

キンバライトの高温高圧実験： 上部マントルにおける流体の化学組成について

山下浩之¹⁾・大谷栄治²⁾

1) 神奈川県立博物館・2) 東北大学・理学部

High-pressure and high-temperature experiments of Group II kimberlite at 7GPa : Compositions of volatile-rich melts in the upper mantle

Hiroyuki YAMASHITA¹⁾ & Eiji OHTANI²⁾

1) Kanagawa Prefectural Museum, Naka-ku, Yokohama, Kanagawa 231, Japan

2) Tohoku University, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980, Japan

Abstract. The compositions of melts formed by partial melting of Group II aphanitic kimberlite from The Makganyene mine, South Africa were determined by electron probe micro analyzer (EPMA) and particle induced X-ray emission (PIXE). The experiments were carried out at 7GPa and 900-1450°C by multianvil apparatus. Partial melts were accumulated in the space of diamond powder. The partial melts were characterized by high concentration of H₂O, CO₂ and relatively low SiO₂ and MgO contents and high TiO₂ and LIL elements content compared to the starting material. Highly incompatible elements such as K and Rb tend to concentrate in partial melt. Although Ba has as the same ionic radius as K and Rb, it shows compatible element character. The partial melt compositions are broadly similar to the composition of the fluid inclusion in diamond. The present experiments suggest that the melts characterized by high H₂O, CO₂, K₂O, TiO₂ and LIL content exist in aenosphere and they have close relation to the diamond genesis and the mantle metasomatism.

Key words : kimberlite, mantle fluid, diamond, partial melt, diamond inclusion

はじめに

近年の高圧実験装置の進歩は、マントル鉱物の安定性や結晶構造・密度などの判明を可能にした。特に、マントルを主に構成すると考えられている珪酸塩鉱物については、結晶構造・密度・相転移圧力など詳細な研究がなされている。マントル内における、H₂OやCO₂などの揮発性成分について、MgO-SiO₂-H₂O系やMgO-SiO₂-CO₂系など、2~4成分系で高圧実験がなされており、含水鉱物あるいは炭酸塩鉱物として上部マントルと下部マントル境界付近の圧力まで安定であることがわかっている（例えば Katsura & Ito, 1990 ; Liu, 1986,1987 ; Kanzaki, 1991 ; Arima & Presnall, 1995 など）。地殻やマントルを構成する、玄武岩類やペリドタイトなどについても高圧実験が多数なされているが、これら天然の岩石に揮発性成分を加えた Wet な状

態での高圧実験は少ない。それは、出発物質として揮発性成分の正確なコントロールや実験生成物中の揮発性成分の分析などの問題を抱えているためである。マントル及び地殻内における流体は、マグマの成因に大きな影響を及ぼすほか、元素移動にも大きな影響を及ぼす。Tatsumi et al. (1986) は、スラブ物質組成に数種の微量元素（特に LIL 元素）を加え、1~4 GPa の圧力下で生成した流体中への微量元素の移動から、島弧火成活動との関係について論じている。また、Ryabchikov & Boettcher (1980) はフロゴパイト + (カンラン石) 組成を出発物質に用いて、圧力 1~3 GPa、温度 1050~1100°C の範囲で、フロゴパイトの分解によって生じる流体 (H₂O) への K₂O の溶解度について論じている。

