

## 高温熱量測定実験のマグマ学への応用

菅原 透\*

## Application of High-temperature Calorimetric Measurements for Magmalogy

Toru SUGAWARA\*

## 1. はじめに

地球深部での物質の融解に伴うマグマの発生と、その後の冷却に至るまでにマグマが経る相平衡と元素分配は、基本的にはマグマそれ自身と周囲の物質との間のエネルギー収支により決まる。従って造岩鉱物とシリケートメルトの熱力学的諸量(エンタルピー, エントロピー, 熱容量, 体積)は、マグマの成因を理解する上で基本的に重要な物理量である。

著者は近年、マグマにおける相平衡、元素分配、元素拡散などの理論的な推定に応用できる汎用的なエンタルピーの一般式を得ることを目指して、シリケートメルトに対する熱量測定の実験手法の検討と基礎データの収集を行っている。本稿ではこれまでに著者が行ってきた実験結果を中心に、熱量測定データを利用したマグマ学の諸問題の考察例を紹介したい。なお熱量測定の原理と実験手法、これまでに報告されてきたマグマの熱力学的諸量の値やその定式化の方法、この分野の今後の課題などについては、別報の総説(菅原, 2005)を参照していただきたい。

## 2. カンラン石-メルト間の Ni 分配

上部マントルは主にカンラン岩で構成されていると考えられており、また比較的未分化な火山岩の多くはカンラン石を含んでいる。カンラン石は主成分である Fe, Mg の他に、微量成分として一般に数千 ppm の Ni, Mn, Ca を含んでおり、その含有量の差異や変化を手がかりにしてマグマプロセスを考察することができる。この目

的のためにカンラン石-メルト間の平衡条件下での元素分配実験が行われ(例えば, Hart and Davis, 1978; Takahashi, 1978; Snyder and Carmichael, 1992), 分配挙動の温度, 圧力, 組成依存性の定式化がなされてきた(例えば, Nielsen and Dungan, 1983; Beattie *et al.*, 1991; 菅原, 1998)。Fig. 1 にこれまでの分配実験で報告されてきた、カンラン石-メルト間の MgO の分配係数,  $D_{MgO}^{Oliq}$  と FeO, MnO, NiO の分配係数 ( $D_M^{Oliq}$ , M=Fe, Mn, Ni) の関係を示す。これらは様々な実験条件で行われたデータであるが、同一の鉱物とメルトの間の分配係数は一般に元素によらず類似した温度, 圧力, 組成依存性を有するために、分配係数相互間の関係をプロットするとそれらの効果がキャンセルされて、直線的な関係が得られる(Jones, 1984; Beattie *et al.*, 1991)。Fig. 1 にみられるように、Fe と Mn の分配係数はほぼ等しい小さな値であるのに対し、Ni は大きな分配係数の値を示す。そのため、分配データに基づいてソレライト玄武岩のカンラン石の結晶作用のモデル計算を行うと、カンラン石の化学組成は Fa 成分の増加とともに MnO 量がわずかに増加して NiO が急速に減少するトレンドを形成し(例えば, Sato, 1977; 高橋, 1986), 実際に多くの火山岩中のカンラン石斑晶はそのような化学組成を示す(例えば, Tamura *et al.*, 2000; 菅原, 2003)。

では何故 Ni は大きな分配係数を示すのであろうか? このカンラン石-メルト間の Ni の特異な分配挙動は古くから注目を集め、さまざまな議論がなされてきた(例えば, Burns, 1970; 松井, 1979; Mysen, 1981)。1 気圧におけるカンラン石-メルト間の  $Ni_2SiO_4$  成分の平衡反応を熱力学的に定式化し、分配係数を得るように整理すると次式を得る(Sugawara and Akaogi, 2003a):

\* 〒682-0193 鳥取県東伯郡三朝町山田 827  
岡山大学 固体地球研究センター  
Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, Yamada 827, Misasa, Tottori 682-0193, Japan.

