マグマ供給系における深部二酸化炭素の輸送現象

Transport of deep-derived carbon dioxide in magma plumbing systems

吉村 俊平 (Shumpei YOSHIMURA)*,**

Carbon dioxide fluxing is a recently proposed process in which a large amount of CO₂-rich vapour migrates in crustal magmatic systems. Such a proposal was derived from analytical studies on glass inclusions that have higher CO₂/H₂O ratios than those usually expected from a simple degassing process. The fluxing may be a universal phenomenon that occurs in various geological settings. However, its mechanisms, including the transport mode, duration and source, are still unclear. In this paper I review recent case studies on vapour transport in active volcanoes and discuss unsettled points and future studies.

Keywords: CO₂ fluxing, Degassing, Vapour transport, Gas sparging, Reactive transport, Geofluids

I. はじめに

火山は地殻およびマントルに存在する深部揮発性成分を地表にもたらす主要な場である。そのため、地殻流体やスラブ起源流体の化学組成、量、性質などを解明するうえで、火山噴出物や火山ガスは重要な研究対象である。また、火山の活動様式を予測したり、マグマ供給系の進化をリアルタイムで観測したりする場面でも、火山ガスの化学的観測が重要な役割を果たしてきた。しかし、そのような深部起源ガスが、どのような条件で発生し、マグマの中をどのような輸送機構で流れ、その間にどのような組成変化を受けるのかなど、その実態はほとんど知られてこなかった。

近年、火山噴出物に含まれる揮発性成分の分析的研究の成果が蓄積されてきたことで、マグマ供給系におけるガス（または超臨界流体；本論文では気相とあわせてガスと呼ぶ）の移動現象の描像が解明されつつある。特に、CO₂フラクシング（CO₂ fluxing）と呼ばれる、大規模なCO₂ガス輸送現象がマグマの中で起きている可能性が示唆されている。この現象は、深部起源のCO₂に富むガスがマグマ供給系の中を流れ、マグマ全体をCO₂に富む組成に変化させる現象である。これを示唆する揮発性成分データ（ガラ

ス包有物の分析データ；後に詳述）は、マグマの化学組成・活動時期・規模にかかわらず、様々な火山で報告されていることから、活動中の火山では普遍的に起こる現象と考えられる。最近では、揮発性成分データに岩石学的考察や火山ガス観測を組み合わせることで、マグマ混合に伴う揮発性成分の受け渡しも見えるようになってつつある（Roberge *et al.*, 2009）。また、CO₂フラクシングは単にCO₂を効率よく運ぶだけでなく、化学的相互作用によってマグマの性質を変化させ、結晶作用や火山活動様式に影響を与えていることもわかってきた（Johnson *et al.*, 2008; Métrich *et al.*, 2010; Yoshimura and Nakamura, 2010）。全地球での炭素循環の観点から見ると、CO₂フラクシングは大気への効果的な炭素輸送過程の一つであると考えられるため、そのフラックスを定量的に評価するためにも、詳細な輸送機構を解明する必要がある。本論文では、まずCO₂フラクシングが提案された経緯を解説する。その後、CO₂の輸送形式、起源、フラクシングが火成作用にあたえる影響と、将来的にCO₂の輸送機構を解明するために必要となる研究について考察する。

なお、本論文で議論する脱ガスやCO₂フラクシングでは、先行研究にならい、ガスとメルトは化学平衡を保持しつつ組成変化する準静的過程を想定している。拡散速度差

doi: 10.2465/gkk.110207

（平成 23 年 2 月 7 日受付，平成 23 年 4 月 11 日受理）

* 東北大学大学院理学研究科地学専攻，〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

** 現住所：北海道大学大学院理学研究院自然史科学部門，〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

* Department of Earth Science, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan

** Present address: Natural History Sciences, Hokkaido University, Sapporo 060-0810, Japan

E-mail: shumpyos@ep.sci.hokudai.ac.jp

に起因する分別などの非平衡な現象については、とくに断りがない限り考えないものとする。

II. H₂O-CO₂ システマティクスによる脱ガス履歴の解明

CO₂ フラクシングは、マグマの脱ガスがどのように起こるのかを明らかにしようとする研究が進められる中で提案された現象である。一般に、火山ガラスには、脱ガスの程度に応じた揮発性成分濃度や組成が記録されていると考えられる。ところが、噴出物の分析的研究が進むと、単純な脱ガスでは説明することができない組成が普遍的に見出されるようになった。それは、異常に高い CO₂/H₂O 濃度比を持つガラス試料である。これを説明するには、外部から CO₂ を加えるような別な過程が必要と考えられるようになった。これが CO₂ フラクシングの概念が生まれた経緯である。

ここではまず、H₂O-CO₂ 溶解度則および脱ガスによる揮発性成分の濃度変化の仕方について解説し、その次に典型的な脱ガス経路の実例を紹介する。

1. H₂O-CO₂ 溶解度則

マグマの脱ガスとは、減圧や温度上昇によってメルト中の揮発性成分溶解度が低下し、もともと溶けていた成分がガスとして析出する現象である。その析出量は、メルトに対する溶解度によって決定される。一般に、地球のマグマでは H₂O と CO₂ が主要な揮発性成分なので、これら 2 成分系の溶解度則が頻繁に使われる。Figure 1 には、800 °C の流紋岩質メルトおよび 1200 °C の玄武岩質メルトに対する H₂O-CO₂ 成分の溶解度曲線を示した。溶解度は、温度・圧力・ガスの組成・メルト組成の関数である。この図では温度・メルト組成を固定してあるため、全圧とガス組成を与えれば、H₂O、CO₂ の濃度は一意に決定される。ガスの組成は、H₂O のモル比 [$X_{H_2O} = H_2O / (H_2O + CO_2)$] として表される。図の中で、ほぼ平行に描かれているカーブ群が等圧溶解度曲線 (isobar) である。ある一定の圧力下でメルトとガスが化学平衡にある場合、メルトに溶解する H₂O、CO₂ の濃度は、ひとつの等圧溶解度曲線上にプロットされる。その曲線上の位置は、系の CO₂/H₂O 比が高いほど左上に、低いほど右下にプロットされる。原点から伸びている曲線は、等組成線 (isopleth) である。これは、様々な圧力のもと、メルトがある一定の組成 (X_{H_2O}) のガスと化学平衡にある場合の H₂O、CO₂ 濃度を表した曲線である。ガスとメルトが化学平衡にあることがわかっている場合、あるいはこれを仮定できる場合には、サンプルの H₂O-CO₂ 濃度と溶解度則から、共存していたガスの組成と圧力を見積もることが可能である。そのため、H₂O-CO₂ ダイアグラムは、マグマ中の揮発性成分の挙動を探る上で最も基本的な道具である。

2. 脱ガスによる H₂O-CO₂ 濃度変化の原理

次に、これら 2 成分が溶解したメルトが減圧され、ガス

Fig. 1. The solubility of the H₂O-CO₂ components in (a) a rhyolitic melt at 800 °C and (b) a basaltic melt with 49 wt% SiO₂ at 1200 °C. VOLATILECALC (Newman and Lowenstern, 2002) was used for calculation. The isobar is a curve that represents concentrations of H₂O and CO₂ of the melt in equilibrium with H₂O-CO₂ vapour with various CO₂/H₂O ratios under a selected pressure (black solid line). The isopleth is a curve that represents concentrations of H₂O and CO₂ in the melt in equilibrium with H₂O-CO₂ vapour with a constant CO₂/H₂O ratio under various pressures (grey dotted line).

とメルトが化学平衡を保ちながら準静的過程として脱ガスする場合のメルト中の H₂O と CO₂ の濃度の変化傾向を考える (Fig. 2)。圧力が低下し、メルトがガスに飽和すると、一般的にまず、溶解度がより低い CO₂ が優先的に脱ガスし、その濃度が急激に低下する。その間、H₂O は殆ど脱ガスしない。そして、CO₂ の大半が脱ガスして濃度が大きく低下すると、H₂O 濃度が低下しはじめる。そのため、発生するガスは、深部では CO₂ に富むが、マグマが上昇すると次第に H₂O に富むようになる。このときの濃度変化の仕方は、脱ガスが閉鎖系・開放系のどちらで起こるかによって 2 通りに分かれる。一つは、閉鎖系脱ガスが起きたときに起こるバッチ分別である (Fig. 2)。これは、析出したガス全体がマグマ中にとどまり、メルトと化学平衡を保ちながら更にガスが析出する場合に起こる。系全体では揮発性成分の総量は保存されており、現象としては、メルトと気泡が同時に上昇する場合に相当する。もう一つは、開放系脱ガスに伴って起こるレイリー分別であ

Fig. 2. Degassing trends of a rhyolitic melt with 6.09 wt% H_2O and 725 ppm CO_2 at 800°C under open- and closed-system conditions. The numbers on the curves of the closed-system degassing represent the weight fraction of vapour that coexisted with the melt at the initial pressure (300 MPa). Solid and dotted lines represent isobars and isopleths, respectively. VOLATILECALC (Newman and Lowenstern, 2002) was used for calculation.

