

マントルウェッジ流体の化学組成

川本 竜彦*

Chemical Composition of Mantle Wedge Fluids

Tatsuhiko KAWAMOTO*

[Received 12 July, 2014; Accepted 14 January, 2015]

Abstract

Subduction-zone magmatism is triggered by the addition of H₂O-rich slab-derived flux: aqueous fluids, hydrous partial melts or supercritical fluids from the subducting slab through reactions. Whether the slab-derived flux is an aqueous fluid, a partial melt, or a supercritical fluid remains an open question. In general, with increasing pressure, aqueous fluids dissolve more silicate components and silicate melts dissolve more H₂O. Under low-pressure conditions, those aqueous fluids and hydrous silicate melts remain isolated phases due to the miscibility gap. As pressure increases, the miscibility gap disappears and the two liquid phases becomes one phase. This vanishing point is regarded as critical end point or second critical end point. X-ray radiography experiments locate the pressure of the second critical end point at 2.5 GPa (83 km depth) and 700°C for sediment-H₂O, and at 2.8 GPa (92 km depth) and 750°C for high-Mg andesite (HMA)-H₂O. These depths correspond to the depth range of a subducted oceanic plate beneath volcanic arcs. Sediment-derived supercritical fluids, which are fed to the mantle wedge from the subducting slab, may react with the mantle peridotite to form HMA supercritical fluids due to peritectic reaction between silica-rich fluids and olivine-rich mantle peridotite. Such HMA supercritical fluids may separate into aqueous fluids and HMA melts at 92 km depth during ascent. HMA magmas can be erupted as they are, if the HMA melts segregate without reacting to the overriding peridotite. Partitioning behaviors between aqueous fluids and melts are determined with and without (Na, K) Cl using synchrotron X-ray fluorescence. The data indicate that highly saline fluids effectively transfer large-ion lithophile elements. If the slab-derived supercritical fluids contain Cl and subsequently separate into aqueous fluids and melts in the mantle wedge, then such aqueous fluids inherit much more Cl and also more or less amounts of large ion lithophile elements than the coexisting melts. In contrast, Cl-free aqueous fluids can not effectively transfer Pb and alkali earth elements to the magma source. Enrichment of some large-ion lithophile elements in arc basalts relative to mid-oceanic ridge basalts has been attributed to mantle source fertilization by such aqueous fluids from a dehydrating oceanic plate. Such aqueous fluids are likely to contain Cl, although the amount remains to be quantified. If such silica-rich magmas survive as andesitic melts under a limited reaction with mantle minerals, they may erupt as HMA magmas having slab-derived signatures.

Key words : magmas, aqueous fluids, melt inclusions, fluid inclusions, critical endpoint, salinity, large-ion lithophile elements

* 京都大学理学研究科地球熱学研究施設

* Institute for Geothermal Sciences, Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto, 606-8502, Japan

キーワード：マグマ，水流体，メルト包有物，流体包有物，臨界終端点，塩濃度，大きなイオン半径をもつ親石不適合元素

I. はじめに

本解説では、沈み込み帯のマントルであるマン
トルウェッジでの流体の化学組成について、現在
までの知見をまとめる。できるだけ本質的に重要
と考える項目を初歩的な考えから説明することに
よって、他分野の研究者や学生でも概要を容易に
把握できるように試みた。

1) マントルウェッジとはどこか？

固体地球の表面は玄武岩質の海洋地殻と安山岩
質の大陸地殻に覆われている。その下にカンラン
岩から構成されるマントルがある。この層構造は
化学組成の違いを反映する。プレートテクトニク
ス理論では、地殻とマントルの最上部は、高粘性
で弾性体的性質をもち、あわせてリソスフェアと
呼ばれる。マントルを構成するカンラン岩は、中
央海嶺の下で涌き出したアセノスフェアが地表付
近で冷やされ粘性率が高くなりリソスフェアに変
化する。このリソスフェアとアセノスフェアの境
界は、部分融解によってマントルの主要構成鉱物
であるカンラン石中の水素が減少することで生ず
ると考えられていた (Karato, 1986; Hirth and
Kohlstedt, 1996)。最近、この境界にある地震波
低速度層の新しい成因が提案された。Mierdel *et al.* (2007) は、カンラン石に次いで多く存在す
る斜方輝石中の水素の溶解度を決定し、マントル
鉱物中の H_2O の溶解度は低速度層の存在する圧
力付近で最低値をとることを示した。そして、マ
ントル鉱物に溶けきれなくなった H_2O を主体に
した流体（水流体と呼ぶ¹⁾）が鉱物粒界に存在す
るか、後述するように H_2O によってマントルが
部分融解し少量のマグマが鉱物粒界に存在するた
めに低速度層をつくと説明されている。

大陸地殻とその下のマントル最上部は海洋地殻
とその下のマントルとは化学的性質が異なり
(Song and Helmberger, 2007)，大陸リソスフェア
と呼ばれる。大陸リソスフェアの下に、海洋地

殻をのせた海洋リソスフェアが沈み込む場所が日
本列島のようなプレートの沈み込み帯である。海
洋プレートは海洋リソスフェアからなり、大陸プ
レートは大陸リソスフェアと縁海などを形成する
海洋リソスフェアからなっている。プレートの沈
み込み帯とは、おもに大陸プレートの下に海洋プ
レートが沈み込む場所ともいえる。ただし、伊豆-
マリアナ弧のように、海洋プレートの下により古
い海洋プレートが沈み込む場所もある (Tatsumi
and Eggins, 1995)。大陸地殻の平均組成は安山
岩とされ (巽, 2003)，玄武岩からなる海洋地殻
の方が密度は高い。大陸リソスフェアと海洋リソ
スフェアも、後者が前者に沈み込むことから、後
者の方が密度は高いと考えられる (Matsukage
et al., 2005)。さらに、一般により若い海洋リソ
スフェアは古い海洋リソスフェアよりも温度が高
いため軽い。したがって、連続的に沈み込む運動
自体はプレートの自重によって引き起こされてい
ると考えられている (Forsyth and Uyeda, 1975)。
地表面では海洋プレートは球殻上を水平に (3次
元では小円上を) 移動しているが、海溝で大陸プ
レートの下に斜めに沈み込む。このため、沈み込
み帯には沈み込まれている側の地殻と沈み込む地
殻の間にクサビ状のマントルができ、ここをマン
トルウェッジと呼ぶ。ウェッジとは日本語でクサ
ビである。日常目にするものとしては、ドアス
トッパーがクサビの形状をもつ。沈み込む海洋リ
ソスフェア (海洋プレート) は上部から堆積岩、
中央海嶺玄武岩とハンレイ岩、カンラン岩によ
って構成される。板状な物質であることから、海洋
スラブ、または、単に、スラブと呼ばれる。

2) マントルウェッジの温度構造

マントルウェッジの温度構造は複雑である。地
球内部の温度構造は地下に行くにしたがって高温
になるのが一般的であるが、マントルウェッジは
地表と沈み込む海洋プレートの両面から冷やされ
るので、マントルウェッジの中心部分が最高温度

をもつ (Honda, 1985; Peacock and Wang, 1999; Kogiso *et al.*, 2009)。つまり、沈み込まれる地殻の下は、地表から深くなるに伴い昇温し、その後、沈み込むプレートに向かってまた温度が下がり、逆転地温勾配 (inverted geotherm) と呼ばれる温度構造をもつ。一般にプレートの沈み込み帯では、沈み込む海洋プレートから水流体がマントルウェッジに追加されマントルが無水条件よりも低い温度で部分融解するためと考えられている (巽, 1995 に解説がある)。プレートテクトニクス理論が確立されはじめた1960年代に、すでに、海洋プレートから水流体がマントルウェッジに加わるためにマントルが融解しマグマができると提案されていた (図 1A)。マントルウェッジでは、カンラン岩のなかを海洋プレートから流体が上昇し部分融解が起こっているため、温度構造だけではなく構成物質も単純ではない。

マントルウェッジと沈み込む海洋プレートの温度圧力条件は多くの研究者によって研究されてきた (Furukawa, 1993; van Keken *et al.*, 2002; Abers *et al.*, 2006; Wada and Wang, 2009; Syracuse *et al.*, 2010)。海洋プレートの温度圧力条件は主として形成年齢に依存し、沈み込みの角度や速度に影響を与え、結局、沈み込み帯の温度圧力構造になって現れる。そのため、地球上の沈み込み帯の海洋プレートの温度圧力条件はさまざまではなく、その海洋プレートから沈み込みにもなって発生する水流体の量も変化する。Peacock and Wang (1999) は、古い太平洋プレートが沈み込む東北日本弧と、若いフィリピン海プレートが沈み込む西南日本弧で海洋プレート上面の温度やマントルウェッジの温度圧力構造を比較した。彼らによると、西南日本では海洋プレートが熱く浅いところで脱水分解が起こり、東北日本では深部まで含水鉱物が安定である。両者の火山岩の化学組成や含水量の時間-空間変化も比較検討されている (Kimura and Nakajima, 2014)。モデル計算結果が天然における観察と調和するのか、今後、モデルへフィードバックが行われるだろう。現在までに提案されている温度圧力構造モデルの合理性を検証することで、沈み込み帯における熱

や物質の移動の総合的な理解へ徐々に近づいていくことができると期待する。

II. 脱水分解反応によるスラブ流体

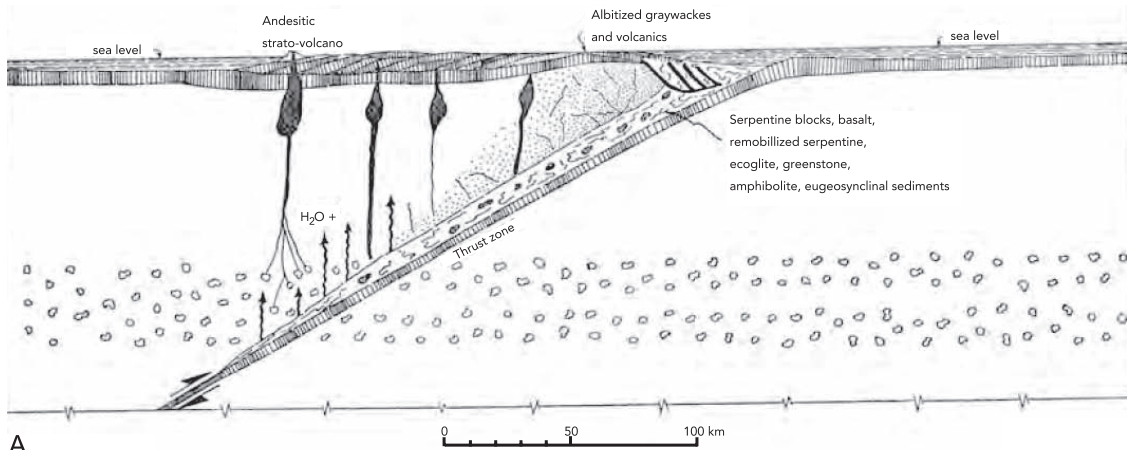
1) 加水作用と脱水作用

海洋プレートの各層は、それぞれ化学組成が異なっている。もっとも多い成分のシリカ (SiO_2) 含有量でみると、堆積岩は 60-70 wt.%, 玄武岩は 50 wt.% ちょっと、カンラン岩は 45 wt.% 程度である。また、海洋リソスフェアが生成する海嶺における熱水作用、海洋底における低温変質、さらに沈み込みはじめの屈曲に伴う海水の侵入などによって変成作用が進行し、それぞれの岩石層内に含水鉱物が含まれていると考えられている (Hacker *et al.*, 2003a)。含水鉱物とは、結晶構造中に分子水や水酸化物イオンを含んだ鉱物である (図 2A)。

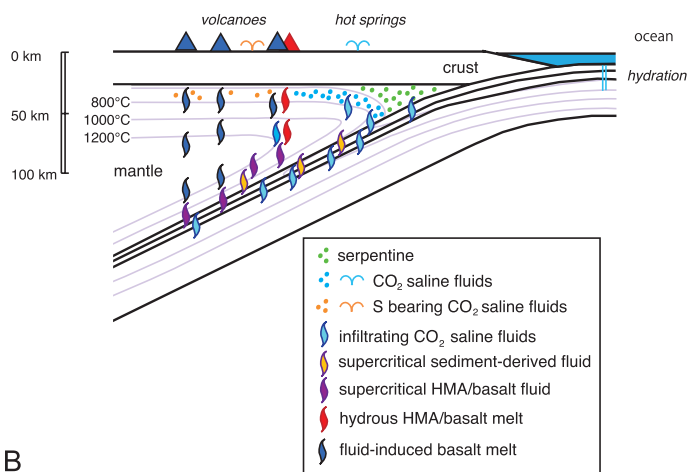
含水鉱物は沈み込みに従って温度圧力が上昇すると、分解して水流体と無水鉱物に分解すると考えられる。図 2B は都城 (1965) に掲載された含水鉱物の安定領域の概念図である。流体の圧縮率は固体よりも大きいため、高圧になることで、含水鉱物という小さくなり難い固体であるよりも小さくなりうる流体と無水鉱物とに分かれる方が体積を小さくできる。圧力と温度の相平衡図上での脱水分解反応の傾き、すなわち、反応の圧力と温度の微分の商 (dP/dT) は、クラウジウス-クラペイロンの式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (1)$$

で表され、反応の体積変化とエントロピーの変化の商で表される。高圧になると体積が減少し、流体という長距離秩序構造をもたない物質に分解するのでエントロピーは増大する。すなわち、この場合、相平衡図上での反応曲線の傾きは負となる。より低圧で温度が上昇することで不安定になって分解する時は、流体の熱膨張がより効いて体積変化は正になり、反応曲線の傾きは正となる。また、高圧でも低温で脱水した H_2O が流体ではなく結晶、すなわち、氷に相変化する場合



A



B

図 1 A) 1962 年に提案されたアリューシャン弧での安山岩質マグマの生成モデル (Coats, 1962). 地表から深さ 100 km 以深のカンラン岩中に層状に分布しているのは、vitreous interstitial basaltic material で、玄武岩成分が分布すると想定している。文字のみ打ち直した。B) 現在、筆者が提案するマントルウェッジ流体のルソン弧や西南日本弧のような若いプレートの沈み込み帯のモデル (Kawamoto *et al.*, 2012, 2013, 2014). 前弧域での海洋プレートの脱水反応と、それに伴う蛇紋岩化と硫黄を含まない温泉水の生成は、東北日本弧のような古いプレートが沈み込んでいる沈み込み帯では起こらない可能性がある (Kimura and Nakajima, 2014; 風早ほか, 2014; McCrory *et al.*, 2014; Togo *et al.*, 2014). 温度構造は Peacock and Wang (1999) の西南日本弧を参照した。説明は本文を参照。

Fig. 1 A) Model for generating andesitic magmas underneath the Aleutians arc (Coats, 1962). "Vitreous interstitial basaltic material" was supposed to exist in a layer at 100 km depth. The text was retyped and ecoglite can be read as ecogite. B) Schematic illustration showing separation of supercritical fluids into aqueous fluid and hydrous melt in subduction zones with relatively young oceanic plate such as Southwest Japan and Luzon arc (Kawamoto *et al.*, 2012, 2013, 2014). Dehydration reactions beneath the forearc region, serpentinization and S-free hot springs may not occur in subduction zones with relatively old plates such as Northeast Japan arc (Kimura and Nakajima, 2014; Kazahaya *et al.*, 2014; McCrory *et al.*, 2014; Togo *et al.*, 2014). When a sediment-derived supercritical fluid enters the overlying mantle, the fluid reacts with the peridotite to become HMA-bearing supercritical fluid. This supercritical HMA-bearing fluid migrates upwards and meets the critical end point. Then it separates into a melt phase and a fluid phase. The melt phase continues to react with the mantle to form a melt-derived magma or a Mg-rich andesitic magma. The fluid triggers hydrous partial melting of the ambient mantle peridotite to form a fluid-derived magma or a basaltic magma.

