンラン石とメルトの間の Fe と Mg の分配関係がメルト中の Na および K の量に依存することについて物理化学的解釈を与えることは重要であろう。Takahashi (1978) は SiO₂-FeO-MgO-K₂O 系における $K_{\text{DFe}^{\text{Al}}/\text{Mg}}$ の組成依存性を測定し、K₂O の増加に従い $K_{\text{DFe}^{\text{Al}}/\text{Mg}}$ が 0.38 から

Table 9. Standard deviations of prediction of plagioclase compositions (mol%) and temperature (°C).

Equation or Model	Model parameter	Data set 4			Data set 5			Data set 6		
		T	CaO	KO _{0.5}	T	CaO	KO _{0.5}	T	CaO	KO _{0.5}
Two-lattice melt model	Drake (1976)	50	2.4		43	2.4		43	2.0	
	This study ^a	66	2.6		57	2.8		47	2.1	
	This study ^b				38	2.2				
Ariskin model	Ariskin and Barmina (1990), Ariskin <i>et al.</i> (1993)	56	3.8		55	4.0		63	3.2	
	This study	41	1.8		40	1.7		30	1.8	
Reguler solution model	Ghiorso and Sack (1995)	35	1.2	0.18	32	1.2	0.18	32	1.0	0.12
Eq. 31	Grove <i>et al.</i> (1992)		1.7			1.6			1.5	
	This study		1.5			1.4			1.3	
Eq. 32	Kinzler and Grove (1992)	33			30			27		
	This study	29			25			22		
Eq. 33	Panjasawatwong <i>et al.</i> (1995)		2.3			2.2			2.5	
	This study		1.4			1.5			1.0	

Model parameter; the parameters of equation or model used to predict plagioclase compositions and temperature

^a the parameters found by least square regression onto Eq.12

^b the parameters found by least square regression onto Eq.14

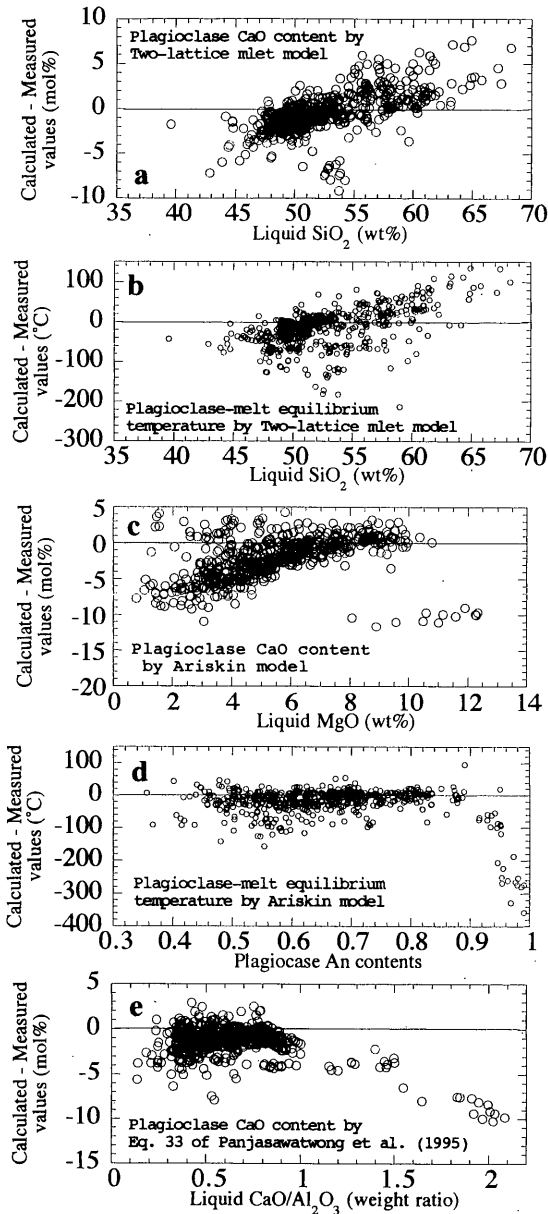


Fig. 10a, b, c, d, e. Differences between calculations and experiental observations. (a), (b) CaO content of plagioclase and temperatutre for plagioclase-melt pairs calculated by the Twolattice melt model using parameters of Drake (1976) as a function of liquid SiO₂ content; (c), (d)CaO content of plagioclase and temperatutre for plagioclase-melt pairs calculated by the Ariskin model using parameters of Ariskin and Barmina (1990) as a function of liquid MgO and An content of plagioclase, respectively; (e) CaO content of plagioclase calculated by Eq. 33 using parameters of Panjasawatwong *et al.* (1995) as a function of CaO/Al₂O₃ ratio of liquid.