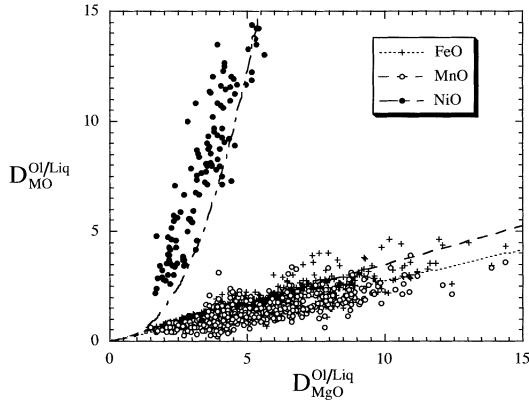


Fig. 1. Plots of partition coefficients of FeO, MnO and NiO between olivine and liquid against that of MgO. Data is from a compilation by Sugawara (1998). The lines show partition coefficients predicted from calorimetric data assuming  $\gamma_{MO}^{Liq} = \gamma_{MO}^{Ol} = 1$  (Sugawara and Akaogi, 2003a).

$$\ln D_{NiO}^{Ol/Liq} = \frac{\Delta H + \Delta C_p(T - T_m)}{RT} - \left( \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta C_p}{R} \left( \ln \frac{T}{T_m} \right) \right) + \ln \frac{\gamma_{NiSi_{0.5}O_2}^{Liq}}{\gamma_{NiSi_{0.5}O_2}^{Ol}} + \ln \left( \frac{2\alpha}{3} \right) \quad (1)$$

ここで、 $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta C_p$  はそれぞれ、融解エンタルピー、融解エントロピーおよびメルトと結晶の熱容量の差を表す。 $T$ ,  $T_m$ ,  $R$  は温度、融点、気体定数であり、 $\gamma_i^j$  は  $i$  相における  $j$  成分の活量係数である。 $\alpha$  はメルトにおいて単純な酸化物 ( $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $NiO$ , etc) を端成分としたときの  $NiO$  のモル分率を  $NiSi_{0.5}O_2$  に換算したときの変換係数であり、マグマ組成の範囲内では一般に 1.2-1.6 の値である。

従来の研究では、分配係数を決める要因を考察することよりもむしろ、分配係数の温度と組成依存性の定式化に主眼が置かれていた。そのため、 $D_{NiO}^{Ol/Liq}$  が大きな値を示すのは、シリケートメルト中の  $Ni$  が熱力学的に大きな正の非理想性を有するためであると解釈され、 $\gamma_{NiSi_{0.5}O_2}^{Liq}$  の組成依存性の定式化が行われてきた (例えば、Snyder and Carmichael, 1992; Kinzler *et al.*, 1990; Hirschmann and Ghiorso, 1994)。そこで我々はこれを検証するために、逆温度落下法により  $Ni_2SiO_4$  の融解熱の測定を行った (Sugawara and Akaogi, 2003a)。

熱量測定実験はリキダス温度以上の条件で行う必要がある。1773 K (熱量計の使用上限温度) において、事前にいくつかの系で相平衡実験を試したところ、 $An_{50}Di_{50}$

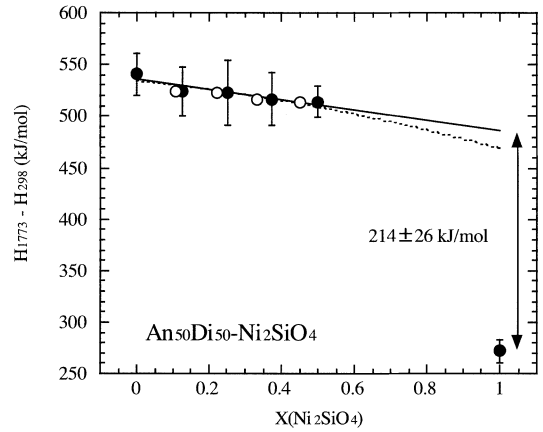


Fig. 2. Enthalpy,  $H_{1773}^{Ol or Liq} - H_{298}^{Ol}$ , of liquid in the system  $An_{50}Di_{50}-Ni_2SiO_4$  and  $Ni_2SiO_4$  olivine (Sugawara and Akaogi, 2003a). Solid circles represent measured enthalpies and liquid compositions of starting materials, and open circles show measured enthalpies and liquid compositions by heating and quenching experiments for 15 minutes. A straight line indicates enthalpy of  $An_{50}Di_{50}-Ni_2SiO_4$  liquid calculated by the least squares fitting for the experimental data assuming zero heat of mixing. A dotted curve shows enthalpy calculated assuming  $W_{An_{50}Di_{50}-Ni_2SiO_4}^{Liq} = 30$  kJ/mol,  $H_{1773}^{Liq} - H_{298}^{Solid} = 534.3 - 65.5X_{Ni_2SiO_4} + 30000X_{Ni_2SiO_4}(1 - X_{Ni_2SiO_4})$ .