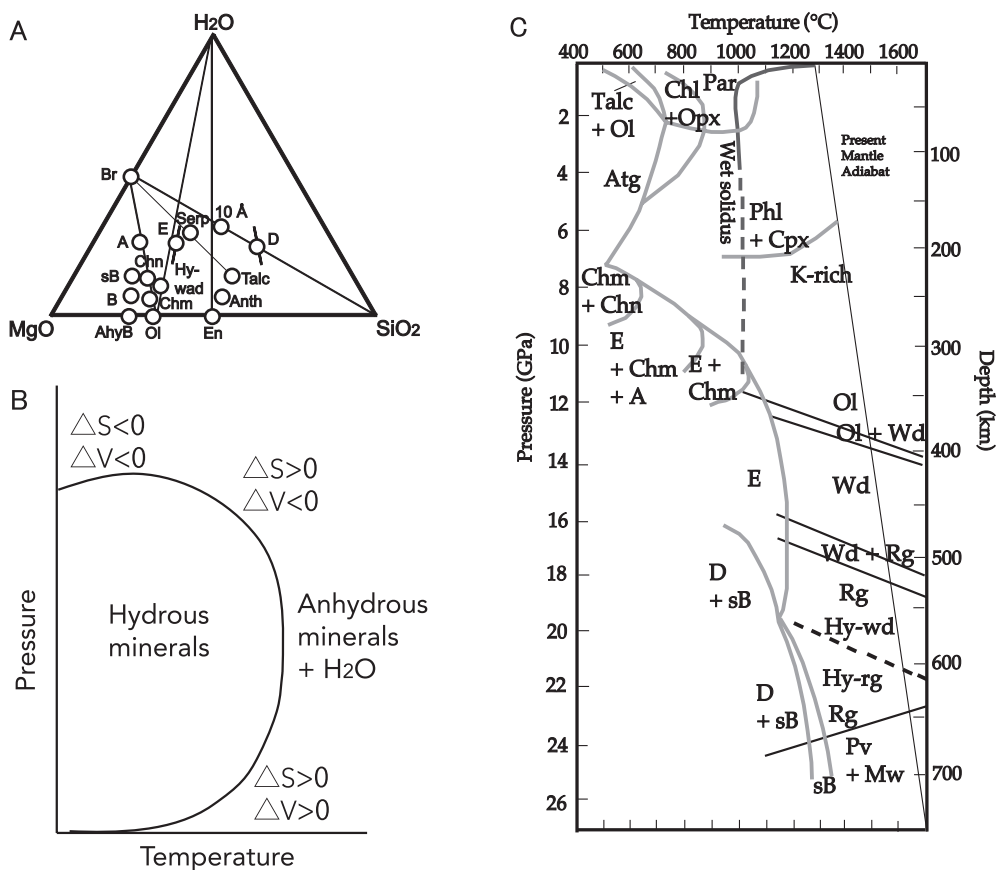


図 2 A) マントルに存在する含水鉱物の MgO-H₂O-SiO₂ 系における化学組成 (原子比)。Serp は蛇紋岩である。図 2C の Atg はアンティゴライトで高压で安定な蛇紋石である。略称は、Kawamoto (2006) の表 1 を参照。B) 含水鉱物の温度圧力図上での安定領域の概念図。含水鉱物の脱水分解反応に伴うエントロピーと体積の変化量の比が、反応の温度圧力図上での傾きの正負を決定する。都城 (1965) をもとに描いた。C) カンラン岩中の含水鉱物の安定領域と含水ソリダス (融解開始温度, Kawamoto and Holloway, 1997)。両者に挟まれた領域のみに水流体は存在できる。3.8 GPa にカンラン岩-H₂O 系の臨界終端点が存在する (Mibe *et al.*, 2007) ので、それよりも深部での含水ソリダスは点線で示した。低压では角閃石 (Par), クロライト (Chl), タルク, アンティゴライトが安定で、K の 2 倍の原子数の H はフログパイト (Phl) に含まれる。その分解物にはカリリヒテライトができ、K と同じ数の H を含むことができる。高压では図 2A にある多くの含水鉱物が安定で、クライノヒューマイト (Chm) やコンドロダイト (Chn) はチタンが含まれていると安定化される。また、アルファベット相は天然ではみつつかっていない。高压 D 相 (D) は輝石よりもシリカにとみ、スーパーハイドラス B 相 (sB) というカンラン石よりもシリカに乏しい相と共存する。マントル遷移相の主要相であるワズレイアイト (Wd) とリンググダイト (Rg) も含水相である。これらの安定領域と、カンラン岩の水に飽和した時の融解開始温度に挟まれた領域でのみ、水流体は存在しうる。Kawamoto (2006) を改変した。

Fig. 2 A) Compositions of hydrous minerals and dense magnesium hydrous silicates that are stable in a peridotite system. Abbreviations are from Table one of Kawamoto (2006). B) Schematic diagram showing the stability of a hydrous mineral. Positive slope at lower pressure and negative slope at higher pressure and high temperature are due to changes of volume and entropy in a dehydration reaction. Modified from Miyashiro (1965). C) Pressure and temperature (P-T) diagram showing stability of hydrous minerals/phases in peridotite (modified from Kawamoto, 2006). The wet solidus is from Kawamoto and Holloway (1997). Because a second critical endpoint between peridotite melt and aqueous fluids is located at around 3.8 GPa (Mibe *et al.*, 2007), the wet solidus is drawn with a dashed line at pressures higher than 4 GPa. H₂O-rich fluids can exist in a region bounded by the stability of hydrous minerals and H₂O-saturated solidus temperature. The phase boundary of Hy-wd and Hy-rg (dashed line) is at a higher pressure than under dry conditions.

は、エントロピーも体積も減少する温度圧力条件が存在するかもしれないので、その領域も図に示されている。

海洋プレートの最上面にある堆積岩は海底で堆積作用により生成される岩石である。この堆積岩には、もともと水を含んだ堆積粒子の粘土鉱物や生物遺骸が多く含まれるので、もともと含水量は高い。海洋底に噴出した中央海嶺玄武岩は噴出時に最大でも 0.1-0.5 wt.% 程度しか水を含まない (Michael, 1995) が、海水と反応し含水鉱物を多く含んでいると考えられる。一方、海洋プレートの下部にあるカンラン岩層を水和するには、いくつかのアイデアが提案されている。そのなかで、有力なものはアウターライズでの水和である。海洋リソスフェアが海溝で沈み込む直前に、アウターライズという海洋底が盛り上がる場所で引っぱりの力が働き、リソスフェアが割れ、その割れ目に沿って海水が浸入し水和するというものである (Peacock, 2001; Faccenda, 2014)。最新の地震波速度構造や、電気抵抗測定などでアウターライズよりも海溝よりの部分が水和している、あるいは、鉱物の粒間に間隙水があると想定できるデータが出版されはじめた (Ranero *et al.*, 2003; Fujie *et al.*, 2013)。一般に間隙水が沈み込める深さは岩石中の空隙がつぶれる弾性-脆性変換点深度に相当すると考えられ、通常の沈み込み帯でおよそ 15 km 程度と推定されている (Davies, 1999; Hacker *et al.*, 2003b)。最近のハロゲン元素と希ガスの分析によると、堆積岩中の間隙水と海洋プレートのカンラン岩との反応で水和が起こり、 H_2O とハロゲンを含む蛇紋岩などが生成されて、より深部まで H_2O を供給する可能性が提案されている (Sumino *et al.*, 2010; Kendrick *et al.*, 2011)。これまでは、中央海嶺を海洋プレートの進行方向に沿って分断するトランスフォーム断層沿いで、カンラン岩が水和することによりできる蛇紋岩がみつかっていて、海洋プレートのマントルは部分的に含水化していると想像されていた (Bonatti and Honnorez, 1976; Cannat *et al.*, 1990; Hekinian *et al.*, 1992; Reynard, 2013)。しかし、これだけではトランス

フォーム断層から離れた海洋プレートを水和することは難しい。

2) 含水鉱物の脱水作用による揮発性成分のマントルへの付加

海洋プレートの各岩石層にある含水鉱物が安定に存在できる温度圧力条件は、鉱物の種類と化学組成と、岩石の化学組成によってさまざまで、それらは高温高圧実験によって決定されてきた (Gill, 1981; Tatsumi and Eggins, 1995)。一方、熱力学モデル計算によって鉱物の安定関係を見積もる試み (THERMOCALC, Powell *et al.*, 1998; Perple_X, Connolly, 2005) もある。とくに、平衡実験が困難な低温条件での計算は、誤差が大きい反面、有用である。海洋プレートを構成する各岩石層内の含水鉱物の安定領域をまとめた研究としては、Hacker 博士による研究論文がよく引用される (Hacker *et al.*, 2003a)。任意の温度圧力条件で脱水反応によって生成される H_2O 量をわかりやすく図示していて、さらに、その岩相の地震波速度、密度、P 波と S 波の比 (ポアソン比) などの計算値も図示している。また、モデル上で計算できるため、地球上のあらゆる沈み込み帯の諸性質をまとめ比較できるようになった。これらを用いて、標準的な化学組成をもった岩石層からなる海洋プレートを仮定して、どのような温度圧力条件で脱水分解反応が起こるのか、詳細に議論されている。

これらの議論を理解する上で重要な点は、どのような化学組成の系での安定性を議論しているのか、また、実際に海洋プレートの各層の温度圧力はどのようになっているかである。たとえば、 SiO_2 系で、 SiO_2 は 1600°C 以上まで溶けずに石英という結晶であるが、1 気圧の条件で玄武岩のなかで石英は安定に存在しない。つまり、海洋プレート内でありうる化学組成の系での含水鉱物の安定性を議論することが重要である。ただし、1 気圧の状態が高圧条件でも成り立つと考えるのは間違いである。たとえば、9.3 GPa, 800°C における含水カンラン岩の相平衡実験では、Phase A というカンラン石よりもマグネシウムに富む相が $MgSiO_3$ 輝石と共存する (Kawamoto *et al.*, 1996)。

一般に鉱物が単独で存在できる温度圧力条件はその鉱物の最大安定領域を示している、その系に他の成分が加わると安定領域は小さくなる。また、海洋プレートでどのような含水鉱物が安定であるかを議論する場合、単純には、各層の脱水分解反応を考えるのみであるが、上位にある層では、下位にある層から水流体が供給されうる。さらに、脱水分解反応と同時に岩石が部分融解する場合がある。その場合は、水流体ではなく含水マグマが海洋プレートからマントルウェッジに加わる (Wyllie and Sekine, 1982)。この水流体と含水ケイ酸塩マグマの間には、気相と流体相の間に一般にみられる相分離の臨界現象に似た関係がある。この重要性はのちに述べる。

水流体に加えて重要な揮発性成分は二酸化炭素である。二酸化炭素は岩石中では炭酸塩鉱物に含まれる。炭酸塩鉱物が安定な温度圧力条件は含水鉱物のそれよりも広く、脱炭酸作用を起こすためには脱水作用よりも高温が必要である (Ono, 1998)。しかし、炭酸塩鉱物は脱炭酸作用よりも低温で水流体に溶け込むことによりマントルウェッジへ付加するメカニズムが提唱されている (Jarrard, 2003; Gorman *et al.*, 2006)。すなわち、炭酸塩鉱物は水流体に溶解することで、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 流体としてマントルへ移動する。沈み込み帯でどのような脱水反応が起こりうるかは、プレート境界の温度圧力条件が左右する。

III. H_2O がマントル融解に与える影響： 融解開始温度

1) 水流体を含んだマントルの融解開始温度

先に述べたように、水流体が加わるとマントルのカンラン岩の融解開始温度 (ソリダス) が低下する。なぜか？ それは、高温高压条件では、マグマ中に H_2O が溶解するためである。ケイ酸塩溶融体であるマグマ中には圧力の 2 分の 1 乗に比例して H_2O が溶解する (Moore *et al.*, 1998)。また、高温高压条件では、水流体中にケイ酸塩成分が溶け込むこと (Nakamura and Kushiro, 1974) と関係する。要するに、高温高压条件では、ケイ酸塩と H_2O はお互いに溶け合う性質

にある。そのため、水流体と共存すると無水条件より低温でケイ酸塩は部分融解する。実際に、どのくらい融解開始温度が低下するかが重要である。カンラン岩- H_2O 系の融解開始温度に関しては、いくつかの実験結果が出されている。一般にもっとも確からしいと考えられているモデルは、ある圧力以上では、圧力による融点上昇とマグマ中への H_2O 量の溶解度の増加による融点降下が拮抗し、1000°C 程度で一定というもので図 3 に著者名のイニシャルをつけ赤色の実線で示した (Kawamoto and Holloway, 1997; Green *et al.*, 2010)。

2) 融解開始温度を決定する実験の難しさ

融解開始温度の決定に関する実験でつねに問題なのは、部分融解液の組成をうまく決定できるかという点と、その液と溶け残った鉱物の間に化学平衡が成り立っているかという点、もう 1 つは、高温高压実験時に使用する金属カプセルに鉄が吸われる問題がある。最近でも、図 3 の実線で示した温度 (Green *et al.*, 2010) よりも 200°C 低い温度で融解が起きていると主張するグループが現れた (Till *et al.*, 2012a)。3-6 GPa の圧力範囲では、これまでに 1000-1100°C で融解開始温度があるとされていた (Kushiro *et al.*, 1968; Kawamoto and Holloway, 1997; Green *et al.*, 2010) が、800-820°C にあるとした (図 3 では点線で示した)。実は、1975 年にもこれと似た融解開始温度が提案されたことがあった。多くの実験点を報告した長い論文であった (Mysen and Boettcher, 1975)。2012 年にでた論文 (Till *et al.*, 2012a) に対して、2 つの discussion paper がでた (Green *et al.*, 2012; Stalder, 2012)。いずれからも、水流体に溶解したケイ酸塩成分の急冷相を、融解液からの急冷相と見誤っているのではないかと疑問が出された。これは古くからの難問である (Adam *et al.*, 1997)。Stalder (2012) に対する Till *et al.* (2012b) の回答は「多くのケイ酸塩成分を含む流体の急冷相を融解液と見誤ったとするなら、臨界終端点は 3-4 GPa にある。しかし、そんなに低いとは考えられていない」であった。しかし、この回答は論理的ではない。筆者は次のように考

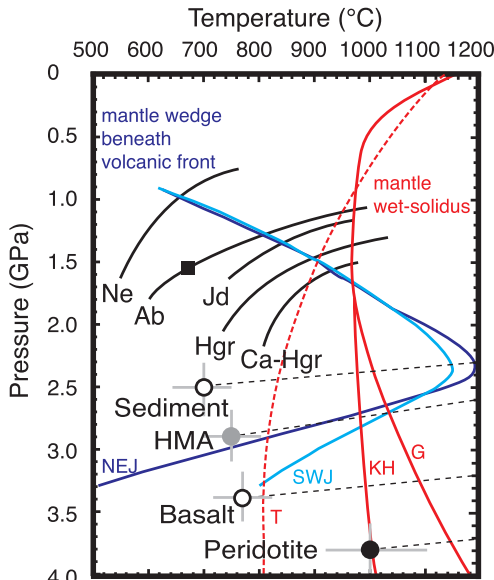


図 3 カンラン岩の含水融解開始温度と火山フロントの下のマントルウェッジの温度. 1 気圧 1150°C から伸びる実線はカンラン岩の含水融解開始温度で, 4 GPa で 1200°C は Green *et al.* (2010), 1000°C は Kawamoto and Holloway (1997) からとった. 点線は Till *et al.* (2012a) の報告したものの. 火山フロントの下のマントルウェッジの温度は Peacock and Wang (1999) の東北日本 (NEJ) と西南日本 (SWJ). 黒色の実線は観察されたさまざまな鉱物などの単純系メルトと H₂O の系におけるメルトと水流体の臨界曲線で, それよりも高温高压側では超臨界流体として一相になる (Bureau and Keppler, 1999). 点線の直線は天然の岩石と H₂O の系での臨界曲線の推定値と臨界終端点 (Mibe *et al.*, 2007, 2011; Kawamoto *et al.*, 2012) で, シリカ量が減少すると臨界終端点圧力が増加する (sediment < HMA < basalt < peridotite). Ab (アルバイト) の臨界終端点 (黒四角) は Stalder *et al.* (2000) による.

Fig. 3 P-T diagram shows critical endpoints and critical curves (Bureau and Keppler, 1999, Stalder *et al.*, 2000, Mibe *et al.*, 2007, 2011; Kawamoto *et al.*, 2012). Ab, albite; Ca-Hgr, CaO bearing haplogranite; Hgr, haplogranite; Jd, jadeite; Ne, nepheline. The P-T paths beneath the volcanic front in southwestern Japan (SWJ) and the northeastern Japan arc (NEJ) are shown (Peacock and Wang, 1999) with solidus temperature of H₂O-saturated mantle peridotite (G: Green *et al.*, 2010, KH: Kawamoto and Holloway, 1997, T: Till *et al.*, 2012a). The observed critical endpoints between more felsic rocks and H₂O are located at lower pressures (sediment < HMA < basalt < peridotite).

