



島弧初生マグマは本当に水に乏しいか？

含水玄武岩質マグマの 物理化学的性質

菅 原 透

Physicochemical properties of hydrous
basaltic magma

Toru Sugawara

すがわら とおる：アルバック理工開発部

最近 10 年間の高温高压実験と分析技術の向上により明らかにされてきた含水玄武岩質マグマの物理化学的性質についてレビューする。

1. はじめに

島弧マグマの生成と進化のプロセスにおいて、沈み込むスラブ起源の水が関与している可能性が古くから指摘されている。従来、含水系マグマの高圧実験は主に水熱合成装置あるいはピストンシリンダー装置を用いて行われてきた。しかし前者はおよそ 800℃以下の低温条件、後者は 0.5GPa 以上の高圧条件下での実験を行うものであり、花崗岩質マグマの成因、含水マントルの部分融解や下部地殻の深度でのマグマの相平衡などが議論の中心であった。1990 年代以降、内熱式ガス圧装置 (IHPV) の普及と実験技術の向上により、島弧のマグマ溜まりに相当するような比較的低压かつ高温条件下 (温度 1000 ~ 1200℃, 圧力 0.2GPa 以下) での合成実験が可能となった。加えて、FTIR, SIMS, ラマン分光法などによる微小なガラス試料中の水の分析技術が向上したことにより、水を含む玄武岩質マグマの物理化学的性質についても多くのことが明らかになってきた。

2. 玄武岩質マグマへの水の溶解度とリキダス温度の変化

島弧の玄武岩質マグマの成因を考察する上では、マグマに対する水の溶解度と相平衡、元素分配に与える水の影響に対する理解が不可欠である。この分野は、モリブデン抵抗炉が設置された圧力円筒内に試料を吊るして気体アルゴンで加圧する落下急冷式の IHPV の普及により、飛躍的に進歩した。玄武岩質マグマは数 % の鉄を含んでいるため、実験では試料の酸素分圧を制御する必要がある。以前は酸素雰囲気制御のための緩衝剤カプセルと試料カプセルを同時に封入するダブルカプセル法により実験が行われることが多かったが、緩衝剤が作用する時間が限られること、必ずしも目的の酸素分圧を達成できず実験の成功率が低いこと、およびカプセルが大型化してしまうな

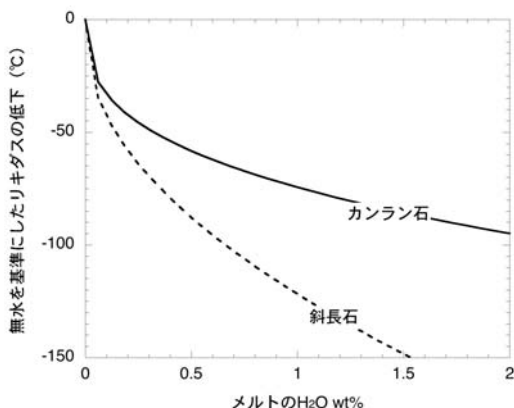


図1 MORB組成のメルトにおけるカンラン石と斜長石のリキダス温度の変化とH₂O量の関係^[3].

どの欠点があった。現在ではアルゴンガスによる加圧状態で試料近傍に水素ガスを流すことで酸素分圧を制御する方法^[1]が一般的である。この方法では小容量のシングルカプセルの試料を用いて任意の酸素分圧下で長時間の保持実験が可能であるため、データの生産性と信頼性が飛躍的に向上した。この手法を用いて天然組成の試料に水を加えてガラスを合成する実験が行われ、MORB組成のメルトの水の溶解度は1200°C、0.1GPaで3.2%、0.2GPaでは4.8%であることが明らかにされた。また天然組成のマグマに対する水の溶解度が温度、圧力、組成の関数として定式化された^[2]。