$Di_{50}-Ni_2SiO_4$  系が  $Ni_2SiO_4 = 50$  mol% までメルトが安定であることが分かり、この系で実験を行うことにした。

これまで、シリケートメルトに対する高温熱量測定実験は  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  系では行われていたが (例えば、Navrotsky *et al.*, 1989; Kojitani and Akaogi, 1997)、遷移金属元素を含む系でのエンタルピーの測定は我々の実験が初めてであり、熱量計のガス雰囲気や試料容器の選択などについて試行錯誤を繰り返した。その結果、大気中で白金容器を用いた場合に最も信頼できるデータが得られることが判明し、この条件で実験を行った。

Fig. 2 に実験結果を示す。メルトのエンタルピーを  $Ni_2SiO_4$  組成まで外挿し、この値と Liebenbergite ( $Ni_2SiO_4$  結晶) のエンタルピーの差をとることで、1773 K における準安定調和融解エンタルピーとして  $214 \pm 26$  kJ/mol が得られた。この値は Forsterite (138.9 kJ/mol; 菅原, 2005), Fayalite (89.3 kJ/mol; Stebbins and Carmichael, 1984), Tephroite (89.5 kJ/mol; Mah, 1960) の融解エンタルピーの 1.5-2 倍の大きさである。得られた融解熱と既報の熱容量の値を用いて、カンラン石とメルトの双方が理想溶液であると仮定して ( $\gamma_{MSi_{0.5}O_2}^{Liq} = \gamma_{MSi_{0.5}O_2}^{Ol} =$

1), 熱力学計算から得られる分配係数の変化を Fig. 1 に点線で示す. 熱量測定に基づいて予測した分配係数は実験値とよく合っており, カンラン石-メルト間の分配係数は, メルト中の各成分の非理想的な振る舞いではなく, 融解熱の差によって支配されていることが示された.

では, 何故  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  は大きな融解熱の値を示すのであろうか?  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  等の d 軌道の電子配置の異なる遷移金属イオンは, 配位子の形と位置に応じて結晶場分裂を生じるために, より安定なエネルギー準位を得ることができる (結晶場安定化エネルギー, CFSE).  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  の 4 配位での CFSE の差はそれほど大きくないが,  $\text{Ni}^{2+}$  は 6 配位で特に大きな CFSE を有することが知られている (Burns, 1970). 分光学的研究によると, 2 価の遷移金属元素はシリケートメルトやガラス中において一般に 4 配位の状態にあることが知られている (例えば, Jackson *et al.*, 1993; Farges and Brown, 1996). 故に, カンラン石端成分の融解エンタルピーの大きさの違いがカンラン石とメルトのそれぞれにおける CFSE の差に比例すると考えれば,  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  の大きな融解熱はカンラン石の M サイトにおける  $\text{Ni}^{2+}$  のより安定な結晶場エネルギーに依るものであり, これがカンラン石への選択的な Ni の分配を導いているものと解釈される.

### 3. 相平衡の予測

相平衡は系の Gibbs 自由エネルギーが最小化されるように決まるため, 熱力学データから相平衡を予測することができる (例えば, 中村・坂野, 1978 を参照). その逆に, 実験的に決定した相平衡関係から熱力学的性質を予測することも原理的には可能であるが, この方法は熱量測定と比較して以下の 3 つの欠点がある. (1) マグマは主成分 ( $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{CaO}$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}$ ) に限っても多くの成分を含むため, その熱力学的性質を記述するためのパラメータも多い. そのため, 多成分系の相平衡実験に基づく熱力学データの予測では (例えば, Hallstedt *et al.*, 1994; Ghiorso *et al.*, 2002), 計算を単純化するための仮定やモデルに依存してしまい, 熱力学的性質を一義的に決定することが困難である. (2) 相平衡解析による方法ではリキダス以下の温度と組成範囲内でしかメルトの熱力学データが得られないことに加え, (3) リキダス相の晶出によるメルト組成の変化のために, 任意のメルト組成と温度でデータを得る事が難しい. これに対して熱量測定実験ならば, エンタルピー, エントロピー, 熱容量のそれぞれを, 任意の組成と温度範囲に渡って独立に測定できるため, 必要なパラメータを適切に決定することができる.