マントル内部に相当する圧力での実験岩石学的研究はあ

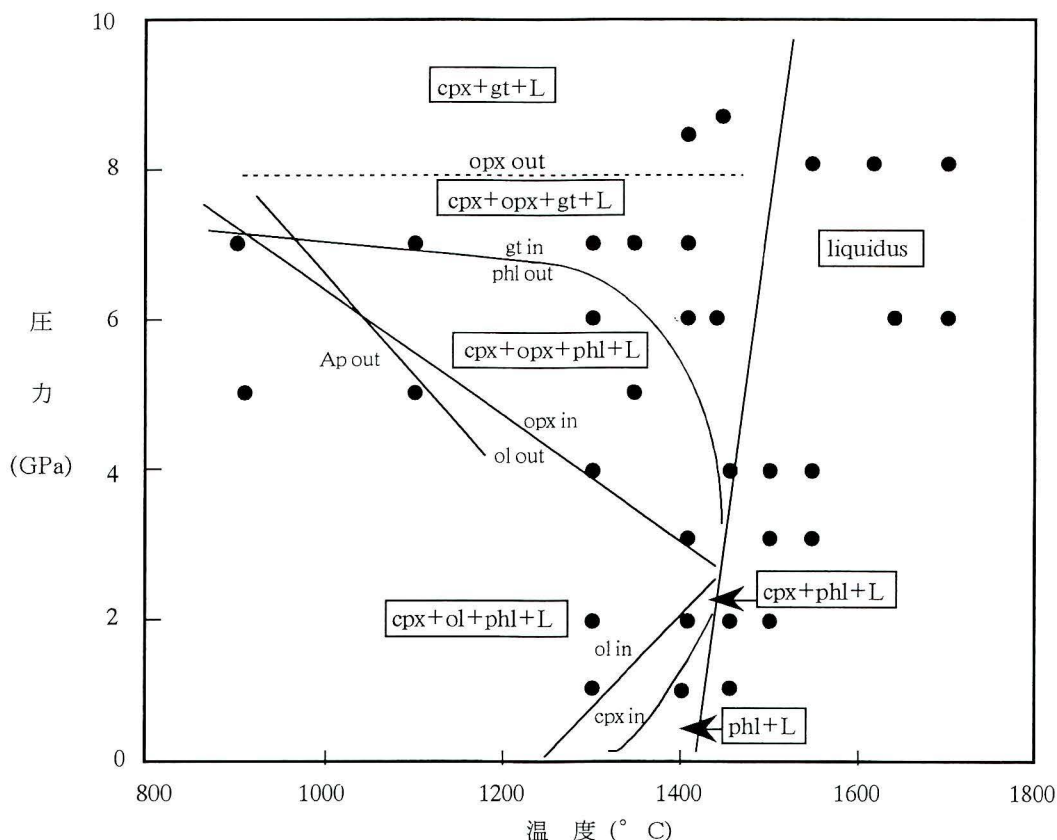


図1. Group II 無斑晶キンバライトのP-T図.

cpx: 単斜輝石; opx: 斜方輝石; gt: ガーネット; ol: カンラン石; phl: フロゴバイト; ap: アパタイト; L: 液. 点線は推定.

3GPa以下の圧力域の実験は、ピストンシリンダー-高圧発生装置(横浜国立大学教育学部地学教室)を使用した。

まちなされておらず、この圧力域での流体の研究についてはダイヤモンドの包有物やマントルゼノリスの研究によるものが多い。ダイヤモンドの包有物中の流体については、Navon et al. (1988) によって、 K_2O 、 CO_2 に非常に富み、 SiO_2 、 MgO に乏しい流体について報告している。また、マントルメタソマティズムについては、マントルゼノリスの岩石学的研究により成果が多数あげられており、Menzies et al. (1987) に、Ti と Fe に富む Fe - Ti rich type と、K, Rb, LREE に富む K rich type とに分類されている。いずれのタイプのメタソマティズムもフルイドあるいはメルトが密接に関連している。このように、マントル内部に揮発成分に富む流体が存在することは明確である。

一方、マントル起源の火山岩であるキンバライトは、 H_2O 、 CO_2 などの揮発性成分や、 K_2O , LIL, LREE を多量に含む。山下 (MS) は、Group II 無斑晶および斑晶キンバライトを出発物質に用いて 8GPa までの高圧実験を行った。8GPa では、無斑晶キンバライトでは $cpx+gt+L$ の鉱物組み合わせで表され、斑晶キンバライトでは $ol+cpx+opx+gt+L$ の鉱物組み合わせで表された。また、Ringwood et al. (1992) は Group I キンバライトを出発物質に用いて 16GPa までの高圧実験を行っているが、結果は

$ol+Cl$ (clinoenstatite) + $gt+pv+$ (cpx) + (Carbonate phase) + L の鉱物組み合わせで表された。Edgar & Charbonneau, 1993 でも無斑晶キンバライトを出発物質に用いて 10GPa までの高圧実験を行っており、10GPa で $ol+gt+L$ という結果を得ている。いずれの結果も高圧下では、 H_2O 、 CO_2 、 K_2O に安定な鉱物は存在せず、キンバライトのメルトにはこれらの元素が非常に濃集することが予想されるが、メルトあるいはフルイドの組成は明らかになっていない。本研究では Group II 無斑晶キンバライトを出発物質に用いて高温高圧実験を行い、ダイヤモンド粉末法を用いて部分融解によって生じたメルトを集積し、組成決定することを目的とする。

出発物質

出発物質は南アフリカ・マクガニク山に産出する、Group II 無斑晶キンバライトを使用した。実験に使用したキンバライトの化学組成を表 1 に示す。キンバライトマグマは化学的特徴として、 SiO_2 に乏しく、 MgO 、 K_2O 、 H_2O 、 CO_2 、LIL 元素・LREE に富むことがあげられる。特に Rb, K, Ba などの LIL 元素は、primitive mantle と比較して 200~500 倍も濃集している。今回の実験は、微量元素の

表1. 出発物質の化学組成

Sample No.	173/24/K19/57
Major element (wt%)	
SiO ₂	40.90
TiO ₂	1.00
Al ₂ O ₃	5.28
FeO	8.43
MnO	0.24
MgO	18.44
CaO	9.37
Na ₂ O	1.22
K ₂ O	5.92
P ₂ O ₅	1.09
CO ₂	6.70
H ₂ O	1.94
Total	100.48
XCO ₂	
	0.59
Trace element (ppm)	
Nb	99
Zr	288
Y	35
Sr	1302
Rb	256
Th	25
Pb	39
Ga	11
Zn	94
Cu	38
Ni	638
Cr	1438
V	185
Ba	3763