る。これは、析出したガスが系外へ直ちに失われる場合に起こる。発生した気泡がメルトから失われ、低発泡度のマグマが作られる状況に対応する。バッチ分別、レイリー分別いずれの様式でも、メルトに残留している $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ の濃度比は低下するが、レイリー分別のほうがその程度は強く、より早期に CO_2 濃度が低下する。これらの分別過程は、 H_2O -ハロゲン系や、 H_2O - δD など、他の揮発性成分や同位体との組み合わせでも同様に起こるものであり、メルト-ガス間の分配係数、同位体分別係数を用いてモデル化されている(例えば、Taylor, 1983; Villemant and Boudon, 1999)。ただし、 H_2O - CO_2 系では、伝統的に分別係数は使われていない。それは、この系ではガスの状態方程式が詳細に決定されてきたこと、メルトに対する溶解度測定実験が多数行われてきたことから、溶解度が端成分のフガシティと理想混合則、ヘンリー則に基づいて求められるようになっていることによる。 H_2O - CO_2 系の溶解度則については、Moore (2008) のレビューに詳しくまとめられている。

3. 天然試料から読み解く H_2O - CO_2 脱ガス過程

以上のように、脱ガス様式と揮発性成分の分別様式の間には、理論的な関係が確立されている。そのため、もし、様々な深さ(圧力)での揮発性成分濃度を保持しているメルトを採取することができれば、溶解度則と組み合わせることで、逆に脱ガス様式を推定することが可能である。一般に、石基ガラスは上昇の過程ではほぼ完全に脱ガスしてしまい、深部での揮発性成分濃度を保持していない。そのため、様々な深さでのスナップショットとして、以下のような特殊なガラス試料が使用される。

①ガラス包有物：マグマ溜まりや火道で斑晶鉱物が成長す

る際、周囲のケイ酸塩メルトが数 10～数 100 ミクロン程度程度の包有物として結晶内部に取り込まれることがある。斑晶は揮発性成分に対してある程度閉鎖した圧力容器となるため、噴火の際に周囲のメルト(石基ガラス)が脱ガスしてしまっても、包有物は深部の揮発性成分を比較的保持したまま地表へもたらされる。したがって、ガラス包有物は、斑晶成長の各ステージでのメルトをそのまま凍結したものと考えられる場合があり、マグマ供給系深部でのガス挙動を推定するのに有用である。ただし、斑晶に捕獲された後に、斑晶鉱物の破損によるリーク、包有物内壁の結晶化、揮発性成分の斑晶鉱物内の拡散、収縮気泡への CO_2 の分別が起こりうるので、これらによる組成変化を受けていないもの、あるいはその程度が評価されているものについてのみ利用可能である。ガラス包有物を用いてガス挙動を考察した近年の研究は、Métrich and Wallace (2008) によってレビューされている。

②火砕性黒曜石：珪長質マグマのプリニー式噴火の噴出物には、軽石や火山灰のほかに、火砕性黒曜石(obsidian pyroclasts)と呼ばれる、数 mm～1 cm 程度のサイズで、発泡度の低い緻密な黒曜石ガラス片も少量見出される。この物質の成因は必ずしも明らかではないが、マグマが火道内の様々な深度で急冷・固化した物質と推定されている(Newman *et al.*, 1988)。メルト包有物並みの高い揮発性成分濃度を持ちながら、ガラスの体積は遥かに大きいので、同位体のバルク分析なども比較的容易である。主に、火道内部での脱ガス過程を推定する上で利用されている。

Figure 3 には、実際の火山噴出物から得られた、典型的な脱ガストレンドの例を示した。Newman *et al.* (1988) は、西暦 1340 年ごろに噴火した米国の Mono Crater 火山の流紋岩質降下軽石堆積物層に含まれる火砕性黒曜石および、噴火晩期に流出した溶岩ドームの黒曜石の H_2O - CO_2 濃度を分析した(Fig. 3a)。その結果、火砕性黒曜石は高い H_2O - CO_2 濃度を、溶岩の黒曜石は低い濃度を示し、全データは連続的に低下する一連のトレンドを作った。そして、それはバッチ分別の曲線によって最もよく再現された。このことから彼らは、マグマが上昇中に閉鎖系脱ガスを経験したと結論付けた。

Benjamin *et al.* (2007) では、ガラス包有物から玄武岩質安山岩の脱ガス過程を読み取っている。彼らは、ココスプレート沈み込み帯上山フロントに形成された Irazú 火山の 1723 年噴火でもたらされたスコリアを対象とし、カンラン石斑晶に含まれるガラス包有物の H_2O - CO_2 濃度を分析した(Fig. 3b)。その結果、濃度のトレンドは 1.5～2 kb 付近を初期状態とするバッチ分別の曲線で再現され、マグマ溜まりで閉鎖系脱ガスが起きたと解釈された。

以上のように、 H_2O - CO_2 濃度データがバッチ/レイリー分別の曲線で再現されると、マグマは閉鎖系/開放系で平衡脱ガスを経験したと解釈されてきた。しかし、そのような解釈が適用できないデータの報告が目立ちつつあ

Fig. 3. (a) H_2O and CO_2 concentrations of obsidian from the ~1340 A.D. eruption of the Mono Craters, redrawn from Figure 5. of Newman *et al.* (1988). Black circles: obsidian pyroclasts, grey squares: dome. The trends of the closed system degassing (a, b and c) and the open-system degassing (d) are shown. Curve a is for a magma with initial H_2O and CO_2 contents of 5.0 and 2.4%; curve b is for initial H_2O and CO_2 contents of 5.0 and 1.2 wt%; curve c is for initial H_2O and CO_2 contents of 5.0 and 0.12 wt%. The red curve represents the trends of the open-system degassing of a melt with 5.0 wt% H_2O and 1.2 wt% CO_2 . Tick marks indicate the volatile contents of the partially degassed liquid at the indicated pressure. (b) H_2O and CO_2 concentrations in Irazú melt inclusions, vapour saturation isobars and degassing paths, redrawn from Figure 8 of Benjamin *et al.* (2007). Closed circles are olivine-hosted melt inclusions; open diamonds are clinopyroxene-hosted melt inclusions; open circle is high-Ca olivine-hosted melt inclusion. Forsterite (Fo) content of olivine and molar Mg# of clinopyroxene hosts, as indicated adjacent to melt inclusion data. Open and closed system degassing paths calculated using VOLATILECALC (Newman and Lowenstern, 2002) for 49% SiO_2 , 1100 °C, and 2 wt% initial exsolved vapour (for closed system path). Inset shows vapour-saturation pressure versus temperature.

る。次のセクションでは、このような場合について議論する。

Fig. 4. Schematic illustrations of possible compositional changes in the H_2O - CO_2 space. Arrows indicate (a) addition of CO_2 (CO_2 fluxing), (b) fluid-undersaturated crystallization, (c) isobaric fluid-saturated crystallization, (d) closed system degassing, (e) open-system degassing and (f) degassing with crystallization. A higher $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ratio than that expected from degassing requires addition of CO_2 , i.e., CO_2 fluxing.