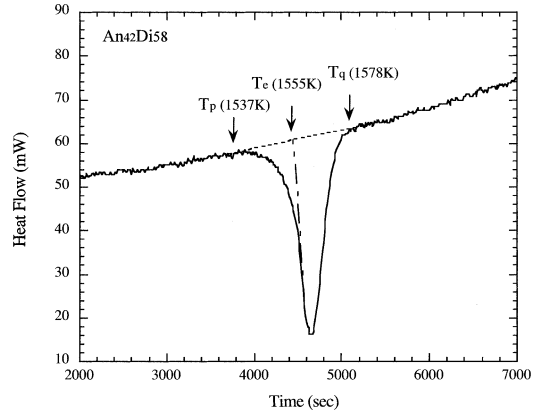


Fig. 3. Typical endothermic peak (example of  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  sample) during melting reaction observed in differential scanning calorimetry (Sugawara and Akaogi, 2003b). Solidus and liquidus temperatures are defined by temperature  $T_p$  at which the heat flow falls from baseline (dotted line) and by onset temperature  $T_e$ , respectively.

我々は, この目的のための基礎データを収集するために, diopside (Di)-anorthite (An)-akermanite (Ak), diopside-anorthite-forsterite および diopside-silica (Qt) 系において示差走査熱測定を行った (Sugawara and Akaogi, 2003b). 示差走査熱測定では試料のソリダスとリキダスの間で生ずる吸熱量を測定する. この手法では, ソリダスとリキダスの温度差が大きくなると吸熱量の積分計算が困難になるため, 共融点付近の組成範囲でしか測定ができないという欠点がある. しかし diopside を用いて事前に行っていた複数回の試験測定により, 示差走査熱測定は逆温度落下法よりも高精度なデータが得られることが分かっていたので, 我々はこの方法を多成分系メルトについても試すことにした. Di-An 系での実験例を Fig. 3 に示す. この実験により,  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$ ,  $\text{Di}_{58}\text{Ak}_{42}$ ,  $\text{An}_{46}\text{Ak}_{54}$ ,  $\text{Di}_{84}\text{Qt}_{16}$  (数値はいずれも wt%) の過剰エンタルピーとして, それぞれ  $-4.3 \pm 2.6$ ,  $-3.6 \pm 2.3$ ,  $-9.8 \pm 5.7$ ,  $5.0 \pm 1.7$  kJ/mol が得られた. Di-An-Ak 系が負の過剰エンタルピーを有することは, それぞれの端成分が混合することによってエネルギー的により安定になるようなメルトの化学種の再構築が生じていることを示唆する. また Di-Qt 系の過剰エンタルピーが正の値であることは, この系が液相不混和を示す (Schaerer and Bowen, 1938) ことと調和的である.

Fig. 4 は, 我々の測定で得られた過剰エンタルピーと既報の端成分の熱力学データを用いて計算したリキダス (実線) と相平衡実験との比較である. シリケートメルト