メルト中への挙動を見ることが主たる目的であるが、LIL元素が濃集するキンバライトのメルトはこれらの元素が濃集することが予想され、出発物質として最適であると思われる。実際のキンバライトマグマは、噴出の際にガスとしてかなりのH₂O、CO₂が抜け出ていると考えられている。しかし、今回の実験ではこれらのH₂O、CO₂については考慮していない。図1は山下ほか(1994)による、出発物質のP-T図である。Group II 無斑晶キンバライトは、1300℃において圧力の上昇に伴い $\text{phl} + \text{L} \rightarrow \text{cpx} + \text{phl} + \text{L} \rightarrow \text{cpx} + \text{ol} + \text{phl} + \text{L} \rightarrow \text{cpx} + \text{opx} + \text{phl} + \text{L} \rightarrow \text{cpx} + \text{opx} + \text{gt} + \text{L} \rightarrow \text{cpx} + \text{gt} + \text{L}$ と変化し、8GPa以上ではエクロジャイトの鉱物組み合わせと平衡に存在する。6~7GPa付近で $\text{phl} + \text{cpx} = \text{gt} + \text{L}$ の反応でフログバイトが分解しガーネットが安定になる。

この反応は、非常に圧力依存性が高く、このことはSudo & Tatsumi (1990)の結果ともほぼ一致している。また、この圧力は、Mckenzie (1989)によるリソスフェアとアセノスフェアの境界の圧力と一致する。そして、これより高圧域では1300℃以上でK₂O、H₂Oを含む安定な鉱物相は存在しない。なお、Sudo & Tatsumi (1990)ではフログバイトと単斜輝石の反応により、9.3GPa以上の圧力で角閃石が生成することが報告されているが、今回の8GPaまでの実験では角閃石は確認されなかった。

実験方法

実験は、東北大学理学部MA-8型高圧発生装置を使用した。今回の実験圧力は7GPaなので、一辺が2.6cmのタングステンカーバイト製のアンビルを用い、TEL (Truncation Edge Length) = 12mmを使用した。Bi I - II (2.5GPa) およびBi III - V (7.75GPa) を用いた圧力測定では、それぞれ130tonと590tonで相転移が見られたことから、今回の実験圧力の7GPaは515tonに相当するものとして実験を行った。実験に使用したセルの断面図を図2に示す。圧力媒体は一辺が18mmのピロフィライトを使用した。その内側に、断熱材としてZrO₂のスリーブを用いた。ヒーターにはグラファイトを用い、中央部に肉厚をつけることによって、温度勾配を10℃/mmにおさえた。熱電対はPt-Pt13Rh、電極にはTaを使用した。カプセルにはPt、Pt+graphite、Auの3種類を用いた。Ptカプセルでは、メルト中のFeを吸ってしまうため、後半の実験からPtカプセルの内側にグラファイトカプセルを用いた、ダブルカプセルを使用することによって、PtによるFeの吸収を抑えた。AuカプセルではFeの吸収はほとんど認められなかった。メルトの集積実験には、Hirose & Kushiro (1993)を参考にダイヤモンド粉末を用いて行った。ダイヤモンド粉末は、約3ミクロンのものを使用した。カプセル内のダイヤモンド粉末の量比は、メルトの組成に影響を与えることが、Hirose & Kushiro (1993)の報告の中で指摘されているが、今回の実験ではカプセル内に3~5割ほどダイヤモンド粉末を封入した。ダイヤモンド粉末の量による圧力効果がおよぼすメルトの組成への影響については、今後検討しなければならない課題である。

分析方法

実験生成物の分析には、横浜国立大学教育学部地学教室のEPMA (JEOL-JSM5300)、および東北大学サイクロトロンラジオアイソトープセンターのPIXE (Particle Induced X-ray Emission)を使用した。実験生成物は、カプセルごと樹脂 (Technovit 4004) で固めポリッシュを行った。ポリッシュの際、水を使用するとメルトが溶脱してしまうので、エタノールを使用した。

EPMAでは、メルトと共存する鉱物 (単斜輝石、斜方輝石、ガーネット) およびメルトについて化学分析を行った。測定条件は、加速電圧15kV・資料電流 1.54×10^{-10} である。メルトは、ダイヤモンド粉末の粒間に存在し、その面積は数ミクロンと非常に小さいためメルトのみ分析を行うことは不可能である。そのため、ダイヤモンド粉末ごとメルトを分析し、後に100%に規格化した。Rb、Srについては含有量が非常に微量なため、EPMAでは検出が不可能なのでPIXEによる分析を試みた。PIXEは、サイクロトロン加速器からの陽子をサンプルに当て、発生する特性X線スペクトルを検出するというものである。メリットとしては、ppm オーダーでMg以降の元素をほとんど分析することが