シリケートメルトが水を含むと鉱物のリキダス温度が低下することは合成系の高圧実験では古くから知られていたが、島弧のマグマ溜まりで想定されるような比較的低压領域における天然組成のリキダスの低下については不明な点が多かった。しかしIHPVを用いた含水系相平衡実験によるデータの蓄積が進むにつれ、玄武岩質マグマにおける含水量とリキダス降下度の関係が詳細にわかってきた。図1はMORBのガラス、カンラン石と斜長石の組成を地質温度計に適用して無水を仮定した平衡温度を求め、含水系実験のコンパイルデータに基づくリキダスとの温度差からリキダス降下度を計算し、MORBガラス中の含水量に対する変化を一般化したものである^[3]。この図に

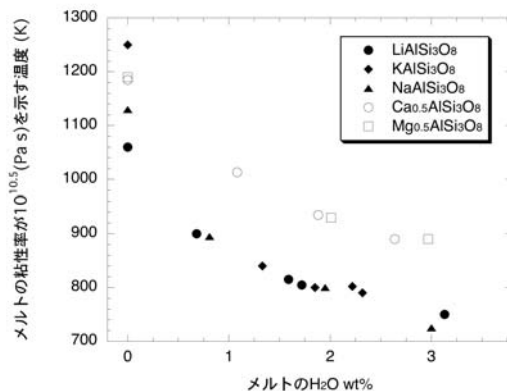


図2 MAISi₃O₈ (M=Li, Na, K, Ca, Mg) 組成のメルトの粘性率とH₂O量の関係^[7].

おいて興味深いことは、H₂Oがリキダスに与える影響は水が少ないときには著しく非線形的であり、わずか0.5wt%のH₂Oでカンラン石のリキダスは約50°C、斜長石のリキダスは約80°Cも下がることである。MORBの分化について無水を仮定してモデル計算を行うと、カンラン石と斜長石が同時の初相に現れる。しかし0.3wt%の水を考慮するとリキダス低下度の違いからカンラン石のみが初相となり、後者の方が実際のMORBの全岩組成をよく説明することが示された^[3]。このことはマグマが含む水がたとえ少量（例えば0.5wt%以下）であってもマグマの分化トレンドに与える影響は大きく、玄武岩質マグマの分化過程の考察において少量の水の存在は無視できないことを示している。

3. 含水玄武岩質マグマにおける元素分配

斜長石－メルト間のCa/Na交換分配平衡は含水量に依存して変化し、マグマが水に富むほど斜長石はAn成分が増加する^[4,5]。一方、カンラン石－メルト間のCa分配もまた含水量に大きく依存し、水に富むほどカンラン石のCa量は減少する^[6]。マグマの含水量の増加により玄武岩における二つの主要な斑晶鉱物に含まれるCa量が正反対に変化するのは何故か？

斜長石－メルト間の元素分配のH₂O量に対する変化はメルトの粘性率の含水量依存性とよく対

応している。図 2 には長石組成 (MAISi_3O_8 , $\text{M} = \text{Li, K, Na, Ca}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5}$) のメルトの粘性率が $10^{10.5}$ (Pa s) を示す温度とメルトの含水量の関係 [7] を示した。“メルトの粘性率が $10^{10.5}$ (Pa s) を示す温度”とはメルトの粘度の違いを表す指標であり、この温度が低いほど相対的に低粘性なメルトであると見なすことができる。長石組成のメルトにおいて三価の Al は電荷補償イオン (M) を伴い網目重合を形成していると考えられる。H₂O 量の増加によりメルトの粘性率は減少するが、一価のアルカリ金属および二価のアルカリ土類金属を含むメルトは、元素の種類と無関係にそれぞれが類似した粘性率と含水量の関係を示し、含水系においてはアルカリ土類金属を含むメルトの方が粘性率がより大きい。また H₂O が 1wt% 以下における粘性率の低下の割合は、アルカリ土類金属を含むメルトよりもアルカリ金属を含むメルトの方が大きい。このような違いはアルカリ土類金属よりもアルカリ金属で構成される M-O 結合の方がイオン結合性がより大きな、言い換えれば結合力の弱い化学結合であるために H₂O が入ることで重合鎖が切断され易く、粘性率の低下度がより大きいことを示している。マグマが水を含むことによる斜長石のリキダス降下 (図 1) はこのメルトの解重合に起因するものであるが、上記の理由によりアノーサイト成分と比較してアルバイト成分を構成する重合鎖の方がより容易に切断されて熱力学的な活動度が減少する。故に含水条件下で晶出する斜長石は相対的に Ca 成分に富むようになる。