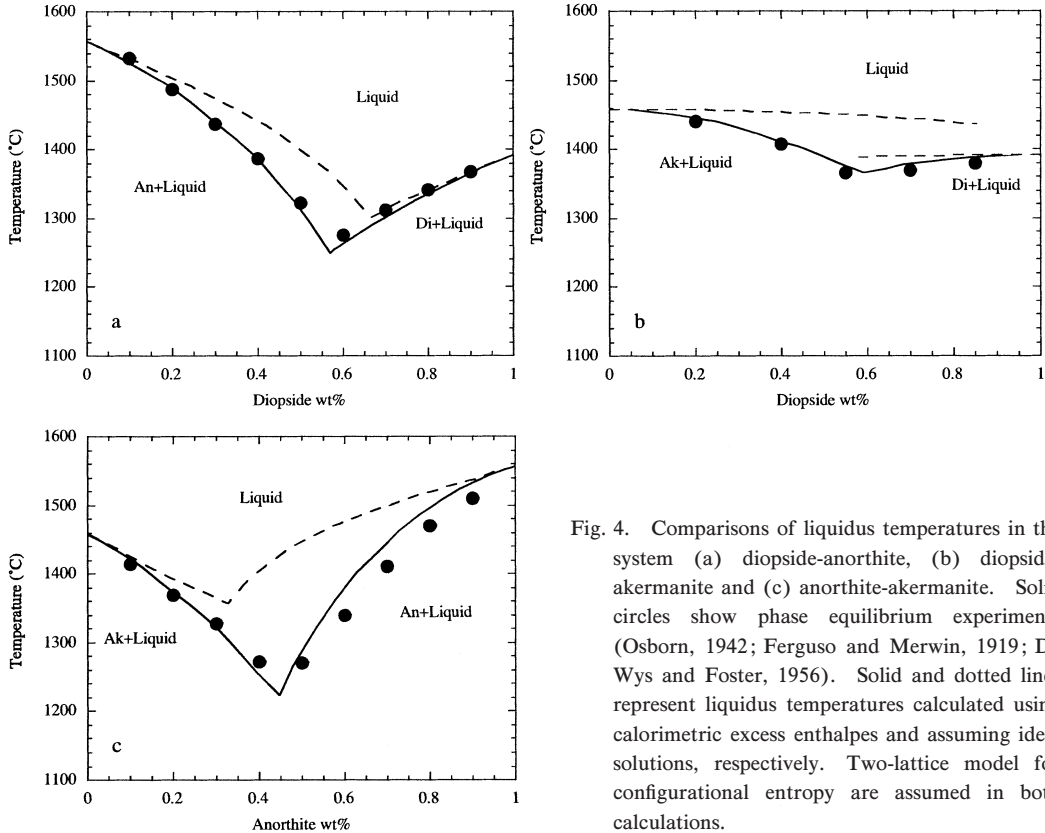
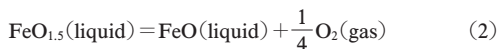


Fig. 4. Comparisons of liquidus temperatures in the system (a) diopside-anorthite, (b) diopside-akermanite and (c) anorthite-akermanite. Solid circles show phase equilibrium experiments (Osborn, 1942; Ferguso and Merwin, 1919; De Wys and Foster, 1956). Solid and dotted lines represent liquidus temperatures calculated using calorimetric excess enthalpies and assuming ideal solutions, respectively. Two-lattice model for configurational entropy are assumed in both calculations.

が理想溶液であると仮定をすると、共融点付近のリキダス温度を実際よりも100°C近くも過剰見積もりしてしまう (Fig. 4 の点線). しかし、熱量測定により得られた微小な過剰エンタルピーを考慮すれば計算値は実測値とほぼ一致することがわかり、シリケートメルトの熱量測定の視点から相平衡の予測が可能なが初めて実証された。

#### 4. マグマの酸化還元平衡

地球上のマグマの酸素分圧は  $\Delta\text{NNO}$  (試料と Ni-NiO buffer の  $\log f_{\text{O}_2}$  の差) で -3 から +5 の範囲に渡ると考えられている (Carmichael and Ghiorso, 1990). 酸素分圧は  $\text{Fe}^{3+}$  を含む鉱物の安定領域を大きく変えるため、温度、圧力と同様に重要なマグマの示強変数である。斑晶として鉄チタン酸化鉱物やスピネルを含まないマグマでは、酸化還元状態はシリケートメルトの酸化還元反応でバッファーされる:



これを熱力学関係式で表すと以下ようになる:

$$\ln \frac{X_{\text{FeO}_{1.5}}^{\text{Liq}}}{X_{\text{FeO}}^{\text{Liq}}} = \frac{\Delta H_T^{\text{Eq. (2)}} - T\Delta S_T^{\text{Eq. (2)}}}{RT} + \ln \frac{\gamma_{\text{FeO}}^{\text{Liq}}}{\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}^{\text{Liq}}} + \frac{1}{4} \ln f_{\text{O}_2} \quad (3)$$