TEL=12mm Cell Assembly

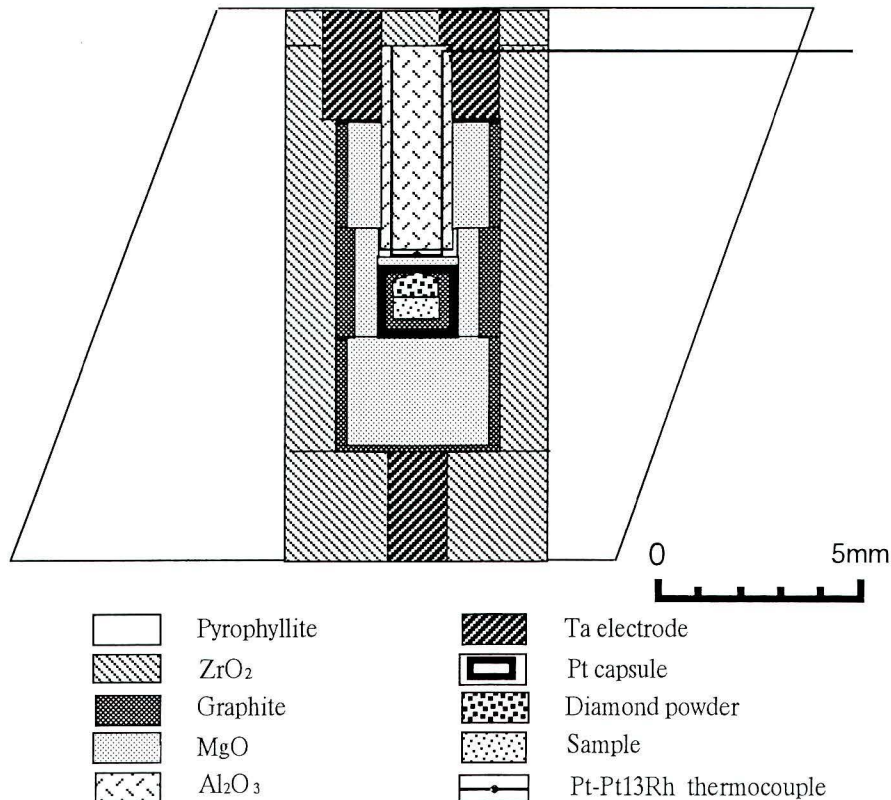


図2. MA-8型高圧発生装置による実験で使用したセルの断面図.

可能である。PIXEでは、EPMAで測定不可能なメルト中の元素について、カプセル内よりメルトを集積したダイヤモンド粉末を取り除き、ダイヤモンド粉末ごと分析を行った。いずれの機器による分析もダイヤモンド粉末ごとメルトの分析を行っているの、厳密に定量分析をしたとは言いがたい。

実験結果

実験は、圧力7GPa、温度900~1450℃の範囲で9点行った。実験結果を表2に示す。

すべての条件下でH₂O、CO₂、K₂Oを含む安定な鉱物は見られなかった。また、1100℃以上ではほとんどがcpx+opx+gt+Lの鉱物組み合わせであった。1100℃の実験は、270分と1440分の2回を行い、実験時間の違いによるメルトの組成変化を調べた。結果は、組成の差は見られず、270分でも平衡に達しているものと考えられる。

一部の実験生成物については、EPMAとPIXEの両方の分析装置を用いて分析を行ったが、ダイヤモンド粉末の容積が少ないものに関しては同じ条件で2度実験を行いそれぞれの装置で分析を行った。

EPMAによる化学組成分析結果ならびに、ダイヤモンド粉末に集積されたメルトのBSI (Back Scatterd Image Photograph) をそれぞれ表3、図3、図4に示す。図3は

ダイヤモンド粉末とキンバライトソリダスの境界部付近である。ダイヤモンド粉末の粒間に白く明るく見えるのがメルトである。キンバライトソリダス中の暗く大きな結晶は斜方輝石、白く明るい細かな結晶はガーネットである。図4は図3のダイヤモンド粉末の部分拡大したものである。黒い部分がダイヤモンド粉末で、その粒間に白く明るいメルトが集積されているのが良く分かる。いずれも1400℃の実験生成物で、部分融解度が大きいためメルトが目立つのが特徴である。EPMAによる化学分析では、ダイヤモンド粉末とメルトを含む一定のエリア(120 μm × 90 μm)を面分析し平均値を求めた(表3)。この方法では、絶対値は得られないため、CO₂、H₂O、Cを除いた元素で100%に規格化している。メルトは、SiO₂、MgOに乏しく、K₂O、TiO₂に非常に富むことが判明した。EPMAによる分析では、Sr・Rbなどの元素は分析することはできなかった。また、PtカプセルとPt+graphiteのダブルカプセルの実験では、Feの含有量に大きな差が見られた。