える。Till *et al.* (2012a) の実験結果は、「水流体中に溶けるケイ酸塩成分濃度が 800°C 付近で上昇する」ことを示している。一般に融解開始温度の実験ではより低温でより低い部分融解度を確認できる実験が優れているという印象であるが、このように例外もある。問題は高压になると水流体に溶存するケイ酸塩成分の量が高くなり、実験温度から急冷する際に水溶液からケイ酸塩結晶や非晶質物質が成長してしまうことに起因する (Adam *et al.*, 1997)。高温高压条件から急冷したメルトと共存する水流体や、超臨界流体の実験生成物と考えられる組織の電子顕微鏡写真 (Adam *et al.*, 1997) は、Till *et al.* (2012a, b) が低温で含水メルトと解釈したものと同様な特徴をもつ。Till *et al.* (2012a) が提案する融解開始温度である約 800°C と従来の 1000-1100°C (Kushiro *et al.*, 1968; Kawamoto and Holloway, 1997; Green *et al.*, 2010) の間は、水流体に溶解するケイ酸塩成分の量が増える領域なのだろう。今後も研究されるべき温度圧力領域である。

IV. H₂O がマントル融解に与える影響： 化学組成

1) マントルで生成される島弧マグマの主要成分化学組成

カンラン岩と共存できるマグマはマグネシウムに富む玄武岩と安山岩である。とくに前者は初生玄武岩と呼ばれ、後者は高 Mg 安山岩と呼ばれる (Tatsumi, 1989)。高 Mg 安山岩は中央海嶺やホットスポットではなく、沈み込み帯を特徴づけるマグマである。その成因は大きく分けて 2 つ提案されている。含水マントルの部分融解 (Tatsumi, 1982, 1989) とシリカに富むマグマとマントルの反応 (Shimoda *et al.*, 1998) である。高 Mg 安山岩は、年代の若い高温プレートの沈み込み帯において、通常の火山弧よりも海溝側で発生する (Tatsumi, 1989)。高温の若いプレートは比較的浅部で脱水し、高 Mg 安山岩は後述するように玄武岩よりも低圧低温条件で含水マントルの部分融解により生成され得る。一方、高温プレート自身が部分融解し、シリカに富んだメルト

がマントルに加わり、カンラン岩と反応することによって高いマグネシウムをもつ安山岩質マグマになる可能性がある。筆者が重要だと思う問題が1つある。それは玄武岩と高 Mg 安山岩が同時期に噴出している産地がある。1つは第3紀の西南日本の瀬戸内火山岩類で (Tatsumi and Ishizaka, 1982; Tatsumi, 2006), もう1つは第4紀のカスケード弧のシャスタ火山である (Grove *et al.*, 2002)。これら2種類のマグマをマントルで生成する仮説については後に議論する。

2) 含水マントルの部分融解液

カンラン岩に H₂O が加わると融解開始温度が下がることは前節に述べた。この節では、そのマグマがどのような化学組成になるか解説する。まずは主成分化学組成で最大の特徴は、無水条件での部分融解液と比較して、シリカに富むマグマができることが Kushiro (1972) により明らかにされた。同じ頃、オーストラリア国立大学でも同様の実験が行われ、同じ結論が得られている (Green, 1973)。その20数年後、大学院生だった廣瀬 敬氏と筆者が行った含水マントル融解実験は、実験用のカプセルに鉄が吸われる効果の低減と、部分融解液の化学組成が急冷時に変化しないための工夫を施したために信頼度の高い化学組成を報告した (Hirose and Kawamoto, 1995; Hirose, 1997)。この一連の実験によって、少なくとも1 GPaで、無水条件の融解開始温度よりも低温 (1000-1100°C) で、含水カンラン岩が融解すると高 Mg 安山岩質マグマ (53-60 wt.% SiO₂) が生成されることが確認できた。この2つの論文で報告したマントルの含水量とマグマの含水量を比較すると、「高い含水量のマントルを融解すると、部分融解度は高くなるが、それで打ち消されずに高い含水量のマグマが生成される」ことがわかる (図4)。これらの実験は1 GPaの圧力条件で7-38 wt.%の部分融解度の結果であり、最上部マントルの圧力条件である1 GPaにおいては、広い範囲の部分融解度に適用できる。無水の融解開始温度よりも高温 (1200°C以上) になると12-30 wt.%の部分融解度では玄武岩質マグマが生成される。一方、23 wt.%の部分融解度によ

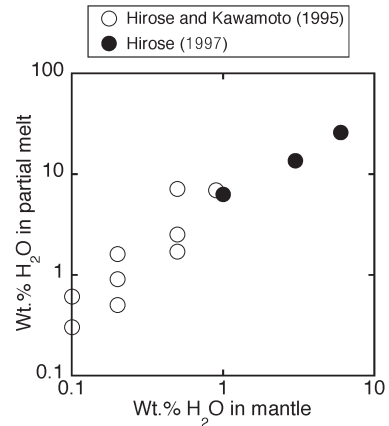


図4 カンラン岩の含水量と1 GPaで部分融解によって生成したマグマ中の含水量。1 GPaでの含水レゾライトの部分融解液の含水量は、マントルの含水量が高いと、できるマグマの含水量も高いことを示す。データは (Hirose and Kawamoto, 1995; Hirose, 1997) より。

Fig. 4 H₂O abundance in mantle and in its partial melts produced experimentally at 1 GPa. More hydrous melts are produced through partial melting of lherzolites with higher amounts of H₂O experimentally at 1 GPa. Data are from Hirose and Kawamoto (1995) and Hirose (1997).

る、1000°Cでの含水部分融解ではシリカ60 wt.%の安山岩をつくる (Hirose, 1997)。つまり、低温条件でなければ安山岩はできない。廣瀬氏と筆者の実験は、最上部マントルの圧力条件下では、温度がカンラン岩と共存する液組成を決定する最大の要素であることを示す。含水量は部分融解度をあげはするが、組成に与える影響は温度よりも小さい (Hirose and Kawamoto, 1995; Hirose, 1997)。

3) 高 Mg 安山岩の成因

高 Mg 安山岩をカンラン岩の部分融解でつくるためには、低温であることが重要と考える。低温で融解するためには、H₂Oが必要である。高 Mg 安山岩は、沈み込み開始直後、海洋プレートがまだ比較的浅いところで脱水または部分融解することを引き金に生成されるとされている。通常マグマのできない前弧域は低圧力・低温度で、そこになんらかの温度上昇があり含水融解開始温度を上回

ると、高 Mg 安山岩をつくる条件になるのだろう。

一方、マントルにシリカに富むメルトが付加されて、マントルとの反応が限定的であれば、安山岩質になりうる。この成因論はマントルとシリカに富むメルトの反応する割合が鍵になる (Rapp *et al.*, 1999)。スラブメルト/マントルの反応の割合は、海洋プレート (スラブ) が多く溶けると高くなるが、ほかにも、スラブメルトの生成速度、スラブからの分離速度、マントルへの浸透速度、マントルとの反応の仕方、マントルウェッジの温度構造など多くの要素に依存する複雑なものだろう (Rapp *et al.*, 1999)。海洋プレートの沈み込み速度が小さいと、その海洋プレートはより早くに平衡温度に達し、長時間そこにいることになるので、相対的にスラブメルトはマントルに付け加わりやすくなる。アリューシャン弧では、斜め沈み込みの起こっているところでは、相対的に沈み込みの速度が小さくなり、沈み込みの速度と火山岩のシリカ含有量が反比例する (Kelemen *et al.*, 2003b) が、その一例かもしれない。

V. 島弧玄武岩質マグマの含水量

1) 地殻内でのマグマの含水量の変化

島弧玄武岩質マグマの含水量に関して、1979年に柵山雅則博士は、噴出した火山岩中の斑晶鉱物の組み合わせからマグマの含水量を推定し、火山フロント下のマントルウェッジで生成される初生玄武岩質マグマの含水量は 0.5 wt.% 程度と結論した (Sakuyama, 1979)。この考え方は、Tatsumi *et al.* (1983) で島弧のマグマ成因論を議論する際にも大きな役割を果たして、その結果、マントルウェッジには 1400°C 程度の高温領域があると提案されている。この玄武岩質マグマにおける含水量の推定には、大きく 2 つの問題があると考えられている。1 つ目は玄武岩～安山岩～デイサイト～流紋岩へとマグマの温度が低下することで結晶分化作用が起きて、一連のマグマの液組成が変化すると仮定し、これらのマグマの斑晶鉱物の組み合わせから玄武岩質マグマの含水量を推定した点にある。これらの安山岩～デイサイト～流紋岩質マグマが玄武岩質マグマの一連の結晶

分化作用で生成されたという仮定は自明でなく、これらのマグマは、玄武岩質マグマの結晶分化作用ではなく、角閃岩などでできた下部地殻物質の部分溶解でできたと考えられる研究者が多い (Takahashi, 1986; Kimura and Yoshida, 2006; Tatsumi *et al.*, 2008)。2 つ目は、マグマは噴火する前に、浅いマグマ溜りで温度低下に伴い結晶分化し、脱ガスしてしまう可能性が高い点である。いくつかの火山または火山群では地殻内での含水マグマの結晶分化作用で主要化学組成をつくることができる。たとえば、Kawamoto (1996) は、東伊豆単成火山群の火山岩の主要成分組成は、0.5 GPa での 1 wt.% 程度の H₂O を含んだ玄武岩の結晶分化作用、または、同じ化学組成もつ岩石の部分融解で説明でき、2 wt.% の含水量では説明できないと結論した。Baker and Eggler (1983) も同様で、低圧・低含水量条件で玄武岩から安山岩、デイサイトを結晶分化する化学トレンドに組成は一致するとした。これらの実験と天然の化学組成変化の一致は、マグマが深部より浅部のマグマだまりに移動し、そこで脱ガスするとともに結晶分化作用を起こすことによって、噴出するマグマの化学組成が最終的に決定されていることを示す。しかし、マントルでの玄武岩質マグマの含水量を知ることはできない。

2) 斑晶中に含まれるガラス包有物の含水量

先にも述べたが、マグマ中に溶解する H₂O の溶解度は圧力の 2 分の 1 乗に比例する。マグマ中に溶け込む H₂O は、H₂O 分子と OH イオンとに分かれて溶存していて (Stolper, 1982)、これらをあわせた全 H₂O 溶存量は、マグマの主要成分化学組成に大きくは影響されない (Moore *et al.*, 1998)。たとえば、0.15 GPa の圧力で玄武岩質マグマへの H₂O の溶解度は 4 wt.% で、流紋岩のそれは 5 wt.% である (図 5)。溶解度の圧力依存のために、含水マグマが上昇する過程で溶けなくなった H₂O はマグマから遊離する。つまり、低い圧力で平衡になったマグマには溶解度以上の H₂O は溶け込めないし、脱ガス過程を経験して噴出する火山岩の斑晶鉱物の組み合わせは低圧条件での低含水量を反映したものになっている。

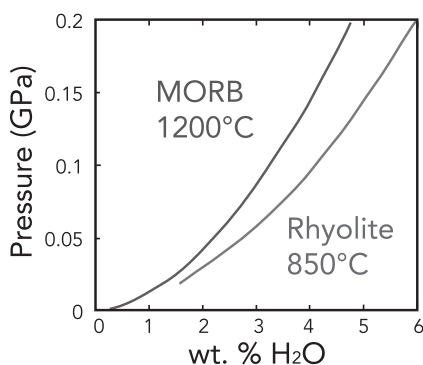


図 5 中央海嶺玄武岩 (MORB) と流紋岩質マグマの H_2O の溶解度の圧力変化 (Moore *et al.*, 1998).

Fig. 5 Comparison of H_2O solubility models for MORB at $1200^\circ C$ and rhyolite at $850^\circ C$. Redrawn from Moore *et al.* (1998).

深部での含水量を推定するためには、比較的深部で結晶化する際に斑晶にとり込まれるガラス包有物が有効だろう。もっとも高い温度で結晶化するのにはスピネル²⁾とカンラン石である。これまでもおもにカンラン石のガラス包有物の含水量が報告されていて、これらは玄武岩質マグマの含水量の下限を示しているだろう。カンラン石に含まれる玄武岩質ガラス包有物の含水量には、東北日本弧での Sakuyama (1979) の見積りよりも高い 5 wt. % 程度という報告例は以前からあった (Sisson and Layne, 1993)。これらは、地域によって例外的に高いと考えられていた (Sakuyama, 1979; Kawamoto, 1996)。その後も、ガラス包有物の含水量データは増え、6 wt. % を超えるものも報告された (Wallace, 2005)。

3) 地殻深部で H_2O に飽和し上昇とともに脱ガスするマグマ

島弧マグマの含水量の推定において、ガラス包有物の含水量を測定する以外では、複数の研究者が Ca に富む斜長石の化学組成に注目していた (Arculus and Wills, 1980; Sisson and Grove, 1993)。まずは、平衡に共存するマグマとの Ca/Na の分配が、含水量に依存すると考えられ、斜長石とマグマの化学組成を比較することでマグマの含水量が推定された (Takagi *et al.*, 2005; Hama-

da and Fujii, 2007)。また、斜長石とマグマの間の Ca/Na の分配の研究よりも遅れて、斜長石に含まれる OH イオンに注目した研究がはじまった。斜長石は nominally anhydrous mineral (名目上は無水鉱物) であるが、微量な OH を結晶構造内にとり込んでいる。その微量な OH イオンの存在度を測定し、その斜長石と共存するマグマの含水量を推定する方法がある。最初に研究をはじめたのは、nominally anhydrous mineral 中の含水量を顕微赤外分光法で長年測定してきたカリフォルニア工科大学の Rossman 博士の研究室だ (たとえば, Bell and Rossman, 1992)。斜長石中の H_2O のスペクトルを報告し、吸収係数を求め、さらには流紋岩と斜長石の間での H_2O の分配係数まで求めた (Johnson and Rossman, 2003, 2004)。この手法を使って、伊豆大島火山の玄武岩中に含まれる斜長石の含水量の研究が行われた (Hamada *et al.*, 2011)。その結果、玄武岩質マグマは、9 km 程度の深さで飽和する含水量である 5 wt. % 程度の H_2O を含んでいたが、その後、4 km 程度の深さまで上昇し 3 wt. % 程度の含水量に脱ガスしたとするモデルを提案した。この研究により、それまでほぼ無水と考えられていた島弧の低カリウムソレイト質玄武岩の含水量について再検討が求められるようになった。この後、同じく火山フロントに位置する岩手火山でも相平衡岩石学に基づいて、6 km 程度の深さで 4-5 wt. % の含水量をもっていたと提案された (Kuritani *et al.*, 2014)。一方、Plank 博士たちは、日本列島以外に産する多くの島弧玄武岩に含まれるカンラン石のメルト包有物の含水量をコンパイルして、平均値は 4 wt. % で一定であると主張し、その成因を議論した (Plank *et al.*, 2013)。深さ 6 km 程度にマグマだまりがあり、そこで脱ガスする可能性と、マントルウェッジの温度圧力構造と H_2O 量がどの沈み込み帯でも大きく変わらない可能性を提案した。

4) 初生玄武岩の液相濃集元素のモデリングから初生玄武岩の含水量を推定

島弧マグマの化学組成を説明する研究は、沈み込む海洋プレートからマントル内までの数多くの

過程を順番にモデリングすることによっても行われている (Kimura *et al.*, 2010)。木村純一博士たちは、次のようなマスバランス計算を行った。(1) 火山フロント下と背弧下でおの海洋プレートの脱水分解と部分溶融によって生成される流体とメルトの組成を求める。(2) 海洋プレートの堆積岩と玄武岩の割合を変数とし、流体/メルトの含水量を求める。(3) この流体/メルトとマンツルの混合物の部分融解に関して、流体/メルトとマンツルの混合比を変数とし、海洋プレートとマンツル内での反応の温度圧力条件と部分融解度を関数で与え、火山岩の化学組成をもっともよく説明する最適値を求める。このモデル計算で、火山フロント側と背弧側の初生マグマ中の含水量を、それぞれ 5-8 wt.% と 1-1.5 wt.% と推定した。さらに、Kimura *et al.* (2010) は Ba, Pb, Sr が高濃度なのはローソナイトの分解に伴って放出されやすいためであると結論し、より高圧でフェンジャイトが分解しメルトができると、そのメルトには K, Cs, Rb が多く含まれる可能性を示した。また、Kimura and Nakajima (2014) は、東北日本弧の火山フロントではスラブメルトと流体が、背弧側ではスラブメルトの成分がマンツルウェッジに付け加わると提案した。そして、Kimura *et al.* (2014) は、高温の海洋プレートが沈み込む西南日本弧では化学組成に多様なマグマが生成され、少量のスラブメルトとマンツルの反応で玄武岩が、多量のスラブメルトとマンツルの反応で高 Mg 安山岩が、スラブメルトがマンツルとほとんど反応しないとアダカイトになると提案した。さらに、伊豆弧や東北日本弧に比べ初生玄武岩質マグマの含水量は低く 0.5-2.5 wt.% と推定した。西南日本弧のマグマの含水量の測定例に Zellmer *et al.* (2012) がある。