0.27まで減少することを報告した。しかしこの値は天然のアルカリ岩での測定値(0.17~0.24; Gee and Sack, 1988)よりも大きい。Bottinga and Weill (1972)が指摘したように、メルト中でのNaとKの挙動およびメルトの構造は系にAlがあるか否かで大きく異なるため、この差は天然系にAlが含まれていることを反映しているのかもしれない。今後、SiO₂-FeO-MgO-Na₂O系やSiO₂-Al₂O₃-FeO-MgO-K₂O系などでの分配実験によりK^{Al}/_{Mg}の変化を詳細に調べる必要があるだろう。

本稿で紹介した熱力学的定式化に基づくモデルのうちで、メルト組成からの斜長石組成予測の誤差が最も少ないのは、Ghiorso and Sack (1995)の正則溶液モデルであることが分かった。既知の熱力学データを考慮した熱力学的方程式が元素分配関係をよく近似できる理由は、何が何に依存して変化するのか、どの項が定数でどの項が組成依存性をもつのか、といったことを的確に近似しているためと考えられる。そもそも、相平衡関係を定式化して岩石学的考察に役立てるという実用的用途以前に、元素分配をそれ以外の既知の物理化学的観察事実と整合性を保つように定式化することは、基本的に重要であろう。そういう点では、今後天然系での固相-液相間の元素分配関係だけでなく、従来報告されてきた多数の試薬合成系での元素分配関係(例えば, Schairer, 1957; Roth *et al.*, 1987)や鉱物の融解エンタルピー変化(例えば, Richet and Bottinga, 1984), ラマンスペクトルにより確認されているメルト構造を考慮したメルトの配置エンタルピー変化(例えば, Mysen, 1997; Mysen and Frantz, 1994), などとも整合性のある包括的モデルの登場が望まれる。

本稿の3章では、Fig. 6で認められたD^{Fe}とD^{Mg}の関係の酸素分圧依存性については論じなかった。また斜長石-メルト間のFe-Mg分配関係を熱力学的に定式化した例はこれまでに知られていない。その理由はEPMA分析では斜長石中のFe³⁺/Fe²⁺比が不明であり、Fe³⁺およびFe²⁺を含むそれぞれの斜長石の化学ポテンシャルを定義することができないためである。Fig. 6に示した実験データの多くはD^{Fe}やD^{Mg}の測定のために行われた実験ではないために、各分配係数そのものの誤差も大きいと考えられる。今後、まずメルト中のFe₂O₃量が無視できるほど少ないIW bufferのような低酸素分圧下(Carmichael and Ghiorso, 1990)で、多くの精密な実験を行って斜長石-メルト間のFe²⁺分配を定式化し、その後より高酸素分圧条件下におけるFe²⁺分配の定式化からの系統的ずれを見るような実験が必要であろう。

7. ま と め

既報の多数の相平衡実験および元素分配実験結果より、カンラン石-メルトおよび斜長石-メルト間の元素分配実験データをコンパイルし、これまでに明らかにされている分配係数の変化の要因をまとめ、それらに対して熱力学的考察を行った。次に、これらデータに基づいて、これまでに報告されているカンラン石-メルトおよび斜長石-メルト間の元素分配関係を定式化するための熱力学的および経験的モデルを紹介し、各モデルの変数を再決定した。そして、報告された係数および本稿で決定した係数を用いて、既知のメルト組成と圧力から鉱物組成と平衡温度を予測ときに生じる各モデルの誤差について考察した。その結果分かったことは次の通りである。

(1) Two-lattice melt model, Ariskin model による斜長石-メルト間の平衡温度予測とカンラン石、斜長石の組成予測, Beattie model および Takahashi (1986) の式によるカンラン石の組成予測では、残差が組成に対して系統的に変化し、これらのモデルが適用できる組成範囲は限られる。