表中のH₂O、CO₂は、実際に測定することは不可能である。そこで、1100~1400℃の範囲ではP₂O₅がすべてメルトに分配されるものとして、melt fraction:Fを求め、推定を行った。

$$L/S=1/(F+D \cdot F \cdot D)$$

表2. 実験結果

Run No.	Press (GPa)	Temp (°C)	Time (min)	Mineral Assembly	Capsule
Apdia-6	7.0	1450	35	cpx+opx+gt+L	Pt
Apdia-2	7.0	1400	30	cpx+opx+gt+L	Pt
Apdia-4	7.0	1400	20	cpx+opx+gt+L	Pt
Apdia-7	7.0	1350	60	cpx+opx? +gt+L	Pt+graphite
Apdia-1	7.0	1300	60	cpx+opx+gt+L	Pt
Apdia-8	7.0	1100	270	cpx+opx+gt+L	Pt+graphite
Apdia-9	7.0	1100	1440	cpx+opx+gt+L	Pt+graphite
Apdia-13	7.0	900	200	ol+gt+ap+pv+L	Au

cpx = 単斜輝石, opx = 斜方輝石, gt = ガーネット, ol = カンラン石, ap = アパタイト, pv = ペロブスカイト, L = 液

表3. ダイヤモンド粉末により集積されたメルトの化学組成 (100%に規格化)

Run No.	Apdia-13*	Apdia-9*	Apdia-1	Apdia-7*	Apdia-2
Temp (°C)	900	1100	1300	1350	1400
SiO ₂	3.34	9.08	28.79	36.17	28.88
TiO ₂	0.17	2.24	2.21	1.22	1.96
Al ₂ O ₃	1.05	0.89	2.74	4.88	2.85
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11
FeO	4.57	4.44	2.39	6.72	2.03
MnO	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	7.77	10.93	14.69	13.31	13.34
CaO	9.88	7.05	8.70	6.89	8.74
Na ₂ O	3.16	1.94	0.71	1.26	0.98
K ₂ O	28.09	29.16	11.15	9.34	10.17
P ₂ O ₅	0.40	3.79	3.11	2.26	3.35
BaO	0.40	0.40	0.82	---	1.03
H ₂ O	9.21	6.75	5.54	4.03	5.97
CO ₂	31.79	23.33	19.14	13.92	20.60
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

CO₂ and H₂O calculated by K₂O or P₂O₅

* Pt and Graphite double capsule

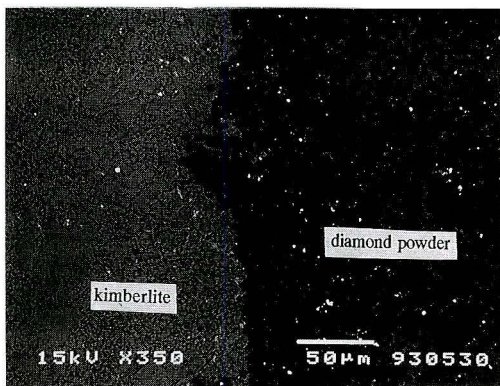


図3. 実験生成物のBSI写真(全体).

左側はキンバライトソリダス。右側がダイヤモンド粉末。ダイヤモンド粉末中の白く明るい部分が部分融解によって生じたメルト。

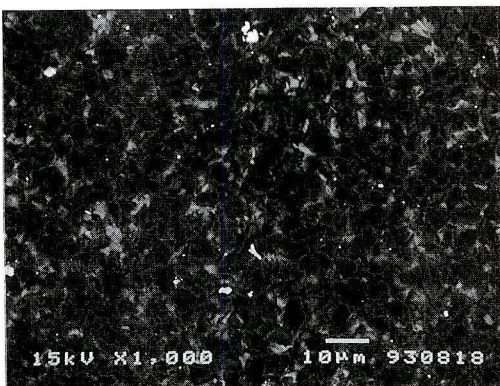


図4. 実験生成物のBSI写真(拡大).