一方、カンラン石に取り込まれるのは斜長石の場合とは違い、網目修飾成分としての CaO である。従来アルカリを含むアルミノシリケートメルトにおいて、OH⁻はアルカリ-OH、Al-OH および Si-OH 結合の形で存在すると考えられていた [8]。しかし、最近実施された水を含む CaO-MgO-SiO₂ 組成のガラスについての NMR 分析の結果によれば、より塩基性組成のメルトにおいては Si-OH よりむしろ Ca-OH、Mg-OH 種が主体的であることが報告されている [9]。同じことが Al を含む玄武岩組成についても成り立つならば、玄武岩質メ

ルトが水を含むと網目修飾成分としての CaO の活動度が低下すると考えられ、それがカンラン石に取り込まれる Ca 量の減少を導いているのであろう。

4. 含水玄武岩質マグマの酸化還元平衡

マグマにおいて鉄は Fe³⁺ および Fe²⁺ の二つの価数で存在できる。マグマの Fe³⁺/Fe²⁺ 比はカンラン石、輝石および Fe-Ti 酸化鉱物の固溶体組成と安定性に影響を与えるので、酸素分圧は温度、圧力と同様に重要なマグマの示強変数であるといえる。島弧マグマは MORB と比較して H₂O に富んでいる他に、酸素分圧が高いことによって特徴づけられる。ガラスの Fe³⁺/Fe²⁺ 比の分析によれば MORB の酸素分圧は ΔNNO (同じ温度におけるマグマの酸素分圧と Ni-NiO バッファの平衡酸素分圧の差) で -1 から -3 の大きさである [10]。一方、カンラン石-斜長石酸素分圧計を用いて沈み込み帯の玄武岩質マグマの酸素分圧を見積もると ΔNNO は 0 から +2 の範囲を示す [11]。島弧マグマが MORB と比較して高い酸素分圧を示すのは何故か？

シリケートメルト中の鉄の酸化還元の平衡反応、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{FeO} + 0.5\text{O}_2$ は同一の温度と酸素分圧条件下で、メルトが Ca, Na, K に富むほど反応が左に進行することが知られている [12]。言い換えれば、仮に Fe³⁺/Fe²⁺ 比と温度の等しいアルカリ玄武岩とソレイト玄武岩があるとき、後者は前者よりも酸素分圧が高いといえる。同様にして、マグマにおける鉄の酸化還元平衡に対して H₂O 依存性があれば、水に富む島弧マグマは酸素分圧が高くなる可能性がある。近年、酸素分圧制御型の IHPV を用いてこれを検証するための実験的研究が盛んに行われた [13, 14, 15]。しかしながら実験結果をまとめると、玄武岩から流紋岩に渡る広い組成範囲のシリケートメルトに対して、メルトに溶解している H₂O はメルトの Fe³⁺/Fe²⁺ 比にほとんど影響を与えないことがわかった。

Fe³⁺/Fe²⁺ 比がメルトの Ca, Na, K の量に依存するのは 4 配位の Fe³⁺ に対してそれらの元素が電荷補償カチオンとして役割を果たすことによる。一

方, H_2O は $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ および $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ の結合を同時に切るようにしか作用しないため, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比を変化させることがないものと考えられる. それでは島弧マグマの高い酸素分圧は何に由来するものであろうか? おそらく, 沈み込み帯の玄武岩質マグマは初生マグマとして生じてから最初のマグマ溜まりに到達するまでにカンラン石と輝石の分化を被っているため, 液相濃集元素である Fe^{3+} が相対的に増加すること, 及びマグマに溶解している H_2O や CO_2 から H_2 および CO が気相として脱ガスしてマグマを酸化させることなどが主な理由であろう.