III. CO_2 フラクシングの発案

ガラス包有物の分析的研究は多くの火山で行われたが、明瞭な脱ガストレンドを作ることはまれで、多くの場合、データはばらつく。とくに脱ガストレンドよりも CO_2 濃度の高い側へずれたデータ (高い $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 濃度比をもつデータ) が報告されることが多い。この場合、脱ガス以外の過程が必要である。Figure 4 には、マグマ中で起こりうる他の現象、すなわち、結晶作用、 CO_2 の付加により作られる H_2O - CO_2 濃度変化を図解した。もし、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 濃度比が脱ガストレンドよりも高い場合には、外部から CO_2 が付加される必要がある。これこそが、深部からの CO_2 の供給と化学的相互作用を組み合わせた現象である CO_2 フラクシングが要請される根拠となっている。以下では、 CO_2 フラクシングを提案している火山の研究例を紹介する。

1. 珪長質マグマにおける CO_2 フラクシング

先に紹介したように、Newman *et al.* (1988) では、Mono Crater 火山のマグマは上昇中に閉鎖系脱ガスを被ったと結論付けられていた。しかし、この解釈は、火山学の分野ではパラドックスとされている問題に直面していた。それは、火砕性黒曜石の成因に関するものである。一般に、マグマが上昇すると、溶存していた揮発性成分が脱ガスするため、軽石のように気泡を含み、多孔質の物質になるはずである。しかし、黒曜石は気泡を殆ど含まない。このような物質を発泡した状態から作るには、発生した気泡を系外へ抜き出す開放系脱ガス (Eichelberger *et al.*, 1986) が必要である。もし開放系脱ガスを経験したなら、黒曜石の H_2O - CO_2 濃度は、レイリー分別に従って低下するはずである。ところが、Newman *et al.* (1988) ではバッチ分別に従うと解釈しており、この部分に説明困難な点があった。

そこで Rust *et al.* (2004) は、これに替わる解釈として、ガス緩衝モデル(後の CO_2 フラクシングモデルに等しい)を提案した。すなわち、得られた $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ の分析点トレンドは、バッチ分別の曲線ではなく、一つの等組成線(この場合は $X_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.875$ 程度)に一致しているというのである (Fig. 5)。この考えに従うと、メルトは様々な深度で、同一の組成のガスと平衡共存していたということになる。Rust *et al.* (2004) は、この状況を再現する現象として、ほぼ一定の組成をもつ深部起源のガスが、上昇中のメルトの中を相互作用しながら流れる現象を提案した。相互作用してもガス組成は殆ど変化しないことから、ガス/メルト量比は十分に大きかったと考えられている。

Rust *et al.* (2004) では、火砕性黒曜石の組織にも注目することで、 CO_2 に富むガスがどのように流れるか、その輸送機構も提案している。観察した火砕性黒曜石には、破断とヒーリングを繰り返したような組織や、変形した気泡が見出されている。このことから、マグマは上昇に伴い、強い変形・破壊を受けてきたと解釈した。この研究の前年、Gonnermann and Manga (2003) は、高粘性のマグマが上昇する際、火道壁付近では強い剪断応力によってメルトが脆性的に破壊されつつ、その破断面のネットワークを介して開放系脱ガスが起こる、“shear-induced fragmentation” を提案している。Rust *et al.* (2004) はこれを自身の研究に導入し、 CO_2 に富む深部起源のガスもこの破断面ネットワークを流れたと考えた。これにより、マグマ自体が CO_2 に富むようになるだけでなく、開放系脱ガスによ

って気泡のないマグマ(=火砕性黒曜石)が形成されたと考えた。

Rust *et al.* (2004) は、近年の CO_2 フラクシング研究の先駆けとなったものである。その後、数々のフラクシング研究が続いてゆくが、彼らは CO_2 フラクシングを火道浅部での現象として捉えている点で、他の研究と異なる。これは、分析対象に火砕性黒曜石を用いていることに関係している。また、火砕性黒曜石の破壊・変形組織とガスの輸送機構を関係付けようとしている点も特徴的である。これから述べるように、他の研究ではもっぱら斑晶鉱物中のガラス包有物を使用しており、 CO_2 フラクシングをマグマ溜まりで起こる現象として考えている。実は、Rust *et al.* (2004) よりずっと以前に行われた Anderson *et al.* (1989) では、76 万年前に巨大噴火を起こした Bishop tuff のマグマ溜まりで CO_2 フラクシングに対応する現象が起きていた可能性を挙げている。彼らは石英斑晶中のガラス包有物の $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 濃度を噴出物の層序ごとに系統的に分析し、噴火晩期の堆積物(マグマ溜まり深部に相当)だけが異常に CO_2 に富んでいることを見出した。このことから、マグマ溜まり底部に深部起源の CO_2 が供給された可能性を挙げている。Anderson *et al.* (1989) は、この現象を“gas chromatography”という言葉で表現した。

ガラス包有物を対象とした珪長質マグマの CO_2 フラクシングに関する研究としては、Bachmann *et al.* (2009) と Blundy *et al.* (2010) がある。Bachmann *et al.* (2009) では、およそ 16 万年前に地中海のコス島沖合いで起きた巨大噴火の火砕堆積物(>60 km³, 流紋岩質)を対象とし、石英斑晶中のガラス包有物を分析した (Fig. 6)。その H_2O と

Fig. 5. $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ data for obsidian from Mono Craters, from Figure 2 of Rust *et al.* (2004). Circles are data of Newman *et al.* (1988); crosses are those of Rust *et al.* (2004). Each of three grey curves follows melt compositions in equilibrium with particular fixed $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ vapour composition (7, 12.5, and 25 mol% CO_2) and so is degassing path for buffered model. Middle isopleth (12.5 mol% CO_2 in vapour) minimizes squared residuals to data. Two dotted lines are isobars.

Fig. 6. $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ data on Kos Plateau Tuff melt inclusions, from Figure 9 of Bachmann *et al.* (2009). Vapour saturation isobars for 1, 2, and 3 kb pressure at 760 °C and degassing curves were calculated using VOLATILECALC (Newman and Lowenstern 2002). Degassing curves show effects of closed-system degassing with no initial exsolved gas and with 2 wt% initial exsolved gas. Lines with arrow shows the effect of isobaric vapour-saturated crystallization and addition of CO_2 from below.

CO₂の濃度データはダイアグラム上では散らばり、明瞭なトレンドを形成していないが、一部は脱ガス+結晶作用のトレンドで説明可能であり、大半は脱ガストrendよりCO₂に富む側へ外れて等圧線にほぼ平行に左上がりのtrendを作っているように見える。このことから、結晶化と脱ガスが起きているマグマに深部からCO₂が供給され、もとのtrendを不明瞭にしつつ、全体的にCO₂に富む組成に変化させたと解釈した。また、斑晶量が多いことから(～40 vol%), マグマ溜まり深部は結晶マッシュになっている、その中をCO₂に富むガスが流れたと想定している。彼らは、結晶マッシュの中を流れるこのようなガス流を“gas sparging”(ガス散布流)と名付けた(Bachmann and Berganz, 2003, 2006)。CO₂ガスのソースとしては、噴出物の中に安山岩組成の縞状軽石が見つかることから、マグマ溜まり底部に注入した未分化マグマが想定されている。

Blundy *et al.* (2010)では、セントヘレンズ火山(デイスait)の1980～1984年の噴出物を対象とし、斜長石・単斜輝石・斜方輝石に含まれるガラス包有物のH₂O-CO₂濃度を分析した。それによれば、1980年5月18日の噴出物では、H₂O-CO₂濃度trendは脱ガス、または脱ガス+結晶作用のtrendで説明されるが、7日後の5月25日以降の噴出物では、脱ガストrendよりCO₂に富む側へ外れ、それはCO₂が75 mol%以上($X_{H_2O} < 0.25$)のガスのフラクシングを受けたことで説明される。特に、1984年9月11日の包有物ではCO₂濃度が高く、平衡共存していたCO₂ガスの濃度は96 mol%にも達する。そのようなガスのソースとして、下部地殻において玄武岩質マグマが結晶分化を起こした残液(デイスait組成)を想定している。

以上のようなマグマ溜まり規模でのガスの移動現象は、“半揮発性成分”を利用することによっても明らかにされつつある。半揮発性成分とは、H₂OやCO₂ほどの揮発性はないが、メルト-ガス間ではガスに分配されやすい成分であり、アルカリ金属や揮発性の高い金属元素(銅、亜鉛など、しばしば鉍族を形成する成分)が代表的である。これらの成分は、斑晶鉍物にも分配されて記録されるため、一般的な揮発性成分が失われた物質からも履歴をたどることができる。例えば、Kent *et al.* (2007)では、斜長石中のリチウムを用いることで、セントヘレンズのマグマ溜まり内のガスの動きに時間軸を挿入することに成功している。彼らは2004年噴火の噴出物を分析し、その初期噴火の噴出物においてのみ、斜長石斑晶のLi濃度が、メルトとの平衡分配では説明し得ないほど高いことを見出した。このことから、アルカリに富む深部起源のガスがマグマ溜まり上部に集積していた可能性を示した。また、マグマ溜まり上部起源の数cm大の斑レイ岩質捕獲岩にも高濃度のリチウムが含まれており、それは斑晶斜長石よりも更に高い濃度であることから、より小さな斑晶斜長石では噴火時の脱ガスのためリチウムは失われたのに対し、大きな捕獲岩で

は失われきれずに残ったと解釈している。この考えのもと、捕獲岩のサイズとリチウム濃度に拡散モデルを組み合わせることで、ガスの集積時間を1年程度と見積もった。また、斑晶鉍物中のLi濃度プロファイルに拡散モデルを組み合わせることで、噴火時の脱ガス時間を2.5時間～20日と見積もった。この研究は、“アルカリフラクシング”とも呼ぶことのできる新しい現象を提案したものであり、同時に、ガス輸送現象に時間軸を挿入する手法も示した点で、極めて重要な研究である。将来的には、H₂O-CO₂データに組み合わせることで、ガス輸送機構をより詳細に解明できるようになるであろう。