VI. マンツルウェッジの水流体の化学組成

1) マンツルの水流体中のシリカとマグネシウムの溶存量の圧力依存性

マンツルウェッジに H₂O に富む流体が海洋プレートから加わることは、1960 年代から想像されていた (Coats, 1962)。沈み込み帯のような温

度の低いところで火山活動をつくるためには、水流体の付加が必要だと考えたからだ。その水流体の存在は、火山岩中の揮発性成分の分析や、高温高圧条件における火山岩の斑晶組み合わせや全岩化学組成の特徴からも支持された。高温高圧条件では水流体に岩石の成分、すなわちケイ酸塩成分が溶存する。マンツル条件で、そのケイ酸塩成分の化学組成を決定しようと先駆的な研究が Nakamura and Kushiro (1974) によりなされた。1.5 GPa, 1310°C でフォルステライト (カンラン石の端成分) とエンスタタイト (斜方輝石の端成分) と共存する水流体に、多くの MgO と SiO₂ が溶け込むことをはじめて示した。その後、大学院生だった三部賢治氏がさらに 10 GPa までの高い圧力条件で実験を行い、そのケイ酸塩成分組成の圧力依存性を理解した (Mibe *et al.*, 2002)。それによると、1 GPa ではほとんどシリカのみが溶存していたが、圧力とともに Mg/Si は上昇し、3 GPa でエンスタタイトと同じ Mg/Si 値をもち、さらに圧力の増加とともに Mg/Si は増加する (図 6A)。同様な Mg/Si の増加傾向は、含水カンラン岩の部分融解液の化学組成の圧力変化でもみられる (図 6B)。

一方、含水カンラン岩の部分融解液は、1 GPa ではシリカに富む安山岩質であるが、5.5 GPa 以上では Mg に富んだ組成になるという報告がなされていた (Inoue and Sawamoto, 1992; Inoue, 1994; Kawamoto *et al.*, 1996; Kawamoto and Holloway, 1997; Kawamoto, 2004)。上述した水流体に溶存するケイ酸塩成分の Mg/Si の圧力変化と、含水マンツルの部分融解液の Mg/Si の圧力変化を比べると、変化の傾向は一致する (図 6)。筆者は、これが何を意味するかは 2004 年当時よくわからなかったが、その後、この一致が後述するカンラン岩-H₂O 系での臨界終端点の位置と関係していると考えられるようになった。つまり、3 GPa を超えると急に含水カンラン岩の部分融解液の組成が苦鉄質になり、同時にカンラン岩と共存する水流体中のケイ酸塩成分も苦鉄質になるのは、これら両流体相が同一相になることを示すと考える (Kawamoto, 2006)³⁾。

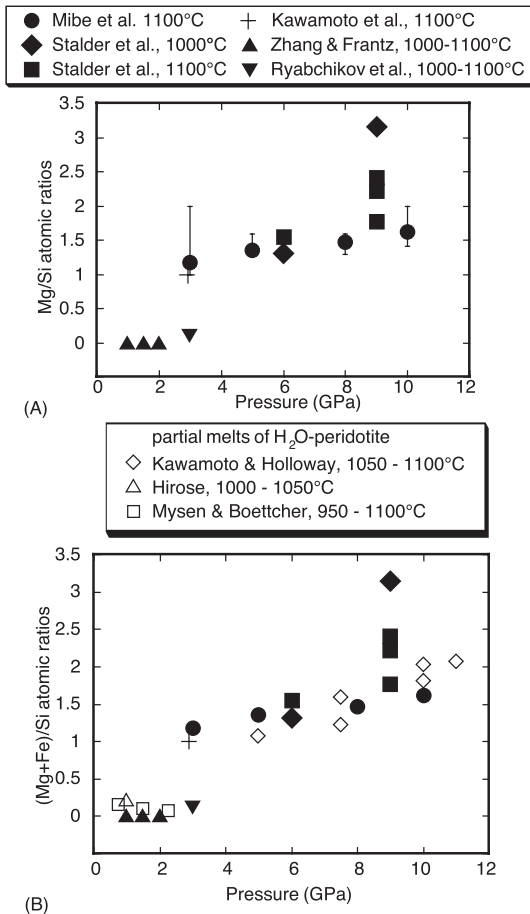


図 6 A) フォルステライトとエンスタタイトと共存する水流体に溶存するケイ酸塩成分の Mg/Si 原子比の圧力変化。文献は Kawamoto *et al.* (2004a) を参照。B) A) に示した水流体中のケイ酸塩成分 (1000-1100°C) と、カンラン岩の部分融解液 (1000-1050°C) の化学組成。

Fig. 6 A) Pressure and Mg/Si ratios of aqueous fluids coexisting with forsterite and enstatite within the temperature range from 1000 to 1100 °C. References can be found in Kawamoto *et al.* (2004a). B) Comparison of aqueous fluid chemistry shown in A with partial melt chemistry at 1050-1100°C in a model mantle peridotite.

2) マントルの水流体中の二酸化炭素と塩素溶存量

マントル捕獲岩の観察でマントル中の流体の化学組成が報告された第一報は 1965 年に遡る。Roedder 博士が、当時記載されていた世界中の

マントル捕獲岩中に存在する流体包有物を観察した (Roedder, 1965)。それによると、ほとんどの流体包有物は CO₂ であるのに対し、東北日本弧の目黒火山のマントル捕獲岩からは CO₂-H₂O の混合流体が見つかった。その後、フィリピンのルソン弧の火山フロントであるイラヤ火山 (Schiano *et al.*, 1995)、バブアニューギニアの火山フロントの海底火山からドレッジされたカンラン岩 (McInnes *et al.*, 2001)、ロシアのカムチャッカ弧の火山フロントのアヴァチャ火山のマントル捕獲岩 (Ishimaru and Arai, 2008; Ionov, 2010) に、H₂O を含む流体包有物の報告が続いた。筆者たちは、2013 年にフィリピンのルソン弧の火山フロントに位置するピナツボ火山の 1991 年の噴出物中のマントル捕獲岩から CO₂-H₂O-NaCl 流体を報告した (Kawamoto *et al.*, 2013)。流体包有物はマグネサイト (MgCO₃) と 5.1 ± 1.0 wt. % NaCl の塩水からなる。この捕獲岩にはカルシウム角閃石 (トレモライトからパーガサイト) が含まれる。トレモライトは比較的低温 30 km の深さで 830°C 以下を示すと考えられる (Chernosky *et al.*, 1998)。この温度は 1000°C の含水カンラン岩の融解開始温度よりも低温で、3 GPa 以深で Till *et al.* (2012a) が報告した水流体にケイ酸塩成分が溶解しはじめる温度と同じか、それよりも低いことを示している。そのため、この捕獲岩にはシリカに富む水流体が反応してつくったエンスタタイトに富む集合体はあるが、マグマの侵入はみつからない。ピナツボのカンラン岩捕獲岩に記録されている流体包有物からは、前弧の低温なカンラン岩に、CO₂-H₂O-NaCl 流体が浸透していると推測する。少量の H₂O がマントルに存在する時、部分融解開始温度よりも高温ではマグマに吸収される。また、含水鉱物が安定な温度圧力条件では、含水鉱物のなかにとり込まれ、それでも消費できないものだけ水流体として存在できる (図 2C)。ピナツボ火山の下には、西から 3500 万年よりも形成年代の新しい、つまり比較的若くて温かい南シナ海プレートが沈み込んでいる。同様に若いプレートが沈み込む西南日本弧では、火山フロントよりも海溝側に、マントルのヘリウム

同位体比の特徴をもつ高温で塩化物と二酸化炭素の豊富な温泉が分布している (Sano and Wakita, 1985)。1970 年代より、非火山地帯の特異な温泉として有馬型熱水と呼ばれていた(酒井・大木, 1978)。その温泉水の希ガス同位体からマントルを通ってきたと考えられ、リチウムと塩素の比などから沈み込むフィリピン海プレート起源と提案された(風早ほか, 2014)。ピナツボ火山のマントル捕獲岩中の流体包有物の化学的特徴も一致するので、有馬型熱水は、温かいフィリピン海プレートからマントルウェッジに放出されたスラブ流体がマントルを通過してきてきたと考えられる(Kawamoto *et al.*, 2013)。この仮説は決して新しいものではない。たとえば、Matsumoto *et al.* (2003) は、フィリピン海プレートから脱水流体が上がってきているが、火山をつくるほどマントルウェッジは温かくないと提案している。筆者たちの論文は、二酸化炭素に富む塩水がマントルウェッジに存在する証拠を報告したが、その流体が海洋プレートからきたとする論理的な証明はなされていない(Kawamoto *et al.*, 2013)。ただし、塩濃度が上がると水流体に溶ける炭酸塩成分が増加するという高压実験結果があり(Newton and Manning, 2002)、流体包有物の観察結果と調和的である。火山岩中の斑晶鉱物のガラス包有物でも、 H_2O 以外の揮発性成分元素の測定も同時になされている。とくに CO_2 のマグマへの溶解度は H_2O に比べ 1 桁以上低く、かつほとんどの玄武岩質マグマでは CO_2 に飽和していると考えられ、 CO_2 の発泡が噴火にとって重要な役割を果たしている(Dixon and Stolper, 1995)。C-H-O 系で酸素雰囲気によって、流体中にどのような化学種が安定に存在できるかについては、出版年は古いが独創性の高い英語総説がある(Holloway and Blank, 1994) ほか、最近の地殻内でのマグマと H_2O - CO_2 流体に関してはわかりやすい日本語総説がある(吉村, 2011)。沈み込み帯での CO_2 の役割はいまだに明らかにされていないので、今後より多くの研究がされると考える。

3) 硫黄を含むマントル捕獲岩中の流体包有物

1965 年に Roedder 博士が記載したマントル捕

獲岩の産地である東北日本弧の一ノ目湯火山は、古いプレートが沈み込む場所で、しかも背弧側の火山で、ピナツボ火山とは条件が異なる。そのカンラン岩捕獲岩には、 CO_2 - H_2O - $NaCl$ -S 流体からなる流体包有物があり、 3.7 ± 0.8 wt.% NaCl の塩水を含む(Kumagai *et al.*, 2014)。一ノ目湯火山と直下の沈み込む海洋プレートの間には高温のアセノスフェアがあるので、この流体はマグマから分離したものだとする。硫黄を含む温泉水は、若いプレートが沈み込む西南日本弧でも火山フロントの近傍にしか存在せず、海溝側の前弧域の温泉水や有馬型熱水に硫黄はごくわずかしが含まれない(図 1B)(Kazahaya *et al.*, 2011)。硫黄は酸素雰囲気によって化学種が変化し(Carroll and Rutherford, 1988)、ガスだけでも H_2SO_4 、 SO_2 、 H_2S などの形をとり、固体も含めると S や (Fe, Ni) S モノサルファイド固溶体、 $CaSO_4$ (Anhydrite) など変化に富む。今後、マグマ中や水流体中の S の化学種の研究は盛んになり(Keppler, 2010; Ni and Keppler, 2012)、沈み込む海洋プレートやマントルウェッジの酸素雰囲気などに制約条件を与えることになると予想する。

VII. 臨界現象と臨界終端点

1) 流体相の相関係と臨界終端点

マグマに溶け込む H_2O の溶解度は圧力の 2 分の 1 乗に比例して高くなる。マグマ中の含水量が高くなると、OH イオンとして溶け込むよりも多く H_2O 分子としてより多く溶け込む(Stolper, 1982; Holloway and Blank, 1994; Dixon and Stolper, 1995)。また、同時に水流体中にも圧力と温度の増大に伴って、ケイ酸塩成分がより多く溶け込む(Mibe *et al.*, 2002; Kessel *et al.*, 2005; Dolejš and Manning, 2010)。圧力と温度の効果が、どのように影響を与えているのかはまだ明確になっていないが、ある温度圧力条件になると、含水マグマと水流体はおたがいに完全に溶けあって一相になると予想できる(図 7)。

堆積岩- H_2O 系を例にとり図 7 に概念的な相図を示した。低圧条件では、水流体とマグマは別々の流体相である。ただし、マグマには前述したよ

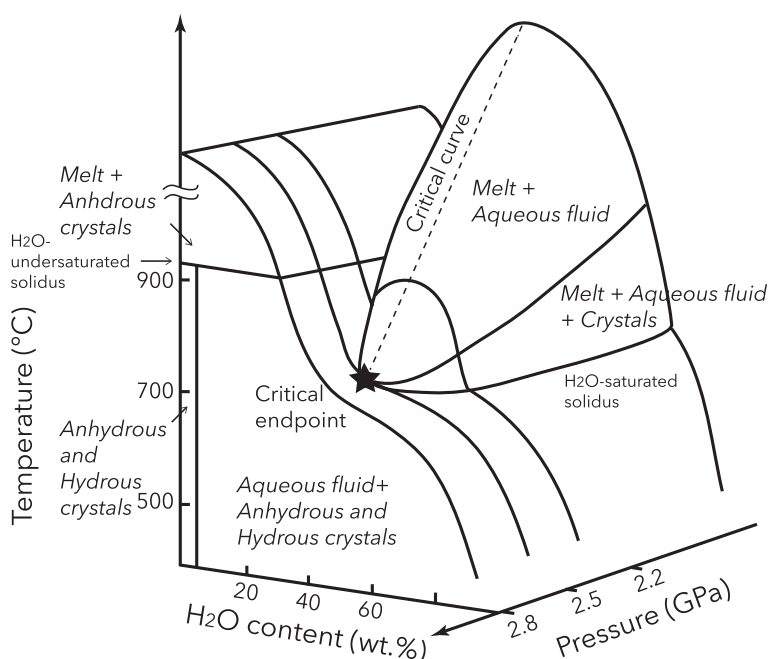


図 7 岩石-H₂O系の温度-圧力-含水量の概念的な相図。低圧ではマグマと水流体の間には不混和領域があるが、臨界終端点(星印)より高圧では、両相の境界は消えは連続的に変化する。図の数値は Kawamoto *et al.* (2012) で決定した堆積岩-H₂O系のデータ。相図の形は Mibe *et al.* (2007) の図をもとに作成。

Fig. 7 Schematic phase diagram in the system of silicate and H₂O (modified from Mibe *et al.*, 2007). In a lower pressure range, a miscibility gap exists between melt and aqueous fluid. Beyond the critical endpoint (star), those phases change continuously with temperature. Values of pressure, temperature, and H₂O concentration are for sediment used in Kawamoto *et al.* (2012).