ここで、 $\Delta H_T^{\text{Eq. (2)}}$  と  $\Delta S_T^{\text{Eq. (2)}}$  は、それぞれ反応 (2) のエンタルピーとエントロピーの変化である。Carmichael らは 1980 年代に酸素分圧制御電気炉によるメルトとガスの平衡実験を集中的に行い、その急冷ガラスの  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  比を比色分析により決定した (例えば、Sack *et al.*, 1980; Kilinc *et al.*, 1983; Lange and Carmichael, 1989; Kress and Carmichael, 1991 など). 彼らはメルトに対して正則溶液モデルを適用して  $\ln(\gamma_{\text{FeO}}^{\text{Liq}}/\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}^{\text{Liq}})$  を組成の関数とし、実験データに基づく最小二乗法から、式 (3) を定式化するための熱力学パラメータを決定した。同様な手法による実験と考察は現在も継続して行われており (例えば、Tangeman *et al.*, 2001; Gaillard *et al.*, 2003), 合成系から天然系までの広い組成範囲に渡る実験データが蓄積されつつある。

これら過去のすべての実験結果を矛盾無く説明するような式 (3) の一般式を得るためには、熱力学パラメータのうち独立に決定できるものを先に求めておくことが望

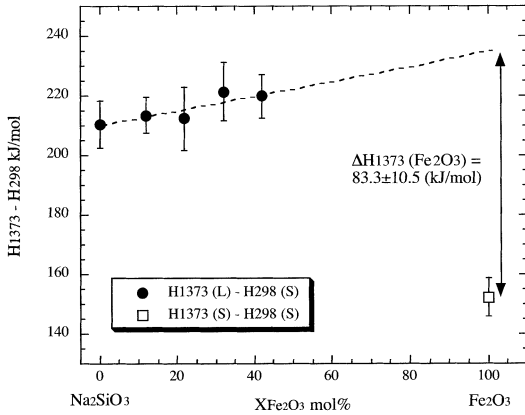


Fig. 5. Enthalpy,  $H_{1373}(L) - H_{298}(S)$ , in the system  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sugawara and Akaogi, 2004).

しい。このような動機により、我々は  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系と  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  系において、1373 K で逆温度落下法による熱量測定実験を行った (Sugawara and Akaogi, 2004)。

シリケイトメルトは酸素分圧の増加で  $\text{Fe}^{3+}$  が増加するものの、大気圧 ( $f_{\text{O}_2} = 0.21$ ) でもなお Fe 全体のうちの 10-50% が  $\text{Fe}^{2+}$  として残るのが普通である。  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系を選んだ理由は、この系は他の実験系と比較して等温酸素分圧条件での  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  比が大きく、低温 (~1373 K) の大気中では  $\text{Na}/\text{Fe}^{3+} > 1$  の組成領域において FeO 量がほぼゼロになるという例外的な系 (Lange and Carmichael, 1989) であり、厳密に Fe のすべてを 3 価として保つためことができるためである。  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  系での熱量測定実験の結果を Fig. 5 に示す。この系のメルトのエンタルピーを  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  まで外挿し、Hematite のエンタルピーとの差から、1373 K における  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の準安定調和融解熱として  $83.3 \pm 10.5 \text{ kJ/mol}$  を得た。この値と既報の熱容量や固相の標準状態の熱力学データなどから、反応 (2) のエンタルピーとエントロピーの変化は、それぞれ 1573 K において  $\Delta H_T^{\text{Eq}(2)} = 105.2 \text{ kJ/mol}$  および  $\Delta S_T^{\text{Eq}(2)} = 49.4 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$  と求まった。これらの値は、従来のメルト-ガス平衡の実験データに基づいて推定されてきた値よりも 10~30% 小さな値であった。

我々の計算値に基づいて  $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{Liq}} = \gamma_{\text{FeO}_{1.5}}^{\text{Liq}}$  と仮定して得られる、大気圧におけるメルトの  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  比と、それらの実験値との比較を Fig. 6 に示す。熱量測定実験のデータに基づく  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  比は天然組成の実験値とほぼ一致しており、このことは天然組成のシリケイトメルトでは  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  が類似した活量係数の値を持つことを意味