5. 含水マグマの熱力学的性質

水を含むマグマの相平衡や元素分配を温度, 圧力, 組成の関数として記述するためには, 含水シリケートメルトの熱力学的性質を知る必要がある. この問題についてはシリケートメルトに対する水の溶解度を記述し得る熱力学モデルの探索という観点から多くの研究がなされてきたが, 制約条件に比較して未知の変数が多く, 得られる熱力学量がモデルや仮定に依存するという欠点があった. 近年, IHPV で合成されるような少量 (30 ~ 50mg) のガラス試料に対する高精度の HF 溶解熱測定が可能となり^[16], モデルや仮定に依存しない含水マグマの熱力学量を定量的に決定することが可能となった.

一般に無水のシリケートメルトは混合に対して負の過剰エンタルピーを示すことが知られている. 従って, もしも同様に無水のメルトと水の 2 成分系が負の混合熱を示すならば, マグマの上昇に伴う水の脱ガスは発熱反応を引き起こしマグマの温度が上昇する. これを検証するためにトラカイト, フォノライトおよびアルバイト組成の含水ガラスに対する熱量測定実験が行われた^[17, 18]. 実験結果はいずれの系についても負の混合熱を示した (図 3). しかしマグマ溜まりの条件下 (温度 1300K, 圧力 0.3GPa) での発熱量に換算すると, 5wt% の H_2O の脱ガスに伴う温度上昇は 2 ~ 3 度にしかならず, ほとんど無視できることがわかった^[18].

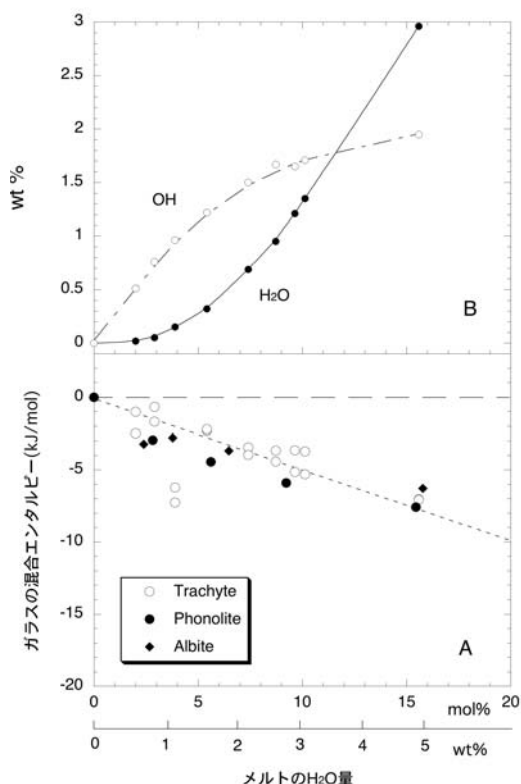


図3 (A) トラカイト, フォノライト, アルバイト— H_2O 系のガラスの混合エンタルピー, (B) トラカイト組成のガラスにおける H_2O 種とOH種の濃度^[17, 18].

★図4にトラカイトガラスに含まれる H_2O 種とOH種の量の変化を示す. よく知られているように, シリケートメルトに含まれる水は含水量が少ないときはOH種が優勢であるが, 含水量が3 ~ 4wt%になると交差して H_2O 種が優勢となる. ところが図3に示した混合熱は $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ 比とは無関係に含水量の増加に対してほぼ直線的に減少するように見える. このことは含水ガラスのエンタルピーが水の存在状態とは独立であることを示している. 同様な特徴は含水ガラスの体積についても観察されており^[19], 含水メルトの熱力学モデルを考察する上で重要な示唆を与えるものである.