うに H₂O がある程度溶存し (図 5), H₂O に飽和するとマグマにそれ以上溶存できない水流体は独立の流体相として平衡共存する。そして、ある圧力よりも高い圧力になると、マグマと水流体は完全に溶け合うようになる。そのような温度圧力条件を臨界終端点、または、第 2 臨界終端点と呼ぶ。水流体とマグマの完全溶融は、低圧でも温度をあげることで達成できる。いずれでも、一相になった流体が温度 (圧力) の低下で二相に分離する現象、または、二相が温度 (圧力) の上昇で一相になる現象を臨界現象と呼ぶ。ある温度圧力条件よりも高くなると、その臨界現象が起こらなくなる点という意味で、臨界終端点と呼ぶ。各圧力で H₂O とマグマを分ける温度-組成の領域の最高温度は臨界温度と呼ぶ (図 7)。また、それをつなぎ合わせた曲線を臨界曲線と呼び、圧力の増

加に伴い低下する。H₂O に飽和した系の融解開始温度 (ソリダス) とその臨界曲線が交差する条件を臨界終端点、または、第 2 臨界終端点と呼ぶ。また、その臨界終端点上の H₂O 含有量をもつ岩石は、その臨界終端点上ですべての物質が溶けリキダス (液相線) 上にある。臨界終端点より高い圧力条件では、温度上昇とともに、流体の性質は水流体からマグマへと連続的に変化する (図 7)。

2) 臨界終端点決定の歴史

最初に臨界終端点を実験的に理解されたのは SiO₂-H₂O 系である。1 万気圧、1000℃ にあり、その圧力温度を超えると、水流体と含水シリカメルトの違いはなくなる (Kennedy *et al.*, 1962)。それから 30 年たち、アルバイト (NaAlSi₃O₈)-H₂O 系で臨界終端点が 1.5 GPa あたりにあるの

ではないかと予想する研究成果がでた (Paillat *et al.*, 1992)。彼らは、急冷アルバイトガラス中に含まれる含水量の温度と圧力による変化と融解開始温度から 1.5 GPa, 670°C と見積もった。この実験の重要な特徴は、実験の出発物質に、飽和する以上の水を加えていたことにある。この特徴こそが、臨界終端点を求めるために重要であった。その後、ダイヤモンドアンビルセルの高温高压その場観察により、その付近に少なくとも臨界温度があることは証明された (Shen and Keppler, 1997; 川本, 2004)。アルバイト-H₂O 系の臨界終端点は図 3 の黒四角で示してあり、臨界曲線はそれを通る実線で表している。ちなみに臨界終端点よりも高压で臨界温度が観察されているのは、非平衡現象を観ていると考えられる。その傍証に、臨界終端点で臨界温度の曲線の傾きが変わること (図 3) があげられる。その後、Stalder 博士たちによる急冷回収実験でも、臨界終端点は 1.5 GPa あたりと考えられた (Stalder *et al.*, 2000)。筆者たちも次に述べる放射光 X 線を用いたラジオグラフィ観察でアルバイト-H₂O 系の臨界終端点を推定することを、新しい手法の精度を示すことに利用した (Kawamoto *et al.*, 2012)。

上に紹介したダイヤモンドアンビルセルの高温高压その場観察によって、マグマと水流体は混ざり合うことを肉眼で観察できるようになった (Shen and Keppler, 1997; 川本, 2004)。また、マグマ中に溶け込む OH イオンと H₂O 分子の量比は、その含水メルトの構造が急冷により保存される温度 (ガラス転移温度) での値を示していることなどがわかった (Nowak and Behrens, 1995)。そうすると、急冷回収実験では、急冷凍結される情報のみしか得られないことになる。ダイヤモンドアンビルセルはダイヤモンドの可視性によって、高温高压条件での現象を目で見ることのできる理想的な道具に思われるが、問題が 2 つあった。1 つは温度の上限が 1000°C でしかも高温実験は失敗率が高いこと、2 つ目は 300°C を超える温度範囲で圧力を精確に知るためには、H₂O を圧力媒体に使うか、放射光 X 線を用いなければならないことである (Kawamoto *et al.*, 2004a,

b)。そこで、東京大学地震研究所の三部賢治博士が中心になって、マルチアンビル型高温高压発生装置と放射光 X 線ラジオグラフィ (Kanzaki *et al.*, 1987) を用いて、マグマと水流体の混和・不混和現象を観察する一連の実験を行った (Mibe *et al.*, 2004, 2007, 2011; Kawamoto *et al.*, 2012)。この実験に関しては、すでに複数の日本語による解説を書いてきたので、参照して欲しい (三部ほか, 2003; 川本, 2013; 川本ほか, 2013)。この一連の研究によってさまざまな岩石-H₂O 系における臨界終端点を理解することができるようになった。臨界終端点は岩石の化学組成によって異なり、堆積岩-H₂O 系は 2.5 GPa, 高 Mg 安山岩-H₂O 系では 2.9 GPa, 玄武岩-H₂O 系では 3.4 GPa, カンラン岩-H₂O 系では 3.8 GPa にあると推定した (図 3)。

VIII. 臨界終端点の組成依存性がもたらす 島弧下の元素挙動の多様性

沈み込む海洋プレートの最上位には堆積岩が存在し、そこには、より高温高压条件での脱水分解反応により下位で生じた水流体が供給されていると考える。その堆積岩と H₂O の間の臨界終端点は 2.5 GPa で深さにしておよそ 83 km である (Kawamoto *et al.*, 2012)。このことは、仮に温度が堆積岩の含水融解開始温度である 700°C 近くになっていると、海洋プレートからマントルウェッジに供給される流体は堆積岩成分をたっぷり溶解させた超臨界流体であることを示す。現時点で、温度と超臨界流体のケイ酸塩濃度の関係はわかっていないので、今後、温度とケイ酸塩成分の関係が重要な情報になる。これまでは、部分融解液の化学組成を知ることが重要だったが、臨界終端点を超えると、流体へのケイ酸塩成分の溶解度を知ることが重要になる。そして、そのような堆積岩由来のシリカ成分に富む流体はシリカに不飽和なカンラン岩と反応し、シリカとマグネシウムに富む高 Mg 安山岩成分を溶存させた水流体 (Ayers *et al.*, 1997), さらに高温でマントルと平衡になると玄武岩成分を溶存させた水流体と変化する可能性が高い。高 Mg 安山岩と H₂O, 玄

武岩と H₂O の臨界終端点は、2.9 GPa と 3.4 GPa である (Mibe *et al.*, 2011; Kawamoto *et al.*, 2012)。つまり、それよりも深いところでは、超臨界状態である。この高 Mg 安山岩質超臨界流体系の臨界終端点が 2.9 GPa (92 km) であることは重要だと考える。なぜなら、一般に火山フロント直下のマントルウェッジの底の深さは 110 km 程度と提案されているので (巽, 1995)、火山フロントの下では、高 Mg 安山岩質の超臨界流体は、より浅部に上昇する途中で高 Mg 安山岩メルトと水流体に分離しうる。また、分離した水流体は、さらにカンラン岩の融点を下げ、玄武岩質マグマを発生させる可能性が高い。そうであれば、島弧の火山フロントの周辺では、高 Mg 安山岩と玄武岩質マグマが同時に生成している可能性がある。筆者はこのメルトと水流体の分離が島弧マグマにみられる化学組成の多様性を説明する可能性があると考え (Mibe *et al.*, 2011; Kawamoto *et al.*, 2012)。

堆積岩や高 Mg 安山岩と H₂O との間の臨界終端点の圧力条件は、火山フロント直下の深発地震面よりも浅い。このことは、火山弧の下では、温度上昇とともに、流体は水流体からケイ酸塩成分を溶かし込んだマグマ的な超臨界流体に変化する (図 7) ことを意味する。この図 7 に示した相図は、水に富む流体が岩石の飽和含水量を超えて存在すれば、その組成は温度の関数で水流体からマグマまで連続的に変化することを意味する。臨界終端点以上の圧力条件では、固体と共存する流体の組成は相図上ではつねにリキダス (液相線) 上を移動し (図 7)、固体との量比は系全体の組成によってのみ規定される。つまり、含水鉱物に含まれる含水量を超える水流体が存在する場合、その水流体が超臨界流体状態になり、温度の上昇とともに連続的にケイ酸塩組成に富むようになる。一方、すべての H₂O が含水鉱物に含まれる場合は、H₂O はすべて含水鉱物に入り、H₂O に不飽和な融解開始温度 (図 7) ではじめて部分溶融し H₂O はマグマに分配される。

IX. 島弧玄武岩質マグマの液相濃集元素パターンとメルト-水流体間の元素分配

1) 島弧玄武岩質マグマと流体包有物の微量元素組成

島弧玄武岩の微量元素分析値と、かつて沈み込んだ海洋プレートの一部であると考えられるアルプス山脈の蛇紋岩体の脱水分解で生成されたカンラン石と斜方輝石からなる岩石中の塩水包有物 (0.4-2 wt.% NaCl) の微量元素分析値を比較したものを図 8 に示す (Scambelluri, *et al.*, 2004)。もとの著者たちは、これらが似ていることを指摘しているが、よくみると、Li, B, Na, Cs, Pb はよく合っているが、それ以外の元素は低い値をもっている。つまり、少なくともこの塩水流体包有物の付加だけでは、島弧玄武岩の微量元素のパターンを説明することはできないようだ。

2) スラブ流体と島弧玄武岩質マグマ組成の成因モデル

沈み込み帯のマグマはいろいろなレベルで多様であるが、たとえば、マントルで生成されたと考えられている島弧玄武岩だけをとってみても、3 つの成分からなると提案されている (Elliott *et al.*, 1997)。それらは、マントル、海洋プレートの堆積岩メルト、海洋プレートの玄武岩からの水流体である (図 9A)。海洋プレート (スラブ) 由来の 2 つの成分が火山フロントの真下でマントルと混ざるために、Elliott たちは 2 種類のモデルを提案している。1 つは、堆積岩が前弧域の下で融解し、それがマントルウェッジの対流で深部にもたらされ、火山フロント直下で脱水する流体と混ざる。もう 1 つは、堆積岩の融解はもっと深部で起こっていて、それが上昇してマントルウェッジのアセノスフェアで混ざる。2005 年に出版された Pearce たちの論文は、後者のモデルを想定しているようで、島弧玄武岩の 3 つの成分は、マントル、浅部での海洋プレート (スラブ) の玄武岩層からの脱水流体、深部での海洋プレート (スラブ) の堆積岩層の部分融解物と想定されている (Pearce *et al.*, 2005)。私たちの仮説では、海洋プレート由来の超臨界流体が水流体とメルト

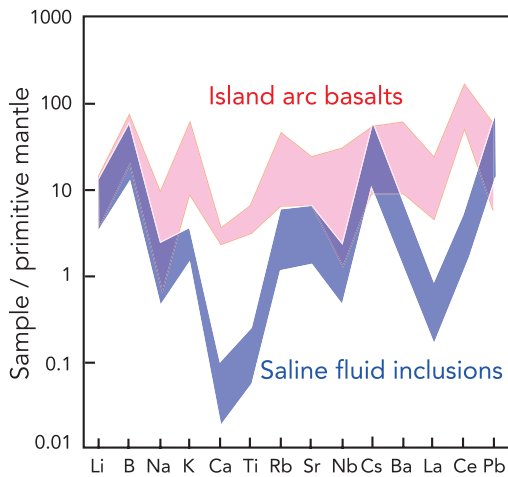


図 8 脱蛇紋岩化作用で形成されたカンラン石と斜方輝石からなる岩石中に存在する流体包有物の化学組成と、島弧玄武岩の微量元素組成を初生マントルで規格化した図。Scambelluri *et al.* (2004) の図 6-B を簡略化し縦軸の 0.001 を 0.01 に改変。

Fig. 8 Primitive mantle-normalized trace element pattern observed in fluid inclusion compositions in olivine and orthopyroxene rocks formed through deserpentinization (shaded field) and sub-arc basalts. The fluid inclusions have 0.4 to 2 wt. % NaCl equivalent on average. Simplified and modified (0.001 to 0.01 at y axis) from Figure six-B of Scambelluri *et al.* (2004).

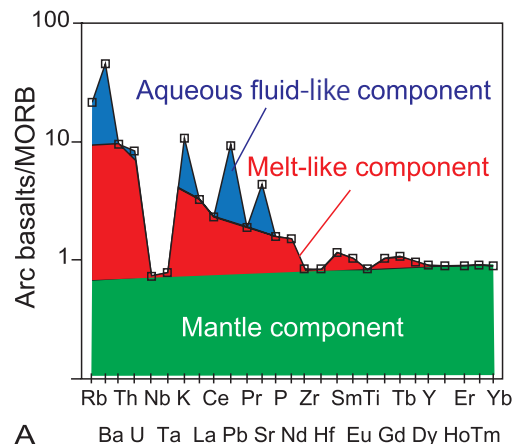
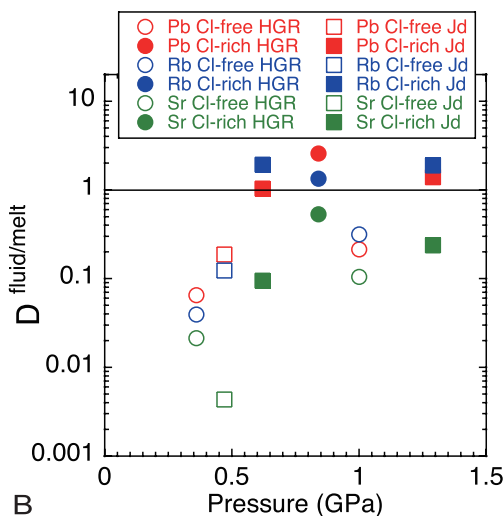


図 9 A) マリアナ弧の玄武岩の化学組成は、マントル、海洋プレートからのメルト、水流体の混合で説明できるとする概念図。海洋プレート由来のメルトと水流体は、それぞれ深部での海洋プレートの堆積岩の部分融解物または超臨界流体と、浅部での玄武岩からの脱水流体と考えられている (Elliott *et al.*, 1997; Pearce *et al.*, 2005; Hanyu *et al.*, 2012). Elliott *et al.* (1997) のデータをもとに Pearce *et al.* (2005) が作成した図をもとにした。Kawamoto *et al.* (2014) の図 6 を改変した。B) 水流体とメルト (HGR: 花崗岩, Jd: ヒスイ輝石メルト) の間の分配係数の圧力変化。塗りつぶしたシンボルは塩水との分配係数で、塗りつぶされていないシンボルは塩なしの純水を実験に使用。Kawamoto *et al.* (2014) の図 6 をコピーした。

Fig. 9 A) Schematic diagram showing geochemical pattern for Mariana arc basalt with three components normalized with Yb. Aqueous fluid-like and melt-like components represent shallow and deep subduction components in the original Figure two-C of Pearce *et al.* (Pearce *et al.*, 2005) using data from Elliott *et al.* (1997). These components are attributed to aqueous fluids and sediment-derived melt or supercritical fluids, respectively (Elliott *et al.*, 1997; Pearce *et al.*, 2005; Hanyu *et al.*, 2012). Modified Figure six of Kawamoto *et al.* (2014). B) Partition coefficients of Pb, Rb, and Sr between aqueous fluids and coexisting haplogranite (HGR) or jadeite melts (Jd) melts at HTHP conditions as a function of pressure. Open symbols denote data obtained in Cl-free system and filled symbols in 5 M (Na, K) Cl mol per kg water system. Copy of Figure six of Kawamoto *et al.* (2014).



に分離するため、水流体とメルトの2種類の端成分を同じ場所で同時につくることができるのが利点である (Kawamoto *et al.*, 2012)。この海洋プレート由来の超臨界流体は、海洋プレートのカンラン岩や玄武岩の脱水分解反応によって上昇した水流体が海洋プレートの最上部の堆積岩を溶かし込んで生成されたと考えていて、その水流体には玄武岩から溶出した元素が存在すると考える。海洋プレートからマントルウェッジに加わる超臨界流体には堆積岩メルトの成分と海洋プレート玄武岩からの水流体という Elliott たちの起源成分に類似した化学組成をもっているだろう。

3) 超臨界流体から分離するメルトと水流体間の元素分配

図 1B に示したように、筆者たちはマントルウェッジ内で超臨界流体がメルトと水流体に分離するという仮説を提案した (Kawamoto *et al.*, 2012)。この過程ではメルトと水流体の間で微量成分元素の分配が鍵になる。水流体とメルトの間の元素分配は、古くから挑戦されてきた問題であるが、水流体の化学組成を急冷回収実験で決定することは難しいので、難問でありつづけた。そのなかでも、Keppler (1996) は大事な特徴を見いだした。多くの陽イオンは純水にはあまり分配されないが、ハロゲン元素を多く含む塩水にはより多く分配されると報告した。彼の実験によると、塩素を含まない系での実験では、水流体に鉛はほとんど分配されないが、塩水にはたくさん分配される。鉛は、いわゆるイオン半径の大きな親石不適合元素 (large-ion lithophile elements, LILE) の1つで、島弧玄武岩を特徴づける元素の1つである。Keppler (1996) は、ザクロ石とカルシウムに富む輝石を固相とする海洋プレートを構成する玄武岩質エクロジャイトから放出される水流体は塩水でなければならないと提案した。

Keppler (1996) の提案に関しては、玄武岩のみならず堆積岩中で、部分融解メルト、あるいは超臨界流体と共存する特定の微量成分元素をもつアクセサリー (副成分) 鉱物の溶解度の温度圧力依存性を知ることがより重要であると反論されている。そのような場合、アクセサリー鉱物にその