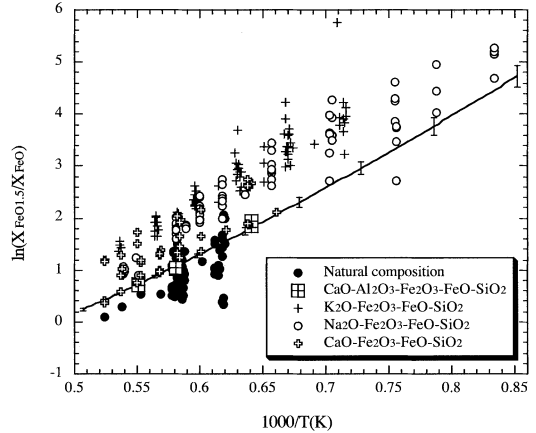


Fig. 6. A plot of  $\ln(X_{\text{FeO}_{1.5}}/X_{\text{FeO}})$  vs.  $1000/T$  (K) at  $\log f_{\text{O}_2} = -0.67$ . Data is from a compilation by Sugawara and Akaogi (2004). The line shows the  $\ln(X_{\text{FeO}_{1.5}}/X_{\text{FeO}})$  predicted from calorimetric data assuming  $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}^{\text{Liq}}/\gamma_{\text{FeO}}^{\text{Liq}} = 1$ .

する。一方で、 $\text{M}_x\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  系では  $\text{M} = \text{K} > \text{Na} > \text{Ca}$  の順に  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  比が計算値よりも高くなり、M のイオン化ポテンシャルが小さくなるにつれて  $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{Liq}}$  が増加するような組成依存性が存在することが示唆される。

このようにして、マグマの酸化還元反応とシリケイトメルトにおける  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の非理想性を、熱量測定実験に基づいて従来よりもより正當に評価することができた。

### 謝 辞

秋田大学の松葉谷治教授には、著者がマグマの熱力学的性質と元素の分配についての文献調査と研究テーマの設定をする上で、様々な御援助ならびに御討論をして頂きました。東京工業大学の高橋栄一教授と学習院大学の赤荻正樹教授には、それぞれ元素分配実験と熱量測定実験を御指導していただいたほか、著者が研究を進める上で日頃から適切な助言をしていただいております。学習院大学の梶谷浩博士、カリフォルニア大学の A. Navrotsky 教授、ならびに IPGP の P. Richet 教授には、熱量測定の実験手法やシリケイトメルトの熱力学的性質について議論をしていただきました。以上の方々に深く感謝致します。

### 引用文献

Beattie, P., Ford, C. and Russell, D. (1991) Partition coefficients for olivine-melt and orthopyroxene-melt system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **109**, 212-224.