2. 玄武岩～玄武岩質安山岩マグマにおけるCO₂フラクシング

玄武岩質マグマは、珪長質マグマに比べて高いCO₂濃度を持つ場合が多いことから、CO₂フラクシングはより一般的に起きていると考えられる。現在、イタリアのエトナ火山、ストロンボリ火山のほか、ココスプレート沈み込み帯の単成火山群で盛んに研究が行われている。

エトナ火山は、陸上の火山の中では、最も活動の盛んな火山の一つである。そのマグマはアセノスフェアの融解により形成され、揮発性成分を豊富に含んでいる(例えばMétrich *et al.*, 2004)。エトナ火山からのCO₂の一日あたりの噴出量は35,000トン程度と見積もられ、それは地球上の全火山からの噴出量の10%にもなる(Allard *et al.*, 1991; Aiuppa *et al.*, 2006)。Spilliaert *et al.* (2006)は、エトナ火山の2001～2002年噴火で噴出したカンラン石中のガラス包有物を分析し、エトナのマグマの上昇、脱ガス過程に関する条件を推定した。Figure 7aには、エトナ火山のガラス包有物のH₂O-CO₂濃度データを載せた。高さ300mに及ぶ溶岩噴泉を吹き上げた2002年10月の噴火では、ガラス包有物のH₂O-CO₂trendはバッチ別で再現され、閉鎖系脱ガスを経験したと解釈された。脱ガスの開始深度は、平衡飽和圧力の最大値から、12.5 km以上の深さと推定される。これは、マグマが高速で上昇したことで、析出したガスがメルトから分離しなかったためと考えられる。一方、より穏やかな11月の噴出物では、脱ガスで再現されるtrendよりCO₂に富む組成であった。特に、圧力220 MPa近傍にはデータ点が多数存在し、それはほぼ水平に伸びるtrendを形成している。このことから、この深度(4～6 km)にはマグマが一時停滞する場があり、CO₂フラクシングを受けることでCO₂に富む組成に変化したと解釈した。この深度は、エトナ火山の基盤を構成する岩石のうち、石灰岩と砂岩の層境界付近に対応しており、このこともマグマが停滞する状況として調和的と考えられた。フラクシングしたガスの組成は、 $X_{H_2O} = 0.55-0.65$ の程度であるとしている。

その後、Collins *et al.* (2009)では、エトナ火山の2004～2007年の噴出物のガラス包有物が、単純な脱ガスでは説明し得ないほど高いCO₂/H₂O比を持つことが明らかにさ

れた (Fig. 7b)。その原因として、火道内対流と CO_2 フラクシングの2つの可能性を検討している。前者は、浅部で脱ガスしたマグマが火道内を下る際、まだ脱ガスしていな

Fig. 7. H_2O - CO_2 data on Etna's melt inclusions. Isobars, isopleths and degassing trends are calculated at 1140 °C using VOLATILECALC (Newman and Lowenstern, 2002). (a) Data for 2001-2002 eruptions. The figure is from Figure 9 of Spilliaert *et al.* (2006) with slight modification. Decompression of the primitive basaltic melt containing 3.4 ± 0.2 wt% dissolved H_2O at 400 MPa is modelled in either open system or closed system with 0 and 1.5 wt% initial gas phase. Most data points for the initial eruption stage (27-29 October) fit with closed system magma degassing with 1.5 wt% initial gas. Most of the erupted magma erupted after 21 November is represented by the cluster of inclusions trapped at between 220 and 170 MPa. These define a magma ponding zone, affected by deep CO_2 flushing (fluxing) and consequent variable magma dehydration. (b) Data for 2001-2007 eruptions. The figure is redrawn from fig. 1 of Collins *et al.* (2009). Data for 2004-2007 melt inclusions strongly deviate from typical degassing path expected for rapidly ascended melts (grey lines), likely due to isobaric gas fluxing event that depleted the melt in H_2O . Dotted arrows show effect on melt inclusion compositions with gas fluxing. Grey diamonds, 2002 data (Spilliaert *et al.*, 2006); white diamonds, 2001 data (Métrich *et al.*, 2004); white squares, 2001 and 2002 data; black squares, 2004-2007 data (Collins *et al.*, 2009).

い上昇中のマグマと混合することで、 H_2O - CO_2 濃度データを説明しようというものである。火道内対流仮説は、Kazahaya *et al.* (1994)によりモデル化されている。しかし Collins *et al.* (2009)では、ガラス包有物の銅の濃度から、後者を支持している。銅は、ケイ酸塩鉱物の結晶分化においては不適合元素であり、ガス-メルト間ではガスに分配されやすい半揮発性成分である。Collins *et al.* (2009)は、Cuに加え、不適合元素であるが揮発性は低い La, Nb の濃度も同時に分析した。その結果、Nb-La では結晶分化のトレンドを作ったのに対し、Nb-Cu ではデータは散らばり、結晶分化から予想されるよりも高い Cu 濃度が観測された。このことから、ガスの移動現象が関与した可能性を提案し、 CO_2 フラクシング説を主張した。

IV. マグマ中における CO_2 の輸送形式

深部起源 CO_2 ガスがどのような物理過程でマグマ中に輸送されるのかを定量的に考察した研究例はまだない。火山噴火ダイナミクスの分野で発達したアイディアを参考にすると、以下の過程が考えられる。①高粘性マグマが脆性破壊した破断面ネットワークを流れる浸透流 (Gonnermann and Manga, 2003), ②個々の気泡が浮力で上昇するストークス流, ③気泡同士が連結して形成した通路を流れる浸透流 (Eichelberger *et al.*, 1986) (Fig. 8)。Rust *et al.* (2004)では、先に述べたように、脆性破壊によってマグマ中に破断面ネットワークが形成され、そこを通り道とした CO_2 フラクシングが起こる可能性を提案している。破断面ネットワークが形成されるのは、粘性の高い珪質マグマに大きな剪断応力が加わる火道壁近傍などに限られてい

Fig. 8. Schematic illustrations of possible mechanisms of fluid transport in magmas. (a) permeable flow through interconnected bubble channels (e.g., Eichelberger *et al.*, 1986), (b) fracture networks (e.g., Gonnermann and Manga, 2003), (c) pores in crystallizing magmas (gas sparging; Bachmann and Berganz, 2003, 2006) and the buoyant ascent of individual bubbles (bubbling).

るため(Gonnermann and Manga, 2003), 低粘性の玄武岩質マグマでは, そのような通路は形成されにくいと考えられる。

Rust *et al.* (2004)以降の研究では, マグマ溜まりにおける CO_2 フラクシングを対象としているため, ストークス流, または, 気泡連結通路の浸透流が主要な過程として考えられる。多くの研究では, CO_2 が気泡として上昇するストークス流を想定している。例えば Spilliaert *et al.* (2006)では, 玄武岩質マグマでの CO_2 フラクシングに対して, “flushing of the magma by deeper-derived CO_2 -rich bubbles…”と表現し, 気泡が移動する概念を出している。20年以上も前にビショップタフの流紋岩質マグマにおいて “gas chromatography” を提案した Anderson *et al.* (1989)でも, “if CO_2 -rich bubbles are introduced into a homogeneous, H_2O -rich magma from below…”とあるように, 気泡として移動することを想定している。一方, 連結した気泡の通路を流れる浸透流が起こるには, 気泡体積分率が十分に増加し, 気泡同士が接触する必要がある。Takeuchi *et al.* (2009)によれば, 静的なマグマの中で気泡が連結し, 浸透流が卓越するには, 80 vol%以上の気泡体積分率が必要とされる。しかし, マグマ溜まりの発泡度は一般に低く, 最上部から深部に向かって低下すると考えられているため(Wallace and Gerlach, 1995), ストークス流が卓越しているのかもしれない。

マグマ溜まり底部や壁面に近い部分など, 比較的低温の領域では結晶化が進行し, 結晶マッシュが形成されていると考えられる。このような場所では, 結晶の隙間をガスが浸透流として流れる可能性もある。先に述べた Bachmann and Berganz (2003; 2006)では, この “gas sparging” (ガス散布流)に関して独自に理論的研究を展開し, 熱および化学輸送のモデルとして提案している。それによれば, 高温のガスが結晶粒間を流れることで, 結晶を融解させたり, 粒間に存在するメルトを圧力で結晶マッシュから押し出し, 結晶のないメルトを形成するなどの可能性があるという。