元素は濃集するので、流体中の濃度をあげるためには、アクセサリー鉱物の安定領域を超える高温にさらされる必要があると提案されている (Hermann and Rubatto, 2009; Skora and Blundy, 2010)。また、アクセサリー鉱物に限らず、鉱物の水流体への溶解度の組成依存性については、単純系でいくつかの実験がなされている (Shmulovich *et al.*, 2001; Audétat and Keppler, 2005; Antignano and Manning, 2008a, b)。臨界終端点よりも高温高圧条件で、マントルでの水流体に溶存するケイ酸塩成分組成を知ることが重要であるが、その温度依存性などもまだ十分に調べられていない。定性的には、ケイ酸塩成分を溶存する超臨界流体には、メルトと同じ程度にさまざまな陽イオンや陰イオンが分配されることがわかっている (Kessel *et al.*, 2005)。さらに海洋プレート由来の流体の化学組成は、Keppler (1996) が示した分配係数と、源岩の全岩化学組成の双方から決定されることに留意することも必要である。堆積岩の化学組成は上部地殻の化学組成に近いので、そもそも堆積岩と島弧火山岩の化学的特徴は似ている (Plank and Langmuir, 1998)。そのため、分配係数への塩水の影響は、海洋プレート堆積岩成分を考慮に入れると、Keppler (1996) が考えた海洋プレート玄武岩と平衡に共存する水流体の影響よりも小さい可能性がある。さらには、より高温または高圧でメルトや超臨界流体ができれば、それらによってより多くのイオンが移動する。そのため、液相濃集元素などがより多く存在する原因が、温度・圧力が塩水の効果かあるいは双方かは解決されていない重要な問題である。塩濃度は流体の電気伝導度を大きく変える (Shimajuku *et al.*, 2014) ので、近い将来には物理探査法によりマントルウェッジから地殻に存在するマグマと塩水の違いが理解できるかもしれない。

また、塩水の起源は海水ではないかと考えられている。Straub and Layne (2003) は伊豆弧の火山岩の塩素とフッ素と H₂O の含有量を分析し、沈み込む海洋プレート中のそれらの何割が火成岩になり地殻に戻るか計算した。彼らは、海洋プレート由来の水流体成分の塩素と H₂O の比は海

水に近い場合、スラブ流体に海水が関係していると推定した。この問題に関しては、東京大学理学研究科地殻化学実験施設の角野浩史博士と大学院生の小林真大氏たちのハロゲンに着目した研究がすすんでいる (Kobayashi *et al.*, 2013)。

マグマと水流体間の元素分配の実験を行う上で、難題は水流体へ溶けこんだ微量成分元素をどうやって測定するかである。Keppler 博士は、高温高压条件から急冷回収した試料を薄い塩酸で洗い出して、その塩酸に水流体中に溶存していた元素を回収し、共存するマグマが急冷生成されたガラスと比較した (Keppler, 1996)。同様に急冷回収実験法で Adam *et al.* (2014) は、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法 (LA-ICP-MS) を用いて、玄武岩よりもアルカリが多くマフィックなマグマであるネフェリンベサナイト-H₂O 系の水溶液に溶け込むケイ酸塩成分組成を決定した。その結果、ネフェリンベサナイト-H₂O 系の臨界終端点は 3 GPa と 4 GPa の間にあると結論し、圧力の上昇とともに急速に Pb, Ba, Sr, アルカリ元素が流体相に分配されることを示した。

近年、急冷回収実験法に替わって、ダイヤモンドアンビルセル中にマグマと水流体を高温高压条件で共存させ、放射光蛍光 X 線を用いて水流体の微量成分元素についてはその場観察し、メルトについては急冷回収したガラスを分析して分配係数を求めることが可能になった。ドイツの研究グループがおもに結果を発表している (Borchert *et al.*, 2009, 2010a, b)。ほかにフランスのグループも研究成果を発表していたが、鉛の分配係数が Keppler (1996) の急冷回収実験と傾向が合わなかった (Bureau *et al.*, 2007)。筆者たちは、そのフランスのグループの協力を得て、ダイヤモンドアンビルセルで比較的容易に熔融させることのできる組成のケイ酸塩メルトと水流体間の元素分配実験をやり直し、分配係数に与える圧力と塩濃度の影響を理解した (Kawamoto *et al.*, 2014)。結果の一部を図 9B に示す。実験では、含水条件で 700-800℃ 程度の温度範囲において完全融解する単純系の花崗岩質メルト (図の HGR) とヒ

スイ輝石メルト (図の Jd) と、純水または 23-25 wt.% (Na, K) Cl を含む塩水の間の Rb, Sr, Pb の分配係数を決定した。その結果、Rb と Pb の水流体/メルトの分配係数は Sr のそれよりも高く、ともに圧力、塩濃度とともに増加する (図 9B)。図 9A は、マリアナ弧の玄武岩の化学組成と MORB の比を Yb で規格化したものである。Elliott *et al.* (1997) のデータをもとに、Pearce *et al.* (2005) が作図したもので、Elliott *et al.* (1997) は、マリアナ弧の玄武岩の化学組成は、マントルにメルト的な成分と水流体的な成分が加わることで説明できるとしている。Pearce *et al.* (2005) は、それぞれを浅い沈み込み帯成分、深い沈み込み帯成分と呼ぶ。水流体の特徴は、図 9A の青色で示されるように Rb, Ba, K, Pb, Sr に富む。筆者たちは、沈み込む海洋プレートから超臨界流体が付加され、その超臨界流体はマントルウェッジ内で水流体とメルトに分離すると提案している。仮に、超臨界流体が塩素を含んでいると、分離の際に、水流体にはほとんどの塩素 (Borchert *et al.*, 2009; Borchert *et al.*, 2010b) と、多くのアルカリ元素、鉛、そして、それよりも少ないアルカリ土類元素が分配されることになり、島弧玄武岩の微量成分元素の存在度を定性的に説明できる。

X. スラブ上面の温度とマントルウェッジの温度構造

どのように沈み込むプレートからマントルウェッジへ物質が移動し、さらにマントルウェッジ内で変化するかを理解する鍵は、マントルウェッジと海洋プレートの温度構造である。温度構造に与える要素は数多くあり、計算機による温度構造モデルが提案されている (Honda, 1985; Furukawa, 1993; Peacock and Wang, 1999; van Keken *et al.*, 2002; Abers *et al.*, 2006; Wada and Wang, 2009; Syracuse *et al.*, 2010)。巽 好幸博士たちが岩石学的モデルを提案する (Tatsumi *et al.*, 1983) 前は、温度構造を計算したモデルとしては Toksöz *et al.* (1971) があった。その後、Honda (1985) は、海溝から前弧下にかけて対

流しない部分を置いた上で、マントルウェッジの温度構造を計算した。さらに Furukawa (1993) は、マントルと海洋プレートの間の力学的結合(カップリング)を浅いところではなくすモデルを提案した。いまでもこのカップリングがはじまる深さに関してはこの仮定をおかざるを得ない状況にある。多くの要素のなかでプレートの年齢は温度と同義で大きく影響を与える。Peacock and Wang (1999) は典型的な2つの沈み込み帯を比較した。その後、マントルウェッジのかんらん石の粘性率に温度依存性があることを考慮に入れると、マントルの対流速度が上がって、より浅いところに深くから高温マントルが上昇し高温になった (Kelemen *et al.*, 2003a)。温度が上がりすぎると、前弧域でもマグマが発生してしまうので、前弧域の温度を下げるためには、対流に参加しない領域を設定しないと行けない (Wada and Wang, 2009)。これは、まさに Honda (1985) や Furukawa (1993) が仮定した点であり、現在でもこの深さを変えて地殻熱流量などの観測をどの程度説明できるか議論されている (Wada and Wang, 2009)。

岩石学データに基づいた温度構造モデルを紹介する。1つは, Tatsumi *et al.* (1983) で、いまでも影響力がある。このモデルでは、火山フロントの下の島弧ソレアイトの初生マグマとマントル鉱物が最後に平衡になっていた温度と、背弧側のアルカリカンラン石玄武岩の初生マグマのそれが同じ温度であったことから、それをリソスフェアとアセノスフェアの境界と考えた。さらに、火山フロントの下の島弧ソレアイトの初生マグマはほぼ無水条件であったと考えたため、1400°Cという高温条件が必要だと提案した。このモデルの問題点は、上述した通り、マントルでの玄武岩質マグマの含水量を低く見積りすぎた点にある。含水量を増加させると、マントル鉱物とマグマが平衡に共存できる条件はより低温・高圧側に移動する可能性がある。

もう1つは、Plank 博士のグループが提案している海洋プレート上面の温度計と称するものであり、カンラン石のメルト包有物の H_2O/Ce 比が

海洋プレート上面の温度と相関していると提案するものである (Plank *et al.*, 2009)。海洋プレート表面での H_2O/Ce 比が玄武岩質マグマ内でのカンラン石の結晶化まで維持されると仮定するのは、 H_2O と Ce がマントルの部分融解時に同じような不適合度をもっているからである。また、MORBにおけるこの比が一定であることから、マントル物質もこの比に関しては均質と仮定する。この手法による温度と、数値モデリングによる温度構造モデル (Syracuse *et al.*, 2010) とを多くの沈み込み帯において比較した論文が出版されている (Cooper *et al.*, 2012)。それによると、火山フロント直下の海洋プレート上面の温度がこれまでに推定されていたものと比べて高い。そして、海洋プレートとマントルウェッジの力学的結合-非結合(デカップリング)の境界を80 kmとすると合うと結論づけている。さらに、沈み込み帯ごとの火山岩の化学組成の特徴と海洋プレート上面の温度の関係が論じられている (Ruscitto *et al.*, 2012)。1つの沈み込み帯における化学組成の多様性は温度の幅で読み替えられるようだ。これらの一連の研究は内部調和性のとれた研究であるが、温度の絶対値を含め不確定性は大きい (Skora and Blundy, 2010)。筆者たちの超臨界流体がメルトと水流体に分離する仮説では、 H_2O は水流体に Ce はメルトに多く分配されるので、 H_2O/Ce に多様性がうまれる。最近、岩手火山でのカンラン石の玄武岩質ガラス包有物の分析値からは、 H_2O/Ce 比が海洋プレート上面の温度を正確に反映するのは難しいと提案されている (Rose-Koga *et al.*, 2014)。マントル/スラブ境界の温度は現在もっとも発展している分野である。上述したプレート境界の力学的結合-不結合の問題とともに今後理解がすすむと、沈み込み帯での物質の循環の議論が深まると期待する。

XI. 結 語

この総説では、マントルウェッジ流体の化学組成に関して、おもに筆者が重要と考える研究の内容を中心に紹介した。最後にまとめると、マントルウェッジ流体は深いところでは超臨界流体で、

浅いところではマグマと水流体である。また、この超臨界流体は火山フロントの直下では高 Mg 安山岩質の超臨界流体で、海溝から離れるにしたがってよりマフィック、玄武岩質に近づくと思像する。また、この超臨界流体には塩素が含まれていたと考える。そのような超臨界流体が臨界終端点を通過する際にマグマと水流体に分離し、それぞれがカンラン岩と反応することで2種類のマグマを生成する可能性を提案する。その際、塩素やアルカリ元素や鉛などは水流体に多く分配されると予想する。スラブ流体やマントルウェッジ流体は水に富む流体と考えているが、マントル捕獲岩中の流体包有物には二酸化炭素が多く含まれている。高圧実験では、二酸化炭素の影響はまだ十分調べられていない。さらにカンラン岩と共存する水流体中の硫黄の溶解度も調べられていない。今後、これら二酸化炭素や硫黄も含めた化学組成に制約条件を与えることが期待されている。

謝 辞

匿名の査読者と、山本順司博士、荒井章司博士、小木曾哲博士、三部賢治博士、森重学博士から修正のための多くの提案をいただき原稿を大幅に改善することができた。

注

- 1) 水道の蛇口をひねると水がでてくる。これは H₂O を主体にした液体で、水と呼ばれている。この流体は地球内部では気体とも液体とも区別のつかない超臨界状態になっている。このため、地球内部の H₂O を主体にした流体を水と呼ぶことは不正確である。また、地球内部の H₂O を主体にした流体は、岩石の成分を溶かし込んでいると考えられており、英語では aqueous fluids と呼ばれ、本論文では水流体と呼ぶことにする。
- 2) 火山岩中のスピネルは大きな結晶は少ないので、薄片内で大きなスピネル結晶を観察する頻度は低い。清水健二博士はコマチアイト岩を粉砕しスピネルをとり出し、そのなかのガラス包有物の含水量を二次イオン質量分析計を用いて分析した (Shimizu *et al.*, 2001)。さらに、砂浜で分級されたスピネル砂を集める手法でも同様の分析を行っている (Shimizu *et al.*, 2009)。スピネルは圧力による圧縮率が低く、熱膨張率も小さく、さらに風化に強いので、揮発性元素を含んだメルトを急冷するためには理想的なカプセルのようで、今後のさらなる進展が期待できる。しかし、同時に、スピネル中の H₂O の拡散係数などの実験的研究がなされる必要がある。

- 3) そのアイデアは東京大学地震研究所の火山科学セミナーで中田節也博士から、その可能性を指摘していただいたのが最初だったと記憶する。筆者は何か重要な点を指摘されたが、具体的になんだったか失念したと告白すると1年後のセミナーで同博士からもう一度指摘していただいた。

文 献

- Abers, G.A., van Keken, P.E., Kneller, E.A., Ferris, A. and Stachnik, J.C. (2006): The thermal structure of subduction zones constrained by seismic imaging: Implications for slab dehydration and wedge flow. *Earth and Planetary Science Letters*, **241**, 387-397.
- Adam, J., Green, T.H., Sie, S.H. and Ryan, C.G. (1997): Trace element partitioning between aqueous fluids, silicate melts and minerals. *European Journal of Mineralogy*, **9**, 569-584.
- Adam, J., Locmelis, M., Afonso, J.C., Rushmer, T. and Fiorentini, M.L. (2014): The capacity of hydrous fluids to transport and fractionate incompatible elements and metals within the Earth's mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **15**, 2241-2253.
- Antignano, A. and Manning, C.E. (2008a): Fluorapatite solubility in H₂O and H₂O-NaCl at 700 to 900°C and 0.7 to 2.0 GPa. *Chemical Geology*, **251**, 112-119.
- Antignano, A. and Manning, C.E. (2008b): Rutile solubility in H₂O, H₂O-SiO₂, and H₂O-NaAlSi₃O₈ fluids at 0.7-2.0 GPa and 700-1000°C: Implications for mobility of nominally insoluble elements. *Chemical Geology*, **255**, 283-293.
- Arculus, R.J. and Wills, K.J.A. (1980): The petrology of plutonic blocks and inclusions from the Lesser Antilles island arc. *Journal of Petrology*, **21**, 743-799.
- Audétat, A. and Keppler, H. (2005): Solubility of rutile in subduction zone fluids, as determined by experiments in the hydrothermal diamond anvil cell. *Earth and Planetary Science Letters*, **232**, 393-402.
- Ayers, J.C., Dittmer, S.K. and Layne, G.D. (1997): Partitioning of elements between peridotite and H₂O at 2.0-3.0 GPa and 900-1100°C, and application to models of subduction zone processes. *Earth and Planetary Science Letters*, **150**, 381-398.
- Baker, D.R. and Eggler, D.H. (1983): Fractionation paths of Atka (Aleutians) high-alumina basalts: Constraints from phase relations. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **18**, 387-404.
- Bell, D.R. and Rossman, G.R. (1992): Water in Earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science*, **255**, 1391-1397.
- Bonatti, E. and Honnorez, J. (1976): Sections of the earth's crust in the equatorial atlantic. *Journal of Geophysical Research*, **81**, 4104-4116.
- Borchert, M., Wilke, M., Schmidt, C. and Rickers, K. (2009): Partitioning and equilibration of Rb and Sr between silicate melts and aqueous fluids. *Chemical Geology*, **255**, 283-293.