(2) カンラン石-メルト間の平衡温度予測では、Beattie (1993) の式に本稿で決定した係数を用いた場合および本稿の式 (1a, b, c) を用いた場合に最も誤差が少ない。

(3) カンラン石の組成予測では、MgO 予測に対して Gee and Sack (1988) の式および Carmichael and Ghiorso (1990) の式を用いたときに最も誤差が少ない。MnO および NiO 予測では各モデルで差がない。

(4) 斜長石-メルト間の平衡温度予測では、Kinzieler and Grove (1992) の式を用いた場合に誤差が最も少ない。

(5) 斜長石の組成予測では、Ghiorso and Sack (1995) の正則溶液モデル, Grove *et al.* (1992) の式, および本稿で決定した係数を用いた Panjasawatwong *et al.* (1995) の式を用いた場合に、誤差が最も少ない。

本稿で紹介したモデルのうち、Two-lattice melt model, Ariskin model および Ghiorso and Sack (1995) の正則溶液モデルは、カンラン石および斜長石以外の鉱物(輝石, スピネルなど)とメルト間の元素分配に対しても定式化され、これに基づいてマグマの分化をシミュレートするプログラムが報告されている (EQUIL, Nielsen, 1985; COMAGMAT, Ariskin *et al.*, 1993; MELTS, Ghiorso and Sack, 1995)。これらのプログラムが計算する残液変化曲線がマグマの化学組成や量を精度良く再現するかどうかは、これらのモデルがメルトから晶出する鉱物の組成とリキダス温度を正確に再現できるかどうか依存する。これら3モデルで報告されたモデル係数を用いた場合を

比較すると、メルト組成が玄武岩~安山岩組成であるとき、カンラン石の組成予測と平衡温度予測では有意の差がなく、斜長石の組成と平衡温度予測では正則溶液モデルが最も誤差が少ない。また、正則溶液モデルによるカンラン石、斜長石の組成予測と斜長石の平衡温度予測の誤差は、メルトの幅広い組成変化および系の圧力変化に対して変わらない。よって、EQUIL, COMAGMAT および MELTS を比較した場合、MELTS が最も正確に残液変化曲線を予測すると考えられる。

謝 辞

東京工業大学理学部の高橋栄一教授には本稿をまとめることを勧めて頂いた。秋田大学鉱山学部の松葉谷 治教授には筆者がこの分野の研究に取り組む上で御討論、御援助をして頂いた。編集担当の東京大学理学部の岩森光助教授、および査読者の岡山大学固体地球研究センターの小澤一仁教授ともう一名の匿名の査読者からは多くの有益な指摘と助言を頂いた。

以上の方々に深く感謝の意を表します。

引用文献

- Ariskin, A. A. and Barmina, G. S. (1990) Equilibria thermometry between plagioclases and basalt or andesite magmas. *Geochem. Intern.*, **27**, 129-134.
- Ariskin, A. A., Barmina, G. S. and Frenkel, M. Y. (1987) Computer simulation of basalt magma crystallization at a fixed oxygen fugacity. *Geochem. Intern.*, **24**, 85-98.
- Ariskin, A. A., Frenkel, M. Y., Barmina, G. and Nielsen, R. L. (1993) COMAGMAT: A fortran program to model magma differentiation processes. *Computers & Geosciences*, **19**, 1155-1170.
- Agee, C. B. and Walker, D. (1990) Aluminum partitioning between olivine and ultrabasic silicate liquid to 6 GPa. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **105**, 243-254.
- Baker, M. B. and Stolper, E. M. (1994) Determining the composition of high-pressure mantle melts using diamond aggregates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2811-2827.
- Bartels, K. S. and Grove, T. L. (1991) High-pressure experiments on magnesian eucrite compositions: constraints on magmatic processes in the eucrite parent body. *Proc. Lunar Sci. Conf.*, **21**, 351-365.
- Bartels, K. S., Kinzieler, R. J. and Grove, T. L. (1991) High pressure phase relations of primitive high-alumina basalts from Medicine Lake volcano, northern California. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **108**, 253-270.
- Beattie, P. (1993) Olivine-melt and orthopyroxene-melt equilibria. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **115**, 103-111.
- Beattie, P., Ford, C. and Russell, D. (1991) Partition coefficients for olivine-melt and orthopyroxene-melt system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **109**, 212-224.
- Beattie, P., *et al.* (1992). Terminology for trace-element

- partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 1605–1606.
- Bender, J. F., Hodges, F. N. and Bence, A. E. (1978) Petrogenesis of basalts from the project FAMOUS area: experimental study from 0 to 15 Kbars. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **41**, 277–302.
- Berman, R. G. (1988) Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. *J. Petrol.*, **29**, 445–522.
- Bertka, C. M. and Holloway, J. R. (1994) Anhydrous partial melting of an iron-rich mantle II: primary melt compositions at 15 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **115**, 323–338.
- Bottinga, Y. and Weill, D. F. (1972) The viscosity of magmatic silicate liquid, a model for calculation. *Amer. J. Sci.*, **272**, 438–475.
- Carmichael, I. S. E. and Ghiorso, M. S. (1990) The effect of oxygen fugacity on the redox state of natural liquids and their crystallizing phases. In *Modern methods of igneous petrology: understanding magmatic processes* (Nicholls, J. and Russell, J. K. eds), 191–211. *Reviews in Mineralogy*, **24**, Mineralogical Society of America. Washington DC.
- CRCT (1997) Facility for the analysis of thermodynamics, Centre for Research in Computational Thermochemistry, France.
- Drake, M. J. (1976) Plagioclase-melt equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 457–465.
- Draper, S. and Johnston, A. D. (1992) Anhydrous PT phase relations of an Aleutian high-MgO basalt: an investigation of the role of olivine-liquid reaction in the generation of arc high-alumina basalts. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **112**, 501–519.
- Dunn, T. and Stringer, P. (1990) Petrology and petrogenesis of the Ministers Island dike, southwest New Brunswick, Canada. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **105**, 55–65.
- Dunn, T. and Sen, C. (1994) Mineral/matrix partition coefficients for orthopyroxene, plagioclase, and olivine in basaltic to andesitic systems: A combined analytical and experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 717–733.
- Ehlers, K., Grove, T. L., Sisson, T. W., Recca, S. I. and Zervas, D. A. (1992) The effect of Oxygen fugacity on the partitioning of nickel and cobalt between olivine, silicate melt, and metal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3733–3743.
- Elkins, L. T. and Grove, T. L. (1990) Ternary feldspar experiments and thermodynamic models. *Amer. Mineral.*, **75**, 544–559.
- Fram, M. S. and Longhi, J. (1992) Phase equilibria of dikes associated with Proterozoic anorthosite complexes. *Amer. Mineral.*, **77**, 605–616.
- Fujii, T. and Bougault, H. (1983) Melting relations of a magnesian abyssal tholeiite and the origin of MORBs. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **62**, 283–295.
- Gee, L. L. and Sack, R. O. (1988) Experimental petrology of melilite nephelinites. *J. Petrol.*, **29**, 1233–1255.
- Ghiorso, M. S. and Carmichael, I. S. E. (1980) A regular solution model for meta-aluminous silicate liquid: applications to geothermometry, immiscibility, and the source regions of basic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **71**, 323–342.
- Ghiorso, M. S. and 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. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **119**, 197–212.
- Ghiorso, M. S., Carmichael, I. S. E., Rivers, M. L. and Sack, R. O. (1983) The Gibbs Free Energy of mixing of natural silicate liquids; an expanded regular solution approximation for the calculation of magmatic intensive variables. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **83**, 107–145.
- Grove, T. L. and Bence, A. E. (1977) Experimental study of pyroxene-liquid interaction in quartz-normative basalt 15597. *Proc. Lunar Sci. Conf.*, **8**, 1549–1579.
- Grove, T. L. and Vaniman, D. T. (1978) Experimental petrology of very low Ti (VLT) basalts. In *Mare Crisium: The view from Luna 24* (Merrill, R. B. and Papke J. J. eds), Pergamon New York, 445–471.
- Grove, T. L. and Bence, A. E. (1979) Crystallization kinetics in a multiply saturated basalt magma: An experimental study of Luna 24 ferrobasalt. *Proc. Lunar Sci. Conf.*, **10**, 439–478.
- Grove, T. L. and Bryan, W. B. (1983) Fractionation of pyroxene-phyric MORB at low pressure: An experimental study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **84**, 293–309.
- Grove, T. L. and Juster, T. C. (1989) Experimental investigations of low-Ca pyroxene stability and olivine-pyroxene-liquid equilibria at 1-atm in natural basaltic and andesitic liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **103**, 287–305.
- Grove, T. L., Gerlach, D. C. and Sando, T. W. (1982) Origin of calc-alkaline series lavas at Medicine lake volcano by fractionation, assimilation and mixing. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **80**, 160–182.
- Grove, T. L., Kinzler, R. J. and Bryan, W. B. (1990) Natural and experimental phase relations of lavas from Seroeki volcano. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **106/109**, 9–17.
- Helz, R. T. and Thornber, C. R. (1987) Geothermometry of Kilauea Iki lava lake. *Bull. Volcanol.*, **49**, 651–658.
- Hirose, K. and Kushiro, I. (1993) Partial melting of dry peridotites at high pressures: Determination of compositions of melts segregated from peridotite using aggregates of diamond. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **114**, 477–489.
- Hirschmann, M. (1991) Thermodynamics of multi-component olivines and the solution properties of $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ and $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ olivines. *Amer. Mineral.*, **76**, 1232–1248.
- Hirschmann, M. M. and Ghiorso, M. S. (1994) Activities of nickel, cobalt, and manganese silicates in magmatic liquids and applications to olivine/liquid and to silicate/melt partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4109–