V. マグマ溜まりからマグマ溜まりへの揮発性成分の受け渡し

CO_2 フラクシングの重要な点の1つは, 複数のマグマ溜まりを経て揮発性成分の輸送が行われる現象を明確に提唱していることである。このような考えは従来よりあり, 例えば Hildreth (1981)は, 地殻浅部の珪長質マグマに, より深部に存在するマントル起源玄武岩から CO_2 が輸送される概念を提案した。 CO_2 フラクシングは, その現象に積極的に焦点を当てようとしたものである。深部のマグマ溜まりから発生したガスが, より上部のマグマ溜まりへ気相として単独に移動するほか, マグマ自体が移動し, 揮発性成分とともに上部マグマへ混合する可能性もある。後者としては, 注入したマグマが苦鉄質包有物(enclave)と

して浅部マグマ内を分散し, 揮発性成分を放出することが知られている(Eichelberger, 1980)。近年, このようなマグマからマグマへの揮発性成分の受け渡し状況を定量的に解明しようとする研究が始まりつつある。

Roberge *et al.* (2009)は, マグマ混合による揮発性成分の受け渡しを考察した。彼らは, メキシコの Popocatepetl 火山の 1994~1997 年噴出物を分析し, カンラン石斑晶のメルト包有物が脱ガストレンドより高い $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比を持つことから, CO_2 フラクシングが起きた可能性を提案した。一方, 岩石学的考察から, マグマ混合が起きたことを明らかにした。また, Popocatepetl の噴気活動はマグマ混合のタイミングに引き続いておきたこと(Goff *et al.*, 2001), 噴気の CO_2/SO_2 比と SO_2 の溶解度モデル(Scailliet

Fig. 9. Equilibrium phase diagram for the system albite- H_2O - CO_2 , constructed by Blundy *et al.* (2010) for a bulk composition of 92.1 wt% albite, 6.4 wt% H_2O and 1.5 wt% CO_2 . Phase boundaries separating fields of albite (Ab), melt (L) and vapour (V) are shown as solid black lines; vapour isopleths, labeled with $X_{\text{H}_2\text{O}}$, are shown in grey. Closed circle denotes a vapour-undersaturated melt that segregates from its source region at 1.4 GPa, 900 °C. The dashed line denotes adiabatic ascent, assuming negligible heat of vapour exsolution. The kink in the adiabat at the liquidus is due to latent heat release. Although the first vapour to exsolve (at 1.2 GPa) is ~28 mol% H_2O , the melt is super-liquidus; no melt inclusions form until the vapour is about 50 mol% H_2O at 0.5 GPa when the liquidus is encountered and the melt starts to crystallize. Significant (i.e., $\geq 50\%$) crystallization does not occur until 0.2 GPa, by which time the vapour is ~80 mol% H_2O . Melt inclusions are unlikely to record much, if any, of the degassing evolution of the magma at pressures above 0.2 GPa.

and Pichavant, 2005)を組み合わせると脱ガス深度は 200~400 MPa と計算されることから、CO₂ は注入してきた苦鉄質端成分マグマによってもたらされていると考えた。さらに、噴気組成とトータルの噴気量から、このような揮発性成分の組成変化を起こすには、2000 ppm の S, 1 wt% の CO₂ を持つマグマが、少なくとも 0.8 km³ は注入されなければならないと計算している。この研究は、マグマ混合による揮発性成分輸送をはじめて定量的に考察したものである。

また、先に述べた、セントヘレンズデイサイトの CO₂ フラクシングに関する研究を行った Blundy *et al.* (2010)では、マントル起源の玄武岩質マグマから如何にして CO₂ に富むガスを発生させるかを、アルバイト(デイサイトの模擬物質)の相平衡図と H₂O-CO₂ 溶解度則に基づいて定量的に考察した(Fig. 9)。彼らは、CO₂ ガスのソースマグマとして、1.28 wt% の H₂O, 3000 ppm の CO₂ を溶解させた玄武岩質マグマを想定している。これが 80% の結晶化を起こしたとすると、残液のデイサイトにはこれらの成分は 5 倍に濃集し、6.4 wt% の H₂O と 1.5 wt% の CO₂ が含まれることになる。この液が初期状態として 1.4 GPa, 900 °C の最下部地殻に存在するとし、それが断熱温度勾配にしたがって上昇する状況を想定すると、1.2 GPa 付近で飽和し、X_{H₂O} = 0.28 程度のガスを発生する。このガスが上昇し、フラクシングしたと考えている。まだ思考実験の段階ではあるが、このような定量的考察が行われるようになることで、CO₂ フラクシングの機構だけでなく、マグマシステムの化学進化における役割なども理解されるようになるであろう。

VI. CO₂ の供給源

では、マグマシステムに存在する CO₂ はそもそも何を起源とするのか。火山噴出物の H₂O-CO₂ 濃度データだけから、その起源を直接的に解明することは難しい。火山ガスの噴気や熱水を同位体分析した研究、とりわけ、ヘリウム同位体を分析した研究では、揮発性成分の起源を①マントル、②スラブ、③地殻岩石とし、同位体データからこれらを区別したり、それぞれの寄与を見積もったりすることに成功している(例えば、Hilton *et al.*, 2002 のレビューに詳しい)。本セクションでは、そのような同位体的研究と、これまでの CO₂ フラクシングの研究の両方から提唱されている CO₂ の起源について論ずる。

1. マントル起源

マントルは炭素の巨大なリザーバーであり(Dasgupta and Hirschmann, 2010)、上部マントルを起源とする玄武岩質マグマには、CO₂ が多く含まれる(例えば、Kamenetsky *et al.*, 2007)。火山ガスの同位体比から、噴出している CO₂ の起源がマントルと推定されている火山は多数ある。例えば、Allard *et al.* (1997)では、エトナ火山から定期的に噴出している CO₂ 噴気の炭素同位体・ヘリウム同

位体組成を分析し、その起源をマントルと同定している。

2. スラブ起源

島弧の火山では、海洋プレート上に堆積した炭酸塩岩や遠洋性堆積物が深部に沈み込み、その一部は火成作用で地表へ輸送される循環が起きていると考えられる。噴気ガスや熱水系のサンプルの希ガス同位体分析によれば、島弧火山から噴出される炭素のうち、島弧下の楔形マントル起源のものは 10~15% に過ぎず、大半は沈み込みスラブによってもたらされた石灰岩と遠洋性堆積物に起因するものと考えられている(例えば、Hilton *et al.*, 2002)。

3. 地殻物質起源

マグマが上昇する際、周囲の地殻岩石を取り込み、それが CO₂ のソースとなる可能性もある。特に、火山体の基盤に石灰岩が存在する場合、それがマグマに混染し、化学反応により発生した CO₂ ガスがフラクシングすることもあるらしい。例えば、イタリアのウェスウィウス火山やアルバーニ火山では、基盤に石灰岩が存在し、噴出物にはスカルの捕獲岩が確認されている(Fulignati *et al.*, 2004)。ここでは CO₂ を主体とした噴気が観測され、その同位体組成は、マントル起源とは離れた値を示す(Chiodini and Frondini, 2001)。近年、炭酸塩岩の混染実験も行われ、混染によってマグマ中に CO₂ が発生することが実証されている(Iacono-Marziano *et al.*, 2007, 2008; Freda *et al.*, 2004)。それによると、玄武岩質マグマは以下の式で方解石、ドロマイトと化学反応を起こす：
カンラン石に飽和した系では、

カンラン石に不飽和なメルトとは

カンラン石にも、単斜輝石にも不飽和なメルトでは

実験の結果から Iacono Marziano *et al.* (2007, 2008)は、ウェスウィウス火山では、最大 15 wt% もの炭酸塩岩が混染している可能性を示した。彼らは、こうして発生した CO₂ が、マグマの発泡度を増加させ、火成作用および火山噴火のダイナミクスに影響を与える可能性も示唆している。続いて行われた Iacono-Marziano *et al.* (2009)では、ウェスウィウスの火山噴気の炭素同位体・ヘリウム同位体組成を、マントル端成分と炭酸塩岩端成分の和であると仮定してその混合比を計算し、炭素の 96% が炭酸塩岩の混染の寄与であることを示した。従って、基盤に炭酸塩岩が

存在する火山では、それが CO_2 のソースとなり、フラクシングを起こす可能性は十分にありうる。実際、Marianelli *et al.* (2005)では、ウェスウィウス火山の噴出物のメルト包有物の $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 濃度が脱ガストレンドより高いことから、 CO_2 フラクシングの可能性を示唆し、その起源を基盤の炭酸塩岩に求めている。Spilliaert *et al.* (2006)は、エトナ火山の基盤にも石灰岩が存在することから、それがフラクシングの CO_2 ガスのソースになる可能性に言及している。実際、エトナでも砂岩や深成岩など、基盤に由来する岩石の捕獲岩が多く確認されている (Clocchiatti *et al.*, 1988; Michaud, 1995)。しかし、先に述べたように、エトナでは同位体のシグナルはマントル起源であることを示すので、混染の寄与は少ないのかもしれない。