図3のダイヤモンド粉末の部分を拡大したもの。白い部分がメルト。黒い部分がダイヤモンド。

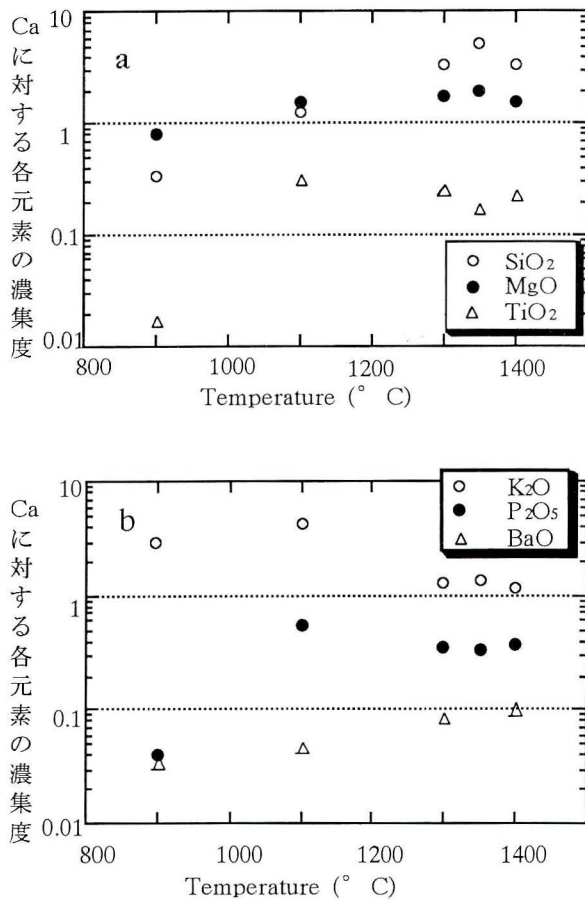


図5. a: メルト中の SiO_2 , TiO_2 , MgO の濃集と温度との関係。
b: メルト中の K_2O , P_2O_5 , BaO の濃集と温度との関係。
分析は EPMA で行った。ダイヤモンド粉末ごと分析を行っているため、絶対濃度は分からないため Ca で一度規格化してから対比を行った。

L: メルト中の元素含有量 S: 出発物質中の元素含有量
F: melt fraction D: 分配係数

また、900°Cの実験に関してはアバタイトが安定であるために P_2O_5 では計算できないので、 K_2O で代用して計算を行った。

図5-a, 5-bは、温度に対する各元素のメルト中への含有量を比較したものである。各々の元素は、温度変化が最も少ないCaで一度規格化しており、相対比で示されている。 SiO_2 は温度とともに含有量が増えているため、ほぼ部分融解度と比例していると思われる。 MgO にも似たような傾向が見られた。 TiO_2 と P_2O_5 に関しては900°Cの実験を除いて低温のものほどメルトに濃集する傾向が見られた。900°Cに関してはペロプスカイトが晶出するために著しく含有量が減少したと思われる。 K_2O も TiO_2 と同様に部分融解度が小さいものほどメルトに濃集する傾向が見られた。しかし、Kと似たイオン半径を持つBaは、部分融解度が大きいほどメルトに濃集する傾向が見られた。Baはマン틀メタソマティズムをうけたフロゴパイトに多量に含まれる

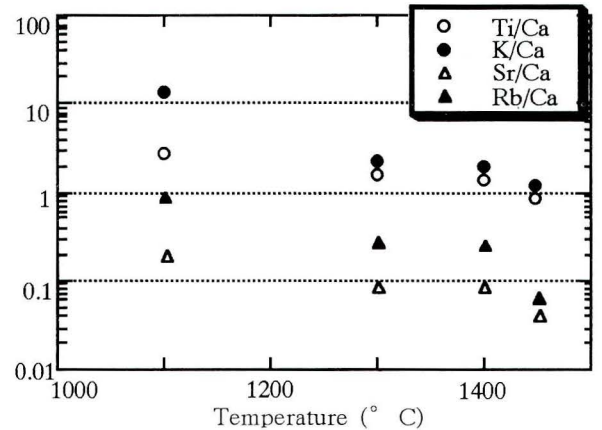


図6. メルト中のTi, K, Sr, Rbの濃集と温度との関係。

分析はPIXEで行った。ダイヤモンド粉末ごと分析を行っているため、絶対濃度は分からないためCaで一度規格化してから対比を行った。

ことが報告されており (Arima, 1988), Baのメルトへの濃集は、フロゴパイトの分解が大きく関与していると考えられる。

PIXEによる分析結果も一度Caで規格化してから、温度との相関を検討した(図6)。PIXEによる分析も、ダイヤモンド粉末と一緒にメルトの分析を行っているため相対値をとらざるを得ない。 TiO_2 , K_2O についてはともに部分融解度が小さいほどメルトに濃集するEPMAでも見られた傾向が見られた。PIXEによる分析で注目すべきはRbとSrであるが、ともに部分融解度が小さいものほどメルトに濃集する傾向が見られた。