6. 今後の課題

IHPV を用いた含水試料の合成と各種分析によ

を実施することができる。そのような「高圧その場熱測定」の技術を確立することができれば、含水マグマの相平衡、元素分配およびマグマ物性に対する熱力学データに基づく考察と定式化が可能となり、水を含むマグマに対する我々の理解はより精密で具体的なものになるであろう。

参考文献

- [1] Berndt, J., Liebske, C., Holtz, F., Freise, M., Nowak, M., Ziegenbein, D., Hurlkuck, W. and Koepke, J. (2002) : *Am. Mineral.*, 87, 1717-1726.
- [2] Moore, G. and Carmichael, I. S. E. (1998) : *Contrib. Mineral. Petrol.*, 130, 304-319.
- [3] Danyushevsky, L. V. (2001) : *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 110, 265-280.
- [4] Sisson, T. W. and Grove, T. L. (1993) : *Contrib. Mineral. Petrol.*, 113, 167-184.
- [5] Takagi, D., Sato, H. and Nakagawa, M. (2005) : *Contrib. Mineral. Petrol.*, 149, 527-540.
- [6] 菅原透 (2006) :
- [7] Romano, C., Poe, B., Mincione, V., Hess, K. U. and Dingwell, D. B. (2001) : *Chem. Geol.*, 174, 115-132.
- [8] Stolper, E. M. (1982) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2609-2620.
- [9] Xue, X. and Kanzaki, M. (2004) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 5027-5057.
- [10] Carmichael, I. S. E. and Ghiorso, M. S. (1990) : *Reviews in Mineralogy*, 24 "Modern Methods of Igneous Petrology : Understanding Magmatic Processes", 191-211.
- [11] Sugawara, T. (2001) : *Contrib. Mineral. Petrol.*, 141, 659-686.
- [12] Kress, V. C. and Carmichael, I. S. E. (1991) : *Contrib. Mineral. Petrol.*, 108, 82-92.
- [13] Moore, G., Richter, K. and Carmichael, I. S. E. (1995) : *Contrib. Mineral. Petrol.*, 120, 170-179.
- [14] Gaillard, F., Scaillet, B., Pichavant, M. and Beny, J. -M. (2001) : *Chem. Geol.*, 174, 255-273.
- [15] Botcharnikov, R. E., Koepke, J., Holtz, F., McCammon, C. and Wilke, M. (2005) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 5071-5085.
- [16] Hovis, G. L., Roux, J. and Richet, P. (1998) : *Am. Mineral.*, 83, 931-934.
- [17] Richet, P., Hovis, G., Whittington, A. and Roux, J. (2004) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 5151-5158.
- [18] Richet, P., Hovis, G. and Whittington, A. (2006) : *Earth Planet. Sci. Lett.*, 241, 972-977.
- [19] Richet, P., Whittington, A., Holtz, F., Behrens, H., Ohlhorst, S. and Wilke, M. (2000) : *Contrib. Mineral. Petrol.*, 138, 337-347.



り、水を含む玄武岩質マグマの物理化学的性質について多くのことがわかってきた。残念なことは、日本では法的な理由により IHPV に水素ガスを使用できないことである。そのためガスによる雰囲気制御をすることができず、欧米に大きく水をあけられているのが現状である。従来から行われているダブルカプセル法には信頼性と実験効率の点で問題がある。水素ガスを用いずに効率的に雰囲気を制御するための新たな実験技術の確立が望まれる。

IHPV による実験データの蓄積によって含水玄武岩質マグマの相平衡や元素分配に関する経験則的な理解は進んだが、一方でその熱力学量についてはほとんど測定されていないのが現状である。アルカリ土類金属に富むガラスはアルカリに富むガラスと比較してフッ化水素酸に溶解しにくいいため、本稿で述べた HF 溶解熱測定法は玄武岩組成のガラスに対しては測定ができない欠点がある。例えば IHPV に双子型のセルと熱量検出用のサーモパイルを組み込み、示差走査熱量測定や落下法熱量測定をすることは原理的には可能であり、これらの方法であれば試料の化学組成によらず測定