- cal Geology*, **259**, 39–47.
- Borchert, M., Wilke, M., Schmidt, C. and Rickers, K. (2010a): Rb and Sr partitioning between haplogranitic melts and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 1057–1076.
- Borchert, M., Wilke, M., Schmidt, C., Cauzid, J. and Tucoulou, R. (2010b): Partitioning of Ba, La, Yb and Y between haplogranitic melts and aqueous solutions: An experimental study. *Chemical Geology*, **276**, 225–240.
- Bureau, H. and Keppler, H. (1999): Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle; experimental evidence and geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, **165**, 187–196.
- Bureau, H., Ménez, B., Malavergne, V., Somogyi, A., Simionovici, A., Massare, D., Khodja, H., Daudin, L., Gallien, J.-P., Shaw, C. and Bonnin-Mosbah, M. (2007): In situ mapping of high-pressure fluids using hydrothermal diamond anvil cells. *High Pressure Research*, **27**, 1–13.
- Cannat, M., Bideau, D. and Hébert, R. (1990): Plastic deformation and magmatic impregnation in serpentinized ultramafic rocks from the Garrett transform fault (East Pacific Rise). *Earth and Planetary Science Letters*, **101**, 216–232.
- Carroll, M.R. and Rutherford, M.J. (1988): Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation state: Results from measured wavelength shifts of sulfur X-rays. *American Mineralogist*, **73**, 845–849.
- Chernosky, J.V., Berman, R.G. and Jenkins, D.M. (1998): The stability of tremolite; New experimental data and a thermodynamic assessment. *American Mineralogist*, **83**, 726–739.
- Coats, R.R. (1962): Magma type and crustal structure in the Aleutian arc, in *The Crust of the Pacific Basin* edited by MacDonald G.A., Kuno H., *Geophysics Monograph Series*, **6**, American Geophysical Union, Washington, D. C., 92–109.
- Connolly, J.A.D. (2005): Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation. *Earth and Planetary Science Letters*, **236**, 524–541.
- Cooper, L.B., Ruscitto, D., Plank, T., Wallace, P.J., Syracuse, E. and Manning, C.E. (2012): Global variations in H₂O/Ce I: Slab surface temperatures beneath volcanic arcs. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **13**, Q03024.
- Davies, J.H. (1999): The role of hydraulic fractures and intermediate-depth earthquakes in generating subduction-zone magmatism. *Nature*, **398**, 142–145.
- Dixon, J.E. and Stolper, E.M. (1995): An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids. Part II: Applications to degassing. *Journal of Petrology*, **36**, 1633–1646.
- Dolejš, D. and Manning, C. (2010): Thermodynamic model for mineral solubility in aqueous fluids: Theory, calibration and application to model fluid-flow systems. *Geofluids*, **10**, 20–40.
- Elliott, T., Plank, T., Zindler, A., White, W. and Bourdon, B. (1997): Element transport from slab to volcanic front at the Mariana arc. *Journal of Geophysical Research*, **102**, 14991–15019.
- Faccenda, M. (2014): Water in the slab: A trilogy. *Tectonophysics*, **614**, 1–30.
- Forsyth, D. and Uyeda, S. (1975): On the relative importance of the driving forces of plate motion. *Geophysical Journal International*, **43**, 163–200.
- Fujie, G., Kodaira, S., Yamashita, M., Sato, T., Takahashi, T. and Takahashi, N. (2013): Systematic changes in the incoming plate structure at the Kuril trench. *Geophysical Research Letters*, **40**, 88–93.
- Furukawa, Y. (1993): Magmatic processes under arcs and formation of the volcanic front. *Journal of Geophysical Research*, **98**, 8309–8319.
- Gill, J.B. (1981): *Orogenic Andesite and Plate Tectonics*. Springer-Verlag, Berlin, 390p.
- Gorman, P.J., Kerrick, D.M. and Connolly, J.A.D. (2006): Modeling open system metamorphic decarbonation of subducting slabs. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **7**, Q04007.
- Green, D.H., Rosenthal, A. and Kovács, I. (2012): Comment on “The beginnings of hydrous mantle wedge melting”, CB Till, TL Grove, AC Withers, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, doi 10.1007/s00410-011-0692-6. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **164**, 1077–1081.
- Green, D.H. (1973): Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, **19**, 37–53.
- Green, D.H., Hibberson, W.O., Kovacs, I. and Rosenthal, A. (2010): Water and its influence on the lithosphere-asthenosphere boundary. *Nature*, **467**, 448–451.
- Grove, T.L., Parman, S.W., Bowring, S.A., Price, R.C. and Baker, M.B. (2002): The role of an H₂O-rich fluid component in the generation of primitive basaltic andesites and andesites from the Mt. Shasta region, N. California. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **142**, 375–396.
- Hacker, B.R., Abers, G.A. and Peacock, S.M. (2003a): Subduction factory 1. Theoretical mineralogy, densities, seismic wave speeds, and H₂O contents. *Journal of Geophysical Research*, **108**, 2029.
- Hacker, B.R., Peacock, S.M., Abers, G.A. and Holloway, S.D. (2003b): Subduction factory 2. Are intermediate-depth earthquakes in subducting slabs linked to metamorphic dehydration reactions?

- Journal of Geophysical Research*, **108**, 2030.
- Hamada, M. and Fujii, T. (2007): H₂O-rich island arc low-K tholeiite magma inferred from Ca-rich plagioclase-melt inclusion equilibria. *Geochemical Journal*, **41**, 437-461.
- Hamada, M., Kawamoto, T., Takahashi, E. and Fujii, T. (2011): Polybaric degassing of island arc low-K tholeiitic basalt magma recorded by OH concentrations in Ca-rich plagioclase. *Earth and Planetary Science Letters*, **308**, 259-266.
- Hanyu, T., Gill, J., Tatsumi, Y., Kimura, J.-I., Sato, K., Chang, Q., Senda, R., Miyazaki, T., Hirahara, Y., Takahashi, T. and Zulkarnain, I. (2012): Across- and along-arc geochemical variations of lava chemistry in the Sangihe arc: Various fluid and melt slab fluxes in response to slab temperature. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **13**, Q10021.
- Hekinian, R., Bideau, D., Cannat, M., Francheteau, J. and Hébert, R. (1992): Volcanic activity and crust-mantle exposure in the ultrafast Garrett transform fault near 13° 28' S in the Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, **108**, 259-275.
- Hermann, J. and Rubatto, D. (2009): Accessory phase control on the trace element signature of sediment melts in subduction zones. *Chemical Geology*, **265**, 512-526.
- Hirose, K. (1997): Melting experiments on lherzolite KLB-1 under hydrous conditions and generation of high-magnesian andesitic melts. *Geology*, **25**, 42-44.
- Hirose, K. and Kawamoto, T. (1995): Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa and genesis of basaltic magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, **133**, 463-473.
- Hirth, G., Kohlstedt, D.L. (1996): Water in oceanic upper mantle; Rheology, melt extraction and evolution of the lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, **144**, 93-108.
- Holloway, J.R. and Blank, J.G. (1994): Application of experimental results to C-O-H species in natural melts. in *Volatiles in Magmas* edited by Carroll M.R. and Holloway, J.R., *Reviews in Mineralogy*, **30**, Mineralogical Society of America, 187-230.
- Honda, S. (1985): Thermal structure beneath Tohoku, northeast Japan. *Tectonophysics*, **112**, 69-102.
- Inoue, T. (1994): Effect of water on melting phase relations and melt composition in the system Mg₂SiO₄-MgSiO₃-H₂O up to 15 GPa. *Physics of Earth and Planetary Interior*, **85**, 237-263.
- Inoue, T. and Sawamoto, H. (1992): High-pressure melting of pyrolite under hydrous condition and its geophysical implications. in *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences* edited by Syono Y. and Manghnani M.H., Terra Scientific, Tokyo and American Geophysical Union, Washington, DC, 315-322.
- Ionov, D.A. (2010): Petrology of mantle wedge lithosphere: New data on supra-subduction zone peridotite xenoliths from the andesitic Avacha Volcano, Kamchatka. *Journal of Petrology*, **51**, 327-361.
- Ishimaru, S. and Arai, S. (2008): Calcic amphiboles in peridotite xenoliths from Avacha volcano, Kamchatka, and their implications for metasomatic conditions in the mantle wedge. in *Metasomatism in Oceanic and Continental Lithospheric Mantle* edited by Coltorti M. and Gregoire M., *Geological Society of London, Special Publication*, **293**, 35-55.
- Jarrard, R.D. (2003): Subduction fluxes of water, carbon dioxide, chlorine, and potassium. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **4**, 8905.
- Johnson, E.A. and Rossman, G.R. (2003): The concentration and speciation of hydrogen in feldspars using FTIR and ¹H MAS NMR spectroscopy. *American Mineralogist*, **88**, 901-911.
- Johnson, E.A. and Rossman, G.R. (2004): A survey of hydrous species and concentrations in igneous feldspars. *American Mineralogist*, **89**, 586-600.
- Kanzaki, M., Kurita, K., Fujii, T., Kato, T., Shimomura, O. and Akimoto, S. (1987): A new technique to measure the viscosity and density of silicate melts at high pressure. in *High-Pressure Research in Mineral Physics* edited by Manghnani M.H. and Syono Y., American Geophysical Union, Washington, 195-200.
- Karato, S. (1986): Does partial melting reduce the creep strength of the upper mantle? *Nature*, **319**, 309-310.
- Kawamoto, T. (1996): Experimental constraints on differentiation and H₂O abundance of calc-alkaline magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, **144**, 577-589.
- Kawamoto, T. (2004): Hydrous phase stability and partial melt chemistry of H₂O-saturated KLB-1 peridotite up to the uppermost lower mantle conditions. *Physics of Earth and Planetary Interior*, **143-144**, 387-395.
- 川本竜彦 (2004): マグマと水の間の臨界現象. 高圧力の科学と技術, **14**, 235-241. [Kawamoto, T. (2004): Critical phenomena between magmas and aqueous fluids. *Review of High Pressure Science and Technology*, **14**, 235-241. (in Japanese with English abstract)]
- Kawamoto, T. (2006): Hydrous phases and water transport in the subducting slab. in *Water in Nominally Anhydrous Minerals* edited by Keppler H. and Smyth, J.R., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **62**, Geochemical Society and Mineralogical Society of America, 273-289.
- 川本竜彦 (2013): 海と火山をつなぐマンテルウェッジ流体. 科学, **83**, 1366-1372. [Kawamoto, T. (2013): Mantle wedge fluids bridging between ocean and volcanoes. *Kagaku*, **83**, 1366-1372. (in Japanese) *]
- Kawamoto, T. and Holloway, J.R. (1997): Melting temperature and partial melt chemistry of H₂O-

- saturated mantle peridotite to 11 gigapascal. *Science*, **276**, 240-243.
- Kawamoto, T., Hervig, R.L. and Holloway, J.R. (1996): Experimental evidence for a hydrous transition zone of the early Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **142**, 587-592.
- Kawamoto, T., Matsukage, K.N., Mibe, K., Isshiki, M., Nishimura, K., Ishimatsu, N. and Ono, S. (2004a): Mg/Si ratios of aqueous fluids coexisting with forsterite and enstatite based on the phase relations in the Mg_2SiO_4 - SiO_2 - H_2O system. *American Mineralogist*, **89**, 1433-1437.
- Kawamoto, T., Matsukage, K.N., Nagai, T., Nishimura, K., Mataka, T., Ochiai, S. and Taniguchi, T. (2004b): Raman spectroscopy of cubic boron nitride under high temperature and pressure conditions: A new optical pressure marker. *Review of Scientific Instruments*, **75**, 2351-2354.
- Kawamoto, T., Kanzaki, M., Mibe, K., Matsukage, K.N. and Ono, S. (2012): Separation of supercritical slab-fluids to form aqueous fluid and melt components in subduction zone magmatism. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **109**, 18695-18700.
- Kawamoto, T., Yoshikawa, M., Kumagai, Y., Mirabueno, M.H.T., Okuno, M. and Kobayashi, T. (2013): Mantle wedge infiltrated with saline fluids from dehydration and decarbonation of subducting slab. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **110**, 9663-9668.
- 川本竜彦・神崎正美・三部賢治 (2013): マグマはどのようにできるのか—発生メカニズムに新仮説—。現代化学 (東京化学同人), **508**, 58-63. [Kawamoto, T., Kanzaki, M. and Mibe, K. (2013): How to make magmas. New hypothesis for their formation. *Gen-dai Kagaku, Tokyo Kagaku Dojin*, **508**, 58-63. (in Japanese)*]
- Kawamoto, T., Mibe, K., Bureau, H., Reguer, S., Mocuta, C., Kubsy, S., Thiaudière, D., Ono, S. and Kogiso, T. (2014): Large-ion lithophile elements delivered by saline fluids to the sub-arc mantle. *Earth, Planets and Space*, **66**, 61.
- Kazahaya, K., Matsuzawa, T., Hasegawa, A., Yasuhara, M., Takahashi, M., Oyama, Y. and Iwamori, H. (2011): CO_2 -bearing saline water found in groundwater, related to deep low frequency earthquakes. *American Geophysical Union, Fall Meeting*, V41D-2543.
- 風早康平・高橋正明・安原正也・西尾嘉朗・稲村明彦・森川徳敏・佐藤 努・高橋 浩・北岡豪一・大沢信二・尾山洋一・大和田道子・塚本 齊・堀口桂香・戸崎裕貴・切田 司 (2014): 西南日本におけるスラブ起源深部流体の分布と特徴。日本水文科学会誌, **44**, 3-16. [Kazahaya, K., Takahashi, M., Yasuhara, M., Nishio, Y., Inamura, A., Morikawa, N., Sato, T., Takahashi, H., Kitaoka, K., Ohsawa, S., Oyama, Y., Ohwada, M., Tsukamoto, H., Horiguchi, K., Tosaki, Y. and Kirita, T. (2014): Spatial distribution and feature of slab-related deep-seated fluid in SW Japan. *Journal of Japanese Association of Hydrological Sciences*, **44**, 3-16. (in Japanese with English abstract)]
- Kelemen, P.B., Rilling, J.L., Parmentier, E., Mehl, L. and Hacker, B.R. (2003a): Thermal structure due to solid-state flow in the mantle wedge beneath arcs. in *Inside the Subduction Factory* edited by Eiler, J., American Geophysical Union Monograph, **138**, 293-311.
- Kelemen, P.B., Yogodzinski, G.M. and Scholl, D.W. (2003b): Along-strike variation in the Aleutian Island Arc: Genesis of high Mg# andesite and implications for continental crust. in *Inside the Subduction Factory* edited by Eiler, J., American Geophysical Union Monograph, **138**, 223-276.
- Kendrick, M.A., Scambelluri, M., Honda, M. and Phillips, D. (2011): High abundances of noble gas and chlorine delivered to the mantle by serpentinite subduction. *Nature Geoscience*, **4**, 807-812.
- Kennedy, G.C., Wasserburg, G.J., Heard, H.C. and Newton, R.C. (1962): The upper three-phase region in the system SiO_2 - H_2O . *American Journal Science*, **260**, 501-521.
- Keppler, H. (1996): Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids. *Nature*, **380**, 237-240.
- Keppler, H. (2010): The distribution of sulfur between haplogranitic melts and aqueous fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 645-660.
- Kessel, R., Schmidt, M.W., Ulmer, P. and Pettke, T. (2005): Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120-180 km depth. *Nature*, **437**, 724-727.
- Kimura, J.-I. and Nakajima, J. (2014): Behaviour of subducted water and its role in magma genesis in the NE Japan arc: A combined geophysical and geochemical approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **143**, 65-188.
- Kimura, J.-I. and Yoshida, T. (2006): Contributions of slab fluid, mantle wedge and crust to the origin of Quaternary lavas in the NE Japan Arc. *Journal of Petrology*, **47**, 2185-2232.
- Kimura, J.-I., Kent, A.J.R., Rowe, M.C., Katakuse, M., Nakano, F., Hacker, B.R., van Keken, P.E., Kawabata, H. and Stern, R.J. (2010): Origin of cross-chain geochemical variation in Quaternary lavas from the northern Izu arc: Using a quantitative mass balance approach to identify mantle sources and mantle wedge processes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **11**, Q10011.
- Kimura, J.-I., Gill, J.B., Kunikiyo, T., Osaka, I., Shimoshioiri, Y., Katakuse, M., Kakubuchi, S., Nagao, T., Furuyama, K., Kamei, A., Kawabata, H., Nakajima, J., van Keken, P.E. and Stern, R.J. (2014): Diverse magmatic effects of subducting a hot slab in SW