- 4126.
- Holloway, J. R. and Wood, B. J. (1988) Simulating the Earth: experimental geochemistry. Unwin Hyman, Boston.
- Housh, T. B. and Luhr, J. F. (1991). Plagioclase-melt equilibria in hydrous systems. *Amer. Mineral.*, **76**, 477-492.
- Jurewicz, A. J. G., Mittlefehldt, D. W. and Jones, J. H. (1993) Experimental partial melting of the Allende (CV) and Murchison (CM) chondrites and the origin of asteroidal basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2123-2139.
- Juster, T. C. and Grove, T. L. (1989) Experimental constraints on the generation of FeTi basalts, andesites, and rhyodacites at the Galapagos spreading center, 85W and 95W. *J. Geophys. Res.*, **94**, 9251-9274.
- Kennedy, A. K., Grove, T. L. and Johnson, R. W. (1990) Experimental and major element consistents on the evolution of lavas from Lihir Island, Papua New Guinea. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **104**, 722-734.
- Kinzler, R. J. (1997) Melting of mantle peridotite at pressures approaching the spinel to garnet transition: Application to mid-ocean ridge basalt petrogenesis. *J. Geophys. Res.*, **102**, 853-874.
- Kinzler, R. J. and Grove, T. L. (1985) Crystallization and differentiation of Archean komatiite lavas from northeast Ontario: phase equilibrium and kinetic studies. *Amer. Mineral.*, **70**, 40-51.
- Kinzler, R. J. and Grove, T. L. (1992) Primary magmas of mid-ocean ridge basalts 1. Experiments and methods. *J. Geophys. Res.*, **97**, 6885-6906.
- Kinzler, R. J., Grove, T. L. and Recca, S. I. (1990) An experimental study on the effect of temperature and melt composition on the partitioning of nickel between olivine and silicate melt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1255-1265.
- Kress, V. C. and Carmichael, I. S. E. (1991) The compressibility of silicate liquids containing Fe₂O₃ and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **108**, 82-92.
- Lange, R. A. and Carmichael, I. S. E. (1990) Thermodynamic properties of silicate liquids with emphasis of density, thermal expansion and compressibility. In *Modern methods of igneous petrology: understanding magmatic processes* (Nicholls, J. and Russell, J. K. eds), 25-63. *Reviews in Mineralogy*, **24**, Mineralogical Society of America. Washington DC.
- Longhi, J. (1978) The distribution of Fe and Mg between olivine and lunar basaltic liquids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1545-1558.
- Longhi, J. and Pan, V. (1988) A reconnaissance study of phase boundaries in low-alkali basaltic liquids. *J. Petrol.*, **29**, 115-147.
- Longhi, J. and Pan, V. (1989) The parent magmas of the SNC meteorites. *Proc. Lunar Sci. Conf.*, **19**, 451-464.
- Longhi, J., Wooden, J. L. and Coppinger, K. D. (1983) The petrology of high Mg dikes from the Beartooth mountains, Montana: a search for the parent magma of the Stillwater complex. *J. Geophys. Res.*, **88** (supplement), B53-B69.