考察

1. ダイヤモンドに包有される流体との比較

Navon et al. (1988) はダイヤモンドに包有される、 H_2O , CO_2 , K_2O に富み SiO_2 に乏しい流体について報告を行っている。ダイヤモンドは非常に安定な鉱物なので、マン틀中で物質を一度取り込んでしまえば、その物質はまわりの物質と反応することなく、その後安定に存在する。図7はダイヤモンド包有物の流体と実験結果のメルトを、Alと出発物質で規格化したものである。今回の実験結果のメルトは、Navon et al. (1988) のものと非常によく似ている。特に、1300°Cのメルトは最も似ており、 MgO と P_2O_5 を除く他の元素が、流体の組成範囲の中に入っている。7GPa, 1300°CはKaaapvaal cratonの地温 (Boyd & Gurney, 1986) とほぼ一致しており、マン틀中に H_2O , CO_2 , K_2O に富むメルトが存在する可能性は高い。また、この条件はダイヤモンドの安定領域にあたる。ダイヤモンド包有物の流体は、ダイヤモンドと平衡に存在し、かつダイヤモンドは成長したのであるから、流体とダイヤモンドの成因とは密接な関係がある可能性がある。Arima et al. (1992) は、リキダス域でのキンバライトメルトからのダイヤモンドの結晶化と

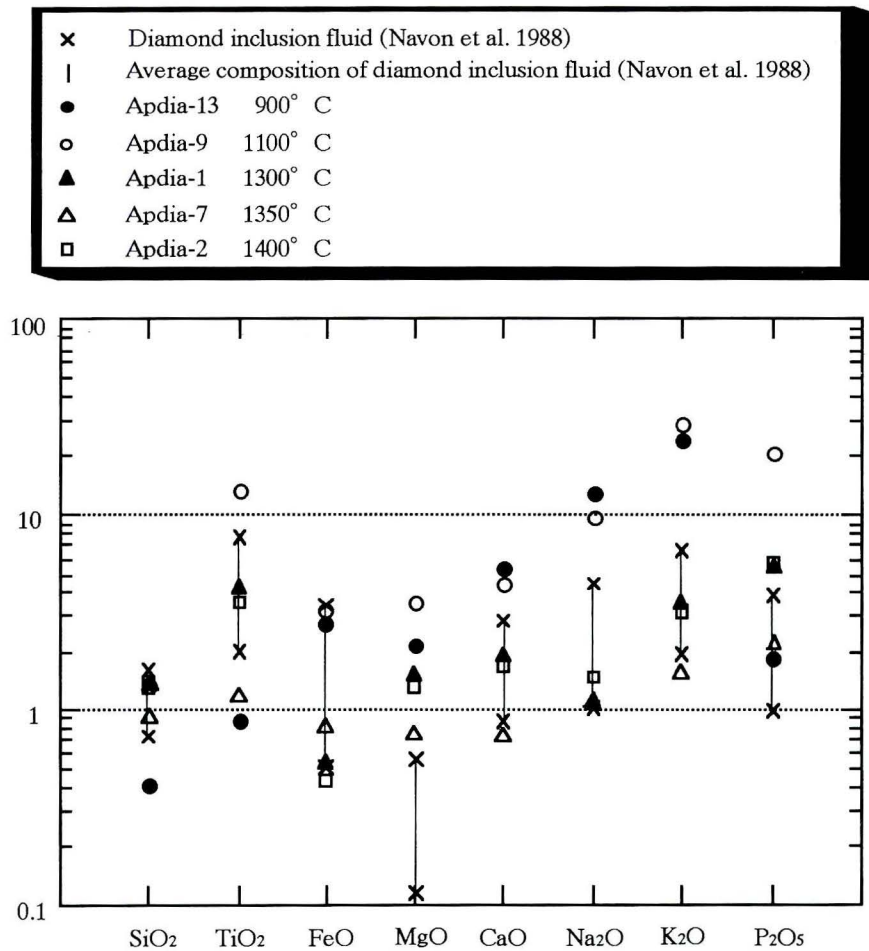


図7. メルトとダイヤモンド包有物の流体の関係。

メルトとダイヤモンド包有物の流体を、Alと出発物質のGroup II無斑晶キンバライトで規格化した。メルトはEPMAによる分析値を使用した。

成長を報告している。今回は、一部の実験でカプセルの中に約200ミクロンほどのダイヤモンドを入れ、SEMで表面観察を行ったが変化は見られなかった。

なお、Scherauder & Navon (1994) は、ダイヤモンドに包有されるメルトを定量的に分析しCO₂に富むメルトはCaO, FeO, MgO, P₂O₅に富み、H₂Oに富むメルトはSiO₂, Al₂O₃, K₂Oに富む傾向を見いだしたが、今回の実験により生成したメルトはどちらの傾向も示さない。

2. アセノスフェアにおけるK₂OとH₂Oについて

マントル深部、特にアセノスフェアにおいてH₂Oの挙動については近年多数の高圧実験がなされており、特にMgO-SiO₂-H₂Oの実験では、マントル中に存在する可能性のあるいくつかの含水鉱物が発見されており、現在なお精力的な研究が続けられている。K₂Oが存在する場合、地殻付近の低圧域ではK₂OとH₂Oは、角閃石や雲母類中に安定に存在する。リソスフェア、すなわち6GPa付近まではK₂OとH₂Oはフロゴパイト中に安定に存在する。山下ほか(1994)では、この圧力を越えると $\text{phl} + \text{cpx} = \text{gt} + \text{L}$ の反応で