- Japan: Results from forward modeling. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **15**, 691-739.
- Kobayashi, M., Sumino, H., Nagao, K., Ishimaru, S., Arai, S., Yoshikawa, M., Kawamoto, T., Kumagai, Y., Kobayashi, T., Burgess, R. and Ballentine, C.J. (2013): Subducted halogens and noble gases in the mantle wedge peridotite. *Mineralogical Magazine*, **77**, 1484.
- Kogiso, T., Omori, S. and Maruyama, S. (2009): Magma genesis beneath Northeast Japan arc: A new perspective on subduction zone magmatism. *Gondwana Research*, **16**, 446-457.
- Kumagai, Y., Kawamoto, T. and Yamamoto, J. (2014): Evolution of carbon dioxide-bearing saline fluids in the mantle wedge beneath the Northeast Japan arc. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **168**, 1-13.
- Kuritani, T., Yoshida, T., Kimura, J.-I., Hirahara, Y. and Takahashi, T. (2014): Water content of primitive low-K tholeiitic basalt magma from Iwate Volcano, NE Japan arc: Implications for differentiation mechanism of frontal-arc basalt magmas. *Mineralogy and Petrology*, **108**, 1-11.
- Kushiro, I. (1972): Effect of water on the composition of magmas formed at high pressures. *Journal of Petrology*, **13**, 311-334.
- Kushiro, I., Syono, Y. and Akimoto, S.-I. (1968): Melting of a peridotite nodule at high pressures and high water pressures. *Journal of Geophysical Research*, **73**, 6023-6029.
- Matsukage, K.N., Nishihara, Y. and Karato, S.-i. (2005): Seismological signature of chemical differentiation of Earth's upper mantle. *Journal of Geophysical Research*, **110**, B12305.
- Matsumoto, T., Kawabata, T., Matsuda, J.-i., Yamamoto, K. and Mimura, K. (2003): $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in well gases in the Kinki district, SW Japan: surface appearance of slab-derived fluids in a non-volcanic area in Kii Peninsula. *Earth and Planetary Science Letters*, **216**, 221-230.
- McCrory, P.A., Hyndman, R.D. and Blair, J.L. (2014): Relationship between the Cascadia fore-arc mantle wedge, nonvolcanic tremor, and the downdip limit of seismogenic rupture. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **15**, 1071-1095.
- McInnes, B.I.A., Gregoire, M., Binns, R.A., Herzig, P.M. and Hannington, M.D. (2001): Hydrous metasomatism of oceanic sub-arc mantle, Lihir, Papua New Guinea: Petrology and geochemistry of fluid-metasomatised mantle wedge xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters*, **188**, 169-183.
- Mibe, K., Fujii, T. and Yasuda, A. (2002): Composition of aqueous fluid coexisting with mantle minerals at high pressure and its bearing on the differentiation of the Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 2273-2285.
- 小野重明 (2003): 高温高压 X 線ラジオグラフィ法による玄武岩-H₂O 系の臨界状態に関する研究. 地学雑誌, **112**, 970-978. [Mibe, K., Kanzaki, M., Kawamoto, T., Matsukage, K.N., Fei, Y. and Ono, S. (2003): Materials science and seismological approaches to understanding seismogenic processes investigation of critical behavior in basalt-H₂O system using high-pressure and high-temperature X-ray radiography. *Journal of Geography (Chigaku Zasshi)*, **112**, 970-978. (in Japanese with English abstract)]
- 三浦賢治・神崎正美・川本竜彦・松影香子・費英偉・Mibe, K., Kanzaki, M., Kawamoto, T., Matsukage, K.N., Fei, Y. and Ono, S. (2004): Determination of the second critical endpoint in silicate-H₂O systems using high-pressure and high-temperature X-ray radiography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 5189-5195.
- Mibe, K., Kanzaki, M., Kawamoto, T., Matsukage, K.N., Fei, Y. and Ono, S. (2007): Second critical endpoint in peridotite-H₂O system. *Journal of Geophysical Research*, **112**, B03201.
- Mibe, K., Kawamoto, T., Matsukage, K.N., Fei, Y. and Ono, S. (2011): Slab melting versus slab dehydration in subduction-zone magmatism. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **108**, 8177-8182.
- Michael, P. (1995): Regionally distinctive sources of depleted MORB: evidence from trace elements and H₂O. *Earth and Planetary Science Letters*, **131**, 301.
- Mierdel, K., Keppler, H., Smyth, J.R. and Langenhorst, F. (2007): Water solubility in aluminous orthopyroxene and the origin of Earth's asthenosphere. *Science*, **315**, 364-368.
- 都城秋穂 (1965): 変成岩と変成帯. 岩波書店. 458p. [Miyashiro, A. (1965): *Metamorphic Rocks and Metamorphic Belts*. Iwanami shoten, 458p. (in Japanese)]
- Moore, G., Vennemann, T. and Carmichael, I.S.E. (1998): An empirical model for the solubility of H₂O in magmas to 3 kilobars. *American Mineralogist*, **83**, 36-42.
- Mysen, B.O. and Boettcher, A. L. (1975): Melting of a hydrous mantle: I. Phase relations of natural peridotite at high pressures and temperatures with controlled activities of water, carbon dioxide, and hydrogen. *Journal of Petrology*, **16**, 520-548.
- Nakamura, Y. and Kushiro, I. (1974): Composition of the gas phase in Mg₂SiO₄-SiO₂-H₂O at 15 kbar. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, **73**, 255-258.
- Newton, R.C. and Manning, C.E. (2002): Experimental determination of calcite solubility in H₂O-NaCl solutions at deep crust/upper mantle pressures and temperatures: implications for metasomatic processes in shear zones. *American Mineralogist*, **87**, 1401-1409.
- Ni, H. and Keppler, H. (2012): In-situ Raman spec-

- troscopic study of sulfur speciation in oxidized magmatic-hydrothermal fluids. *American Mineralogist*, **97**, 1348–1353.
- Nowak, M. and Behrens, H. (1995): The speciation of water in haplogranitic glasses and melts determined by in situ near-infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 3445–3450.
- Ono, S. (1998): Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions: implications for water transport in subduction zones. *Journal of Geophysical Research*, **103**, 18253–18267.
- Paillat, O., Elphick, S.C. and Brown, W.L. (1992): Solubility of water in NaAlSi₃O₈ melts: A re-examination of Ab-H₂O phase relationships and critical behavior at high pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **112**, 490–500.
- Peacock, S.M. (2001): Are the lower planes of double seismic zones caused by serpentine dehydration in subducting oceanic mantle? *Geology*, **29**, 299–302.
- Peacock, S.M. and Wang, K. (1999): Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: Examples from southwest and northeast Japan. *Science*, **286**, 937–939.
- Pearce, J.A., Stern, R.J., Bloomer, S.H. and Fryer, P. (2005): Geochemical mapping of the Mariana arc-basin system: Implications for the nature and distribution of subduction components. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **6**, Q07006.
- Plank, T. and Langmuir, C.H. (1998): The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology*, **145**, 325–394.
- Plank, T., Cooper, L.B. and Manning, C.E. (2009): Emerging geothermometers for estimating slab surface temperatures. *Nature Geoscience*, **2**, 611–615.
- Plank, T., Kelley, K.A., Zimmer, M.M., Hauri, E.H. and Wallace, P.J. (2013): Why do mafic arc magmas contain <4wt% water on average? *Earth and Planetary Science Letters*, **364**, 168–179.
- Powell, R., Holland, T. and Worley, B. (1998): Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC. *Journal of Metamorphic Geology*, **16**, 577–588.
- Ranero, C.R., Phipps Morgan, J., McIntosh, K. and Reichert, C. (2003): Bending-related faulting and mantle serpentinization at the Middle America trench. *Nature*, **425**, 367–373.
- Rapp, R.P., Shimizu, N. and Norman, M.D. (1999): Reaction between slab-derived melts and peridotite in the mantle wedge: experimental constraints at 3.8 GPa. *Chemical Geology*, **160**, 335–356.
- Reynard, B. (2013): Serpentine in active subduction zones. *Lithos*, **178**, 171–185.
- Roedder, E. (1965): Liquid CO₂ inclusions in olivine bearing nodules and phenocrysts from basalts. *American Mineralogist*, **50**, 1746–1782.
- Rose-Koga, E.F., Koga, K.T., Hamada, M., Helouis, T., Whitehouse, M.J. and Shimizu, N. (2014): Volatile (F and Cl) concentrations in Iwate olivine-hosted melt inclusions indicating low temperature subduction. *Earth, Planets and Space*, **66**, 81.
- Ruscitto, D., Wallace, P.J., Cooper, L. and Plank, T. (2012): Global variations in H₂O/Ce II: Relationships to arc magma geochemistry and volatile fluxes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **13**, Q03025.
- 酒井 均・大木靖衛 (1978): 日本の温泉. 科学, **48**, 41–52. [Sakai, H. and Oki, Y. (1978): Hot springs in Japan. *Kagaku*, **48**, 41–52. (in Japanese)*]
- Sakuyama, M. (1979): Lateral variations of H₂O contents in Quaternary magmas of northeastern Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, **43**, 103–111.
- Sano, Y. and Wakita, H. (1985): Geographical distribution of ³He/⁴He ratios in Japan: Implications for arc tectonics and incipient magmatism. *Journal of Geophysical Research*, **90**, 8729–8741.
- Scambelluri, M., Fiebig, J., Malaspina, N. and Müntener, O. (2004) Serpentinite subduction: Implications for fluid processes and trace-element recycling. *International Geology Review*, **46**, 595–613.
- Schiano, P., Clochiatti, R., Shimizu, N., Maury, R.C., Jochum, K.P. and Hofmann, A.W. (1995): Hydrous silica-rich melts in the sub-arc mantle and their relationship with erupted arc lavas. *Nature*, **377**, 595–600.
- Shen, A.H. and Keppler, H. (1997): Direct observation of complete miscibility in the albite-H₂O system. *Nature*, **385**, 710–712.
- Shimizu, K., Komiya, T., Hirose, K., Shimizu, N. and Maruyama, S. (2001): Cr-spinel, an excellent micro-container for retaining primitive melts – implications for a hydrous plume origin for komatiites. *Earth and Planetary Science Letters*, **189**, 177–188.
- Shimizu, K., Shimizu, N., Komiya, T., Suzuki, K., Maruyama, S. and Tatsumi, Y. (2009): CO₂-rich komatiitic melt inclusions in Cr-spinels within beach sand from Gorgona Island, Colombia. *Earth and Planetary Science Letters*, **288**, 33–43.
- Shimoda, G., Tatsumi, Y., Nohda, S., Ishizaka, K. and Jahn, B.M. (1998): Setouchi high-Mg andesites revisited: Geochemical evidence for melting of subducting sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, **160**, 479–492.
- Shimojuku, A., Yoshino, T. and Yamazaki, D. (2014): Electrical conductivity of brine-bearing quartzite at 1GPa: Implications for fluid content and salinity of the crust. *Earth, Planets and Space*, **66**, 2.
- Shmulovich, K., Graham, C. and Yardley, B. (2001): Quartz, albite and diopside solubilities in H₂O-Na-Cl and H₂O-CO₂ fluids at 0.5–0.9 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **141**, 95–108.

- Sisson, T.W. and Grove, T.L. (1993): Experimental investigations of the role of water in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **113**, 143–166.
- Sisson, T.W. and Layne, G.D. (1993): H₂O in basalt and basaltic andesite glass inclusions from four subduction-related volcanoes. *Earth and Planetary Science Letters*, **117**, 619–635.
- Skora, S. and Blundy, J. (2010): High-pressure hydrous phase relations of radiolarian clay and implications for the involvement of subducted sediment in arc magmatism. *Journal of Petrology*, **51**, 2211–2243.
- Song, T.-R.A. and Helmberger, D.V. (2007): A depleted, destabilized continental lithosphere near the Rio Grande rift. *Earth and Planetary Science Letters*, **262**, 175–184.
- Stalder, R. (2012): Comment on “The beginnings of hydrous mantle wedge melting”, CB Till, TL Grove, AC Withers, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, DOI 10.1007/s00410-011-0692-6. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **164**, 1069–1071.
- Stalder, R., Ulmer, P., Thompson, A.B. and Günther, D. (2000): Experimental approach to constrain second critical endpoints in fluid/silicate systems: Near solidus fluids and melts in the system albite-H₂O. *American Mineralogist*, **85**, 68–77.
- Stolper, E. (1982): The speciation of water in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 2609–2620.
- Straub, S.M. and Layne, G.D. (2003): The systematics of chlorine, fluorine, and water in Izu arc front volcanic rocks: Implications for volatile recycling in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 4179–4203.
- Sumino, H., Burgess, R., Mizukami, T., Wallis, S.R., Holland, G. and Ballentine, C.J. (2010): Seawater-derived noble gases and halogens preserved in exhumed mantle wedge peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, **294**, 163–172.
- Syracuse, E.M., van Keken, P.E. and Abers, G.A. (2010): The global range of subduction zone thermal models. *Physics of Earth and Planetary Interior*, **183**, 73–90.
- Takagi, D., Sato, H. and Nakagawa, M. (2005): Experimental study of a low-alkali tholeiite at 1–5 kbar: Optimal condition for the crystallization of high-An plagioclase in hydrous arc tholeiite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **149**, 527–540.
- Takahashi, E. (1986): Genesis of calc-alkaline andesite magma in a hydrous mantle-crust boundary: Petrology of lherzolite xenoliths from the Ichinomegata Crator, Oga peninsula, Northeast Japan, Part II. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **29**, 355–395.
- Tatsumi, Y. (1982): Origin of high-magnesian andesites in the Setouchi volcanic belt, Southwest Japan. II. Melting phase relations at high pressures. *Earth and Planetary Science Letters*, **60**, 305–317.
- Tatsumi, Y. (1989): Migration of fluid phases and genesis of basalt magmas in subduction zones. *Journal of Geophysical Research*, **94**, 4697–4707.
- 巽 好幸 (1995): 沈み込み帯のマグマ学 全マントルダイナミクスに向けて. 東京大学出版会, 187p. [Tatsumi, Y. (1995): *Subduction Zone Magmatism. A Contribution to Whole Mantle Dynamics*. University of Tokyo Press, 187p. (in Japanese)]
- 巽 好幸 (2003): 安山岩と大陸の起源: ローカルからグローバルへ. 東京大学出版会. 215p. [Tatsumi, Y. (2003): *High-Mg Andesite Genesis, Continental Crust Formation, and Mantle Evolution*. University of Tokyo Press, 215p. (in Japanese)]
- Tatsumi, Y. (2006): High-Mg andesites in the Setouchi volcanic belt, Southwestern Japan: Analogy to Archean magmatism and continental crust formation? *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **34**, 467–499.
- Tatsumi, Y. and Eggins, S. (1995): *Subduction Zone Magmatism*. Blackwell, 224p.
- Tatsumi, Y. and Ishizaka, K. (1982): Magnesian andesite and basalt from Shodo-Shima Island, southwest Japan, and their bearing on the genesis of calc-alkaline andesites. *Lithos*, **15**, 161–172.
- Tatsumi, Y., Sakuyama, M., Fukuyama, H. and Kushiro, I. (1983): Generation of arc basalt magmas and thermal structure of the mantle wedge in subduction zones. *Journal of Geophysical Research*, **88**, 5815–5825.
- Tatsumi, Y., Takahashi, T., Hirahara, Y., Chang, Q., Miyazaki, T., Kimura, J.-I., Ban, M. and Sakayori, A. (2008): New insights into andesite genesis: The role of mantle-derived calc-alkalic and crust-derived tholeiitic melts in magma differentiation beneath Zao Volcano, NE Japan. *Journal of Petrology*, **49**, 1971–2008.
- Till, C., Grove, T. and Withers, A. (2012a): The beginnings of hydrous mantle wedge melting. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **163**, 669–688.
- Till, C., Grove, T. and Withers, A. (2012b): Reply to ‘Comment on “The beginnings of hydrous mantle wedge melting” by Till et al.’ by Stalder. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **164**, 1073–1076.
- Togo, Y., Kazahaya, K., Tosaki, Y., Morikawa, N., Matsuzaki, H., Takahashi, M. and Sato, T. (2014): Groundwater, possibly originated from subducted sediments, in Joban and Hamadori areas, southern Tohoku, Japan. *Earth, Planets and Space*, **66**, 131.
- Toksöz, M.N., Minear, J.W. and Julian, B.R. (1971): Temperature field and geophysical effects of a downgoing slab. *Journal of Geophysical Research*, **76**, 1113–1138.
- van Keken, P.E., Kiefer, B. and Peacock, S.M. (2002):

- High resolution models of subduction zones: Implications for mineral dehydration reactions and the transport of water into the deep mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **3**, 1050.
- Wada, I. and Wang, K. (2009): Common depth of slab-mantle decoupling: Reconciling diversity and uniformity of subduction zones. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **10**, Q10009.
- Wallace, P.J. (2005): Volatiles in subduction zone magmas: Concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **140**, 217-240.
- Wyllie, P.J. and Sekine, T. (1982): The formation of mantle phlogopite in subduction zone hybridization. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **79**, 375-380.
- 吉村俊平 (2011): マグマ供給系における深部二酸化炭素の輸送現象. *岩石鉱物科学*, **40**, 101-114. [Yoshimura, S. (2011): Transport of deep-derived carbon dioxide in magma plumbing systems. *Japanese Magazine of Mineralogical and Petrological Sciences*, **40**, 101-114. (in Japanese with English abstract)]
- Zellmer, G.F., Iizuka, Y., Miyoshi, M., Tamura, Y. and Tatsumi, Y. (2012): Lower crustal H₂O controls on the formation of adakitic melts. *Geology*, **40**, 487-490.
- * Title etc. translated by T.K.