- Burns, R. G. (1970) **Mineralogical Applications of Crystal Field Theory**. Cambridge Univ. Press.
- 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. *Reviews in Mineralogy*, **24**, Modern Methods of Igneous Petrology: Understanding Magmatic Processes, 191–211.
- De Wys, E. C. and Foster, W. R. (1956) The binary system anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ). *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 372–376.
- Farges F. and Brown G. E. Jr (1996) An empirical model for the anharmonic analysis of high-temperature XAFS spectra of oxide compounds with applications to the coordination environment of Ni in  $\text{NiO}$ ,  $-\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  and Ni-bearing Na-disilicate glass and melt. *Chem. Geol.*, **128**, 93–106.
- Ferguson, J. B. and Merwin, H. E. (1919) The ternary system  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ . *Am. J. Sci.*, **48**, 81–123.
- Gaillard, F., Pichavant, M. and Scaillet, B. (2003) Experimental determination of activities of  $\text{FeO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  components in hydrous silicic melts under oxidizing conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 4389–4409.
- Ghiorso, M. S., Hirschmann, M. M., Reiners, P. W. and Kress, V. C. (2002) The pMELTS: a revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 GPa. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **3** (5), OI 10.1029/2001GC000217.
- Hallstedt, B., Hillert, M., Selleby, M. and Sundman, B. (1994) Modelling of acid and basic slags. *Calphad*, **18**, 31–37.
- Hart, S. R. and Davis, K. E. (1978) Nickel partitioning between olivine and silicate melt. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **40**, 203–219.
- 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/metal partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4109–4126.
- Jackson, W. E., Mustre de Leon, J., Brown, Jr. G. E., Waychunas, G. A., Conradson, S. D. and Combes, J.-M. (1993) High-temperature XAS study of  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  liquid: reduced coordination of ferrous iron. *Science*, **262**, 229–233.
- Jones, J. H. (1984) Temperature- and pressure-independent correlations of olivine/liquid partition coefficients and their application to trace element partitioning. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **88**, 126–132.
- Kilinc, A., Carmichael, I. S. E., Rivers, M. L. and Sack, R. O. (1983) The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **83**, 136–140.
- 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.
- Kojitani, H. and Akaogi, M. (1997) Melting enthalpies of mantle peridotite: calorimetric determinations in the system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  and application to magma generation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **153**, 209–222.
- Kress, V. C. and Carmichael, I. S. E. (1991) The compressibility of silicate liquids containing  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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. (1989) Ferric-ferrous equilibria in  $\text{Na}_2\text{O-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  melts: effects of analytical techniques on derived partial molar volumes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 2195–2204.
- Mah, A. D. (1960) Thermodynamic properties of manganese and its compounds. *U.S. Bur. Mines Report. Investig.*, **5600**.
- 松井義人 (1979) 火成作用における元素の行動. 岩波講座 地球科学 4, 地球の物質科学Ⅲ—岩石・鉱物の地球化学—, 165–189.
- Mysen, B. (1981) Partitioning of Ni between olivine and silicate melt: the “Henry’s law problem” reexamined: discussion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 297–298.
- 中村保夫, 坂野昇平 (1978) 相平衡図—2成分系, 3成分系のリキダス. 岩波講座 地球科学 3, 地球の物質科学Ⅱ—火成岩とその生成—, 229–247.
- Navrotsky, A., Ziegler, D., Oestrike, R. and Maniar, P. (1989) Calorimetry of silicate melts at 1773 K: measurement of enthalpies of fusion and of mixing in the systems diopside-anorthite-albite and anorthite-forsterite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **101**, 122–130.
- Nielsen, R. L. and Dungan, M. A. (1983) Low pressure mineral-melt equilibria in natural anhydrous mafic systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **84**, 310–326.
- Osborn, E. F. (1942) The system  $\text{CaSiO}_3\text{-diopside-anorthite}$ . *Am. J. Sci.*, **240**, 751–788.
- Sack, R. O., Carmichael, I. S. E., Rivers, M. and Ghiorso, M. S. (1980) Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **75**, 369–376.
- Sato, H. (1977) Nickel content of basaltic magmas: identification of primary magmas and a measure of the degree of olivine fractionation. *Lithos*, **10**, 113–120.
- Schairer, J. F. and Bowen, N. L. (1938) The system leucite-diopside-silica. *Am. J. Sci.*, **35A**, 289–309.
- Snyder, D. A. and Carmichael, I. S. E. (1992) Olivine-liquid equilibria and the chemical activities of  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{MgO}$  in the natural basic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 303–318.
- Stebbins, J. F. and Carmichael, I. S. E. (1984) The heat of fusion of fayalite. *Am. Mineral.*, **69**, 292–297.
- 菅原 透 (1998) 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. 火山, **43**, 181–201.
- 菅原 透 (2003) カンラン石-メルト平衡に基づく玄武岩質マグマの含水量の推定. 2003年度日本火山学会講演予稿集, 147.
- 菅原 透 (2005) マグマの熱力学的性質: レビューと今後の課題. 火山, (投稿中).

- Sugawara, T. and Akaogi, M. (2003a) Calorimetric measurements of fusion enthalpies for  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  olivines and application to olivine-liquid partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 2683–2693.
- Sugawara, T. and Akaogi, M. (2003b) Heats of mixing of silicate liquid in the systems Diopside-Anorthite-Akermanite, Diopside-Anorthite-Forsterite and Diopside-Silica. *Am. Mineral.*, **88**, 1020–1024.
- Sugawara, T. and Akaogi, M. (2004) Calorimetry of liquids in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *Am. Mineral.*, **89**, 1586–1596.
- Takahashi, E. (1978) Partitioning of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  between olivine and silicate melts: compositional dependence of partition coefficient. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1829–1844.
- 高橋栄一 (1986) 玄武岩質マグマの起源 —高温高压実験の結果を踏まえて—, 火山 第2集, **30**, S17–S40
- Tamura, Y., Yuhara, N. and Ishii, T. (2000). Primary arc basalts from Daisen volcano, Japan: equilibrium crystal fractionation versus disequilibrium fractionation during supercooling. *J. Petrol.*, **41**, 431–448.
- Tangeman, J. A., Lange, R. and Forman, L. (2001) Ferric-ferrous equilibria in  $\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1809–1819.