- Mahood, G. A. and Baker, D. R. (1986) Experimental constraints on depths of fractionation of mildly alkaline and associated felsic rocks: Pantelleria, Strait of Sicily. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **93**, 251-264.
- Meen, J. K. (1987) Formation of shoshonites from calc-alkaline basalt magmas: geochemical and experimental constraints from the type locality. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **97**, 333-351.
- Meen, J. K. (1990) Elevation of potassium content of basaltic magma by fractional crystallization: the effect of pressure. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **104**, 309-331.
- Miyashita, S., Tsuchiya, N., Ikeda, Y. and Sakamoto, I. (1995) Petrology of the Okushiri Ridge Basalts in the Japan Sea Basin: Arc-and plume-type magma series. *Mem. Geol. Soc. Japan*, **44**, 1-21.
- Montieth, C., Johnston, A. D. and Cashman, K. V. (1995) An Empirical Glass-Composition-Based Geothermometer for Mauna Loa Lavas. Mauna Loa Revealed: Structure, Composition, History, and Hazards. *Geophys. Monograph*, **92**, Amer. Geophys. Union, 207-217.
- Murck, B. W. and Campbell, I. H. (1986) The effects of temperature, oxygen fugacity and melt composition on the behaviour of chromium in basic and ultrabasic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1871-1887.
- Mysen, B. O. (1997) Aluminosilicate melts: structure, composition and temperature. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **127**, 104-118.
- Mysen, B. O. and Frantz, J. D. (1994) Silicate melts at magmatic temperatures: in-situ structure determination to 1651°C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **117**, 1-14.
- 中田節也・本村慶信 (1997) 雲仙普賢岳のマグマ溜まりと斑晶・暗色含有物の起源. 火山, 特別号, **42**, S17-S40.
- Nielsen, R. L. (1985) EQUIL: A program for the modeling of low-pressure differentiation processes in natural mafic-magma bodies. *Computers and Geosciences*, **11**, 531-546.
- Nielsen, R. L. and Drake, M. J. (1979) Pyroxene-melt equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1259-1272.
- Nielsen, R. L. and Dungan, M. A. (1983) Low pressure mineral-melt equilibria in natural anhydrous mafic systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **84**, 310-326.
- Panjasawatwong, Y., Danyushevsky, L. V., Crawford, A. J. and Harris, K. L. (1995) An experimental study of the effects of melt composition on plagioclase-melt equilibria at 5 and 10 kbar: implications for the origin of magmatic high-An plagioclase. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **118**, 420-432.
- Phinney, W. C. (1992) Partition coefficients for iron between plagioclase and basalt as a function of oxygen fugacity: Implications for Archean and lunar anorthosites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1885-1895.
- Richet, P. and Bottinga, Y. (1984) Anorthite, andesine,