VII. CO_2 フラクシングが火成作用・火山活動に与える影響

1. 結晶作用に与える影響

マグマに CO_2 が供給されると、系の H_2O 分圧が低下しメルトは脱水する。その結果、リキダスが上昇し、結晶作用を起こす可能性がある。また、脱水によりメルト粘性が増加することもある。このような効果は、火成作用・火山活動に影響を与える可能性がある。

Johnson *et al.* (2008)は、1759~1774年の15年間にわたって玄武岩〜玄武岩質安山岩マグマが活動したメキシコの単成火山 Jorullo の噴出物を詳細に観察し、単成火山におけるマグマ供給系の進化を考察した。その中で、カンラン石斑晶に取り込まれたガラス包有物が単純な脱ガスでは説明されないほど高 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 濃度比を持つことから、 CO_2 フラクシングを受けた可能性を提唱している。また、この CO_2 フラクシングの解釈は、Jorullo マグマの鉱物の相平衡関係とも調和的であると述べている。包有物を取り込んだ圧力は、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 濃度と溶解度則から、400~10 MPa と広い圧力範囲計算された。一方、MELTS および pMELTS プログラム (Ghiorso and Sack, 1995; Asimow and Ghiorso, 1998; Ghiorso *et al.*, 2002)によると、400 MPa の圧力でカンラン石が結晶化するためには、マグマは H_2O に不飽和でなければならない。もしマグマが CO_2 フラクシングによって脱水したと考えれば、カンラン石晶出条件を説明することができる。すなわち、 CO_2 フラクシングが起きたからこそカンラン石の結晶化が起こり、それに伴ってガラス包有物を取り込まれたということにもなる。

CO_2 フラクシングが結晶化を促進させるという考えは、ストロンボリ火山でも提唱されている。Métrich *et al.* (2010)では、ストロンボリ火山の噴出物を詳細に分析した結果、 CO_2 フラクシングによってマグマが結晶化し、それが火山活動の起こり方にまで影響を及ぼす可能性を挙げている。近年のストロンボリ火山の活動では2種類のマグマが噴出している。一つは浅部に滞在する高斑晶量のマグ

マ(45–55 vol%)で、より分化した組成を持つ。もうひとつは深部に存在し、斑晶量は少なく(<5 vol%)、カルシウム濃度の高い未分化な玄武岩(Ca-basalt)である。平常時には、浅部の高斑晶度マグマが噴出しているが、まれに深部の Ca-basalt が急上昇し、浅部マグマを取り込みながら激発的に噴出する(Paroxysm)。Métrich らは、カンラン石斑晶に含まれるガラス包有物が脱ガストレンドよりも高い $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 濃度比を持つことから、 CO_2 フラクシングの可能性を示した。また、浅部の高斑晶度マグマは、深部の低斑晶度マグマの結晶化により形成されたことを明らかにした。この2点から、ストロンボリのマグマ供給系では、深部マグマを起源とする CO_2 フラクシングが起こり、浅部のマグマの結晶化が促進され、それが高斑晶度マグマになったと提案している。

2. マグマ中の気泡の成長溶解に与える影響

CO_2 フラクシングの状況を実験的に再現した研究もある。わたしは高温高圧実験によって H_2O に富むマグマに CO_2 に富むガスが接触した状況を再現し、マグマ中のガスに与える影響として、以下の現象を見出した (Yoshimura and Nakamura, 2010)。それは、 H_2O に富み、気泡を含む(飽和した)マグマに CO_2 に富むガスが導入される場合、①もともとマグマ中に存在する H_2O に富む気泡は溶解し、発泡度は低下して黒曜石状の組織になること、②供給された CO_2 に富むガスは H_2O を吸収し、質量を増加させること、③このとき、気相の全質量は、メルトの脱水の効果のために増加すること、である。実験は以下の方法で行った。まず、流紋岩質黒曜石とシュウ酸2水和物を金カプセルに封入し、水熱合成装置を用いて 800 °C・100 MPa の条件で保持した。これによってシュウ酸2水和物は分解して $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ の混合ガスとなり、黒曜石ガラス(メルト)に溶解した。メルトはガスに飽和しており、ガス組成は $X_{\text{H}_2\text{O}}=0.7-0.83$ 、メルトに溶解した濃度は(H_2O wt%, CO_2 ppm) = (3.3, 252)–(3.8, 161)であった。次に、圧力を 50 MPa に急減圧し、様々な時間(最大 20,000 秒間)保持したのち、急冷、試料を回収した。その結果、減圧により溶解度が低下するため、メルト中に気泡が析出した。保持時間が短いうちは、気泡は成長したが、長くなると気泡はメルトに溶解し、収縮していった(Fig. 10)。これは次のような理由で説明される。減圧によって析出した気泡は、殆ど H_2O だけからなる。一方、カプセル内を満たしているガスは、発生した気泡よりも CO_2 に富む組成を持っている。この状態は、気泡のガスと周囲のガスの間で化学組成が異なる非平衡状態である。そのため、両気相の組成が等しくなるよう、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 成分がメルトの中を拡散で移動する。このとき、 CO_2 の拡散流速は H_2O のそれに比べて圧倒的に小さいため、非平衡の解消は実質的には気泡内の H_2O が周囲のガスへ移動することによってなされる。その結果、一度成長した気泡は、途中から溶解に転じたと理解される。このことは、 H_2O に富む気泡を持

Fig. 10. Representative optical microscope images of the run products in the “CO₂-fluxing” experiments in Yoshimura and Nakamura (2010). The experiments were done in the following procedure: The obsidian slab was put in a gold capsule together with oxalic acid dehydrate. The capsule was first kept at 800 °C and 100 MPa for 96 hours for saturation and homogenization. After this period, the pressure was lowered to 50 MPa in a single step. This pressure was maintained for up to 5.56 hours (20000 seconds) to promote vesiculation and diffusive exchange of the volatile components. Retention time after decompression: (a) 0 (quenched just after decompression), (b) 1.39 h, (c) 2.50 h, and (d) 5.56 h. Scale bar = 0.5 mm. The run products contained two types of bubbles: outer bubbles, which had nucleated on the nickel-rich crystals, formed on the sample surface (i.e., an experimental artefact), and the inner bubbles nucleated inside the silicate melt (shown by the white arrows).

つマagmaに CO₂ に富む外来ガスが供給されると、もともと存在する気泡は溶解する、すなわち、発泡度の低い黒曜石様メルトが形成されることを示唆する。Rust *et al.* (2004) で見いだされた CO₂ に富む火砕性黒曜石は、このような機構で形成されたのかかもしれない。

③のトータルの気相量が増加するのは、CO₂ と H₂O で溶解度が数桁異なることによる (Fig. 1)。系に CO₂ が加えられ、再平衡化する際、メルトからガスへ放出される H₂O は数 wt% であるのに対し、メルトに溶解する CO₂ はわずか数 100 ppm 程度であるからである。すなわち、ある H₂O に富むマagmaに CO₂ ガスを加えると、単純な足し算で予想されるよりもガス体積は増加する。もし、この現象がマagma溜まり底部で起こると、深部でガス体積分率が増加し、密度不安定を生じると考えられる。その結果、対流活性化・擾乱の発生により噴火につながる可能性がある。Figure 11 には、純粋な H₂O に飽和したマagma (ただし気泡は含まない) に純粋な CO₂ を加えたとき、ガス量が増加し、マagmaのバルク密度がいかに低下するかを計算した結果を示した。CO₂ 供給量が増加すればするほど密度は低

Fig. 11. (a) Volume fraction of free fluid phases in a rhyolitic magma at 800 °C and (b) corresponding bulk density as a function of the amount of introduced carbon dioxide fluid, taken from Yoshimura and Nakamura (2010). Calculations were carried out assuming that a pure carbon dioxide fluid ($X_{\text{H}_2\text{O}}=0$) is introduced into, and interacts with, a bubble-free water-saturated rhyolitic melt at 100 and 200 MPa and 800 °C using the equation of state for H₂O–CO₂ fluids (Kerrick and Jacobs, 1981) and the solubility law (Liu *et al.*, 2005). The abscissa denotes the amount of the introduced fluid in the melt (in wt%). The density of the bubble-free melt = 2300 kg/m³. The numbers (100 and 200) denote the total pressure. Notations: “Initial” = before introduction of the carbon dioxide fluid, “+” = the fluid is introduced but not interacted, and “eq” = re-equilibrated. As a result of re-equilibration, the fluid-volume fraction increased to more than expected from the introduced fluids (marked by “+”), because the dissolution of a small amount of carbon dioxide (i.e., a few hundred ppm) drives a large amount of water (a few wt%) out of the melt to the fluid. (c) The corresponding change in density obtained by subtracting the density after re-equilibration (eq) from that before interaction (+). This chemical effect is as high as 189 and 104 kg/m³, when ~ 3.4 wt% and 9.1 wt% of the carbon dioxide fluid is introduced at 100 and 200 MPa, respectively.

下するが、その効果には極大となる量が存在する (Fig. 11c)。例えば $800^{\circ}\text{C} \cdot 100\text{ MPa}$ の H_2O に飽和したマグマでは、 $3.8\text{ wt}\%$ 程度の CO_2 を加えたとき、相互作用による密度低下の寄与が最大となる。

VIII. ガラス包有物の限界

ガラス包有物は、斑晶鉱物が成長する環境においてしか形成されない。そのため、リキダス以上の条件でのガスの移動現象は、メルト包有物には記録されない。先に述べた Johnson *et al.* (2008) の研究は、 CO_2 フラクシングによって H_2O 分圧が低下し、カンラン石が高圧でも晶出するようになったために、ガラス包有物が捕獲され、記録として残ることを示したものである。ガラス包有物を対象とした研究で CO_2 フラクシングの報告事例が多いのは、このような事情に関係するのかもしれない。

セントヘレンズ火山の CO_2 フラクシングを研究した Blundy *et al.* (2010) は、最下部地殻において脱ガスしながら上昇するデイサイトマグマの中では、斑晶は形成されず、ガラス包有物が存在しない可能性を議論している (Fig. 9)。先に述べたように、彼らは 1.4 GPa , 900°C の最下部地殻に存在するデイサイトメルトが断熱温度勾配にしたがって上昇する状況を想定している。このとき、 1.2 GPa 付近でメルトはガスに飽和し、 CO_2 に富むガスを発生し始めるが、結晶化は 0.5 GPa 程度まで上昇しない限り始まらない。そのため、噴出物に見つかるガラス包有物は、それ以浅のガスの動きしか記録しえないことを議論している。

IX. まとめと展望

ガラス包有物と火砕性黒曜石の分析から、地球上の様々な火山で CO_2 フラクシングが起こっている可能性が示されてきた。しかし、 CO_2 ガスの輸送機構、流量、継続時間、ソースで起きている現象はまだ明らかにされていない。また、近年の研究の中には、 CO_2 フラクシング以外の現象によっても高い $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比は説明可能とする研究例もある。例えば、Gonnermann and Manga (2005) では、マグマが脱ガスする際、拡散速度が H_2O より一桁低い CO_2 はメルトに取り残され、メルトの $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 濃度比が過剰になる非平衡脱ガスを提案している。また、Witham (2010) は、火道内で対流が起こり、上部で脱ガスしたマグマと、まだ脱ガスしていないマグマが混合することで、噴出物のデータを説明できる可能性を示した。

このように、現象の実態が明らかにされていなかったり、仮説が乱立したりするのは、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 濃度のシステムティクスのみでは揮発性成分の輸送現象を解明するには限界があるためと考えられる。これを補い、輸送機構を明らかにする第一の方法として、著者はガラス中の炭素の安定同位体分析が有効と考えている。同位体組成は、起きた過程に応じて変化の傾向が異なるため、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ システ

マティクスで区別できない点を、 $\text{CO}_2-\delta^{13}\text{C}$ システムティクスで明確にできる可能性がある。また、その値から CO_2 の起源を推定できる可能性もある。現在、著者らは高圧実験により、 CO_2 濃度および $\delta^{13}\text{C}$ が既知の標準ガラスを合成し、SIMS の標準物質を作成している最中である。第二の方法として、 CO_2 フラクシングの理論的枠組みの構築が挙げられる。 CO_2 フラクシングを定式化し、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 濃度が時間・位置 (圧力) と共にどのように変化すべきかをモデル化し、それを天然で観測される量と比較することができれば、逆に輸送機構をあらゆるパラメータ (ガス速度・組成など) に制約をあたえることができよう。著者らは反応輸送モデルを用いた定式化を行い、 CO_2 フラクシングの基本的性質を明らかにした。また、これを天然のガラス包有物のデータに適用することで、 CO_2 ガスの組成、移動速度を定量化したところである (Yoshimura and Nakamura, in revision)。

深部 CO_2 ガスは、マグマだけでなく周囲の地殻岩石の中をフラクシングし、メタソマティズムを引き起こす可能性もある。例えば Newton (1992) では、チャーノックイト変成作用には CO_2 流体の浸透が関係しており、それは地殻深部の玄武岩質マグマの結晶化によりもたらされる可能性を挙げている。そのため、深部 CO_2 の発生・輸送現象を解明することは、地殻の化学進化を理解するうえでも重要な位置にある。

謝 辞 本論文は著者が日本学術振興会特別研究員として行った研究の一部をまとめたものである。中村美千彦准教授には草稿を読んでいただき、コメントをいただいた。山本順司博士および一名の匿名査読者は丁寧に査読をしてくださった。心より感謝申し上げます。

引用文献

- Aiuppa, A., Federico, C., Giudice, G., Gurrieri, S., Liuzzo, M., Shinohara, H., Favara, R. and Valenza, M. (2006): Rates of carbon dioxide plume degassing from Mount Etna volcano. *J. Geophys. Res.*, **111** B09207, doi: 10.1029/2006JB004307.
- Allard, P., Carbonnelle, J., Dajlevic, D., Le Bronec, J., Morel, P., Robe, M. C., Maurenas, J. M., Faivre-Pierret, R., Martin, D., Sabroux, J. C. and Zettwoog, P. (1991): Eruptive and diffuse emissions of CO_2 from Mount Etna. *Nature*, **351**, 387–391.
- Allard, P., Jean-Baptiste, P., D' Alessandro, W., Parello, F., Parisi, B. and Flehoc, C. (1997): Mantle-derived helium and carbon in groundwaters and gases of Mount Etna, Italy, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **148**, 501–516.
- Anderson, A. T., Newman, S., Williams, S. N., Druitt, T. H., Skirius, C. and Stolper, E. (1989): H_2O , CO_2 , Cl, and gas in Plinian and ash-flow Bishop rhyolite. *Geology*, **17**, 221–225.
- Asimow, P. D. and Ghiorso, M. S. (1998): Algorithmic modifications extending MELTS to calculate subsolidus phase relations. *Amer. Mineral.*, **83**, 1127–1131.
- Bachmann, O. and Bergantz, G. W. (2003): Rejuvenation of the Fish Canyon magma body: A windows into the evolution of large-volume silicic magma systems. *Geology*, **31**, 789–792.