- wollastonite, diopside, cordierite and pyrope: thermodynamics of melting, glass transitions and properties of the amorphous phases. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**, 415-432.
- Putirka, K., Johnson, M., Kinzler, R., Longhi, J. and Walker, D. (1996) Thermobarometry of mafic igneous rocks based on clinopyroxene-liquid equilibria, 0-30 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **123**, 92-108.
- Ramsay, W. R. H., Crawford, A. J. and Foden, J. D. (1984) Field setting, mineralogy, chemistry, and genesis of arc picrites, New Georgia, Solomon Islands. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **88**, 386-402.
- Roeder, P. L. (1974) Activity of iron and olivine solubility in basaltic liquids. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **23**, 397-410.
- Roeder, P. L. and Emslie, R. F. (1970) Olivine-Liquid Equilibrium. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **29**, 275-289.
- Roth, R. S., Dennis, J. R. and McMurdie, H. F. (1987) **Phase Diagrams for Ceramists**, Vol. VI, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, p. 601.
- Sack, R. O. and Carmichael, I. S. E. (1984) Fe₂-Mg₂ and TiAl₂-MgSi₂ exchange reactions between clinopyroxenes and silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **85**, 103-115.
- Sack, R. O. and Ghiorso, M. S. (1989) Importance of considerations of mixing properties in establishing an internally consistent thermodynamic database: thermochemistry of minerals in the system Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄-SiO₂. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **102**, 41-68.
- Sack, R. O., Walker, D. and Carmichael, I. S. E. (1987) Experimental petrology of alkalic lavas: constraints on cotectics of multiple saturation in natural basic liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **96**, 1-23.
- Sato, H. (1989) Mg-Fe partitioning between plagioclase and liquid in basalts of Hole 504B, OPD LEG 111: A study of melting at 1atm. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **111**, 17-26.
- 佐藤博明 (1996) 雲仙普賢岳噴出物の岩石組織と噴火モデル. *地質論*, **46**, 115-125.
- Schairer, J. F. (1957) Melting Relations of the Common Rock-Forming Oxides. *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, **40**, 215-235.
- Seifert, S. and O'Neill, H. S. C. (1987) Experimental determination of activity-composition relations in Ni₂SiO₄-Mg₂SiO₄ and Co₂SiO₄-Mg₂SiO₄ olivine solid solutions at 1200 K and 0.1 MPa and 1573 K and 0.5 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 97-104.
- Snyder, D., Carmichael, I. S. E. and Wiebe, R. A. (1993) Experimental study of liquid evolution in an Fe-rich, layered mafic intrusion: constraints of Fe-Ti oxide precipitation on the T-f_{o2} and T-p paths of tholeiitic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **113**, 73-86.
- Stolper, E. (1980) A phase diagram for Mid-Ocean Ridge Basalts: preliminary results and implications for petrogenesis. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **74**, 13-27.
- Takahashi, E. (1978) Partitioning of Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ and Mg²⁺ between olivine and silicate melts: compositional dependence of partition coefficient. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1829-1844.
- Takahashi, E. (1986) Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa: implications on the origin of peridotitic upper mantle. *J. Geophys. Res.*, **91**, 9367-9382.
- 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*, 特別号, **30**, S17-S40.
- Takahashi, E. and Irvine, T. N. (1981) Stoichiometric control of crystal/liquid single-component partition coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1181-1185.
- Takahashi, E. and Kushiro, I. (1983) Melting of a dry peridotite at high pressures and basalt magma genesis. *Amer. Mineral.*, **68**, 859-879.
- Thompson, R. N. (1974) Primary basalts and magma genesis I. Skey, North-west Scotland. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **45**, 317-341.
- Thompson, R. N. (1975) Primary basalts and magma genesis II. Snake River Plain, Idaho, U. S. A. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **52**, 213-232.
- Thompson, R. N. and Kushiro, I. (1972) The oxygen fugacity within graphite capsules in piston cylinder apparatus at high pressure. *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, **71**, 615-616.
- Toplis, M. J. and Carroll, M. R. (1995) An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe-Ti oxide stability, phase relations, and mineral-melt equilibria in ferro-basaltic systems. *J. Petrol.*, **36**, 1137-1170.
- Tormey, D. R., Grove, T. L. and Bryan, W. B. (1987) Experimental petrology of normal MORB near the Kane Fracture Zone: 22°-25°N, mid-Atlantic ridge. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **96**, 121-139.
- Trigila, R., Spera, F. J. and Aurisicchio, C. (1990) The 1983 Mount Etna eruption: thermochemical and dynamical inferences. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **104**, 594-608.
- Ulmer, P. (1989) The dependence of the Fe²⁺-Mg cation-partitioning between olivine and basaltic liquid on pressure, temperature and composition. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **101**, 261-273.
- Ussler III, W. and Glazner, A. F. (1989) Phase equilibria along a basalt-rhyolite mixing line: implications for the origin of calc-alkaline intermediate magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **101**, 232-244.
- Walker, D., Kirkpatrick, R. J., Longhi, J. and Hays, J. F. (1976) Crystallization history of lunar picritic basalt sample 12002: Phase-equilibria and cooling-rate studies. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **87**, 646-656.
- Yang, H. J., Kinzler, R. J. and Grove, T. L. (1996) Experiments and models of anhydrous, basaltic olivine-plagioclase-augite saturated melts from 0.001 to 10 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **124**, 1-18.