- Bachmann, O. and Bergantz, G. W. (2006): Gas percolation in upper-crustal silicic crystal mushes as a mechanism for upward heat advection and rejuvenation of near-solidus magma bodies. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **149**, 85–102.
- Bachmann, O., Wallace, P. J. and Bourquin, J. (2009): The melt inclusion record from the rhyolitic Kos Plateau Tuff (Aegean Arc). *Contrib. Mineral. Petrol.*, **159**, 187–202.
- Benjamin, E. R., Plank, T., Wade, J. A., Kelley, K. A., Hauri, E. H. and Alvarado, G. E. (2007): High water contents in basaltic magmas from Irazú Volcano, Costa Rica. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **168**, 68–92.
- Blundy, J., Cashman, K. V., Rust, A. and Witham, F. (2010): A case for CO₂-rich arc magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **290**, 289–301.
- Chiodini, G. and Frondini, F. (2001): Carbon dioxide degassing from the Albani Hills volcanic region, Central Italy. *Chem. Geol.*, **177**, 67–83.
- Collins, S. J., Pyle, D. M. and MacLennan, J. (2009): Melt inclusions track pre-eruption strage and dehydration of magmas at Etna. *Geology*, **37**, 571–574.
- Deegan, F. M., Troll, V. R., Freda, C., Misiti, V., Chadwick, J. P., McLeod, C. L. and Davidson, J. P. (2010): Magma-carbonate interaction processes and associated CO₂ release at Merapi Volcano, Indonesia: Insights from experimental petrology. *J. Petrol.*, **51**, 1027–1051.
- Eichelberger, J. C. (1980): Vesiculation of mafic magma during replenishment of silicic magma reservoirs. *Nature*, **288**, 446–450.
- Eichelberger, J. C., Carrigan, C. R., Westrich, H. R. and Price, R. H. (1986): Non-explosive silicic volcanism. *Nature*, **323**, 598–602.
- Federico, C., Aiuppa, A., Allard, P., Bellomo, S., Jean-Baptiste, P., Parello, F. and Valenza, M. (2002): Magma-derived gas influx and water-rock interactions in the volcanic aquifer of Mt. Vesuvius, Italy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 963–981.
- Freda, C., Gaeta, M., Misiti, V., Mollo, S., Dolfi, D. and Scarlato, P. (2008): Magma-carbonate interaction: An experimental study on ultrapotassic rocks from Alban Hills (Central Italy). *Lithos*, **101**, 397–415.
- Fulignati, P., Marianelli, P., Mftrich, N., Santacroce, R. and Sbrana, A. (2004): Towards a reconstruction of the magmatic feeding system of the 1944 eruption of Mt Vesuvius. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **133**, 13–22.
- Ghiorso, M. S., Hirschmann, M. M., Reiners, P. W. and Kress III, V. C. (2002): The pMELTS: a revision of MELTS aimed at improving calculation of phase relations and major element partitioning involved in partial melting of the mantle at pressures up to 3 GPa. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **3**, doi: 10.1029/2001GC000217.
- Ghiorso, M. S. and Sack, R. O. (1995): Chemical mass transfer in magmatic processes. IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **119**, 197–212.
- Goff, F., Love, S. P., Warren, R. G., Counce, D., Obenholzner, J., Siebe, C. and Schmidt, S. C. (2001): Passive infrared remote sensing evidence for large, intermittent CO₂ emissions at Popocatepetl volcano, Mexico: *Chemical Geology*, **177**, 133–156.
- Gonnermann, H. M. and Manga, M. (2003): Explosive volcanism may not be an inevitable consequence of magma fragmentation. *Nature*, **426**, 432–435.
- Gonnermann, H. M. and Manga, M. (2005): Flow banding in obsidian: A record of evolving textural heterogeneity during magma deformation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **236**, 135–147.
- Hildreth, W. (1981): Gradients in silicic magma chambers: Implications for lithospheric magmatism. *J. Geophys. Res.*, **86**, 10153–10192.
- Hilton, D. R., Fischer, T. P. and Marty, B. (2002): Noble gases and volatile recycling at subduction zone. In Noble gases in geochemistry and cosmochemistry (Porcelli, D., Ballentine, C. J. and Wieler R. Eds.). *Rev. Mineral. Geochem.*, **47**, 319–370.
- Iacono Marziano, G., Gaillard, F. and Pichavant, M. (2007): Limestone assimilation and the origin of CO₂ emissions at the Alban Hills (Central Italy): Constraints from experimental petrology. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **166**, 91–105.
- Iacono Marziano, G., Gaillard, F. and Pichavant, M. (2008): Limestone assimilation by basaltic magmas: an experimental re-assessment and application to Italian volcanoes. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **155**, 719–738.
- Iacono Marziano, G., Gaillard, F., Scaillet, B., Pichavant, M. and Chiodini, G. (2009): Role of non-mantle CO₂ in the dynamics of volcano degassing: The Mount Vesuvius example. *Geology*, **37**, 319–322.
- Johnson, E. R., Wallace, P. J., Cashman, K. V. and Granados, H. D. (2010): Degassing of volatiles (H₂O, CO₂, S, Cl) during ascent, crystallization, and eruption at mafic monogenetic volcanoes in central Mexico. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *in press*.
- Johnson, E. R., Wallace, P. J., Cashman, K. V., Granados, H. D. and Kent, A. J. R. (2008): Magmatic volatile contents and degassing-induced crystallization at Volcán Jorullo, Mexico: Implications for melt evolution and the plumbing system of monogenetic volcanoes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **269**, 478–487.
- Kazahaya, K., Shinohara, H. and Saito, G. (1994): Excessive degassing of Izu-Oshima volcano: magma convection in a conduit. *Bull. Volcanol.*, **56**, 207–216.
- Kerrick, D. M. and Jacobs, G. K. (1981): A modified Redlich-Kwong equation for H₂O, CO₂, and H₂O–CO₂ mixtures at elevated pressure and temperatures. *Amer. J. Sci.*, **281**, 735–767.
- Liu, Y., Zhang Y., and Behrens, H. (2005): Solubility of H₂O in rhyolitic melts at low pressures and a new empirical model for mixed H₂O–CO₂ solubility in rhyolitic melts. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **143**, 219–235.
- Marianelli, P., Sbrana, A., Métrich, N. and Cecchetti, A. (2005): The deep feeding system of Vesuvius involved in recent violent strombolian eruptions. *Geophys. Res. Lett.*, **32**, doi: 10.1029/2004GL021667.
- Métrich, N., Allard, P., Spilliaert, N., Andronico, D. and Burton, M. (2004): 2001 flank eruption of the alkali- and volatile-rich primitive basalt responsible for Mount Etna's evolution in the last three decades. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **228**, 1–17.
- Métrich, N., Bertagnini, A. and Di Muro, A. (2010): Conditions of magma storage, degassing and ascent at Stromboli: New insights into the volcano plumbing system with inferences on the eruptive dynamics. *J. Petrol.*, **51**, 603–626.
- Métrich, N. and Wallace, P. (2008): Volatile abundances in basaltic magmas and their degassing paths tracked by melt inclusions. In: Putirka, K. and Tepley, F. (eds), Minerals, inclusions and volcanic processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **69**, 363–402.
- Michaud, V. (1995): Crustal xenoliths in recent hawaiites from Mount Etna, Italy: evidence for alkali exchanges during mag-

- ma-wall rock interaction. *Chem. Geol.*, **122**, 21–42.
- Moore, G. (2008): Interpreting H₂O and CO₂ contents in melt inclusions: Constraints from solubility experiments and modeling. *Rev. Mineral. Geochem.*, **69**, 333–361.
- Newman, S., Epstein, S. and Stolper, E. (1988): Water, carbon dioxide, and hydrogen isotopes in glasses from the ca. 1340 A.D. eruption of the Mono Craters, California: constraints on degassing phenomena and initial volatile content. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **35**, 75–96.
- Newman, S. and Lowenstern, J. B. (2002): VOLATILECALC: a silicate melt–H₂O–CO₂ solution model written in Visual Basic for excel. *Comput. Geosci.*, **28**, 597–604.
- Newton, R. C. (1992): Charnockitic alteration: evidence for CO₂ infiltration in granulite facies metamorphism. *J. Metamorphic Geol.*, **10**, 383–400.
- Roberge, J., Delgado-Granados, H. and Wallace, P.J. (2009): Mafic magma recharge supplies high CO₂ and SO₂ gas fluxes from Popocatepetl volcano, Mexico. *Geology*, **37**, 107–110.
- Rust, A. C., Cashman, K.V. and Wallace, P. J. (2004): Magma degassing buffered by vapor flow through brecciated conduit margins. *Geology*, **32**, 349–352.
- Scaillet, B. and Pichavant, M. (2005): A model of sulphur solubility for hydrous mafic melts: Application to the determination of magmatic fluid compositions of Italian volcanoes. *Annal. Geophys.*, **48**, 671–698.
- Spilliaert, N., Allard, P., Métrich, N. and Sobolev, A. V. (2006). Melt inclusion record of the conditions of ascent, degassing, and extrusion of volatile-rich alkali basalt during the powerful 2002 flank eruption of Mount Etna (Italy). *J. Geophys. Res.*, **111**, B04203, doi: 10.1029/2005JB003934.
- Takeuchi, S., Tomiya, A. and Shinohara, H. (2009): Degassing conditions for permeable silicic magmas: Implications from decompression experiments with constant rates. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **283**, 101–110.
- Taylor, B. E. (1986): Magmatic volatiles: Isotopic variation of C, H, and S. In Stable isotope in high temperature geological processes (Valley, J. W., Taylor, H. P., and O’Neil, J. R. Eds.). *Rev. Mineral.*, **16**, 185–225.
- Vigouroux, N., Wallace, P. J. and Kent, A. J. R. (2008): Volatiles in high-K magmas from the western trans-Mexican volcanic belt: Evidence for fluid fluxing and extreme enrichment of the mantle wedge by subduction processes. *J. Petrol.* **19**, 1589–1618.
- Villemant, B. and Boudon, G. (1999): H₂O and halogen (F, Cl, Br) behaviour during shallow magma degassing processes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **168**, 271–286.
- Yoshimura, S. and Nakamura, M. (2010): Chemically driven growth and resorption of bubbles in a multivolatile magmatic system. *Chem. Geol.*, **276**, 18–28.
- Wallace, P. J. and Gerlach, T. M. (1995): Magmatic vapor source for sulphur dioxide released during volcanic eruptions: evidence from Mount Pinatubo. *Science*, **265**, 497–499.
- Witham, F. (2011): Conduit convection, magma mixing, and melt inclusion trends at persistently degassing volcanoes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **301**, 345–352.