K₂OとH₂Oに安定な鉱物は存在しない。また、Sudo & Tatsumi (1990) では、この圧力から11~12GPaにかけて $\text{phl} + \text{cpx} = \text{amp} (\text{K-amp}) + \text{gt} + \text{fo} + \text{Fluid}$ の反応が起こることを指摘している。この場合のfluidはK₂O+H₂Oであり、いずれの実験結果もK₂OとH₂Oを含む流体が生じる。一方、Boettcher (1980) は、3GPa・1100°Cにおけるフロゴパイトと平衡に存在する水を含む流体が、25wt%ものK₂Oを溶解することを実験的に示した。

今回の実験では残念ながら、6GPa以上の高圧下におけるK₂Oの、H₂Oを含む流体への溶解度を求めることはできなかったが、溶解度は非常に高いことが予想される。また、Kと似たイオン半径を持つRbや他のLIL元素に関しても、今回の実験からメルト中に濃集することがわかった。

CO₂に関しては、マグネサイト(MgCO₃)として上部マントルと下部マントルの境界付近まで安定に存在することが実験的に示されている(Katsura & Ito, 1990)。キンバライト中の炭酸塩鉱物については、6GPa付近までの圧力域では安定に存在するが、それ以上の圧力下での実験はなされていない。しかし、炭酸塩鉱物の場合はフロゴパイトとは逆

に温度依存性が高く、圧力よりも温度との関係が重要になる。すなわち、ソリダスを越えると CO₂ はメルト中に非常に富む可能性がある (Eggler, 1989)。6GPa以下の圧力で、フロゴパイトが安定な領域の場合、流体あるいはメルトは、H₂OよりもCO₂に富むと考えられる。フロゴパイトが安定な領域でのメルトの組成決定、LIL 元素の分配については現在検討中である。

現段階では、天然のマントルメタソマティズムを受けたゼノリスとの比較は困難である。ただし、Menzies et al. (1987) によるマントル交代作用の分類では、Fe, Tiに富む Fe - Ti rich type よりも、K, Rb, LREEに富む K-rich type に似ている。しかし、実際の天然に産出するゼノリスに見られるマントルメタソマティズムとさらに詳しく比較するには、実験生成物のメルトの微量元素・希土類元素の分析値が不可欠である。マントルメタソマティズムを考えるにあたっての重要な微量元素・希土類元素の分析は今後の課題である。

本稿の執筆にあたり、横浜国立大学教育学部地学教室の有馬真教授、東北大学理学部地球物質科学科の大沼晃助教授・加藤工博士には終始一貫してご指導いただいた。東北大学理学部地球物質科学科地球惑星物性学講座の大学院生の方々には実験にあたり御世話になった。ここに記して御礼申し上げる。なお、本研究の調査費の一部は、文部省科学研究費一般C萌芽の研究課題番号06804030、および神奈川県立博物館総合研究の調査研究費「地球熱史」による。

Arima, M., 1988. Barium-rich phlogopite in a mantle derived xenolith of the Upper Canada Mine kimberlite, Ontario, Canada: Implications for Ba-reservoir in the upper mantle. *Jour. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 83: 217-231.

Arima, M., M. Akaishi, S. Yamaoka & H. Kanda, 1992. Diamond synthesis in the graphite kimberlitic melt system. 29th. IGC. Abstract, 3: 686, Kyoto.

Arima, M. & D. C. Presnall, 1995. Melting relationships in the join diopside-magnesite at 7GPa. *Japan Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Abstract*, 36: Sendai.

Boyd, F. R. & J. J. Gurney, 1986. Diamonds and the African Lithosphere. *Science*, 232: 472 - 477.

Edgar, A. D., M. Arima, D. K. Baldwin, D. R. Bell, S. R. Shee, W. Skinner & W. C. Walker, 1988. High-pressure-high temperature melting experiments on a SiO₂-poor aphanitic kimberlite from the Wesselton mine, Kimberly, South Africa. *Amer. Mineral.*, 73: 524-533.

Eggler, D. H., 1989. Kimberlites: how do they form?. *Kimberlite and*

related rocks, 1: 489-504.

Hirose, K. & I. Kushiro, 1993. Partial melting of dry peridotite at high pressures: Determination of compositions of melts segregated from peridotite using aggregates of diamond. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 114: 477-489.

Kanzaki, M., 1991. Stability of hydrous magnesium silicates in the mantle transition zone. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 66: 307-312.

Katsura, T. & E. Ito, 1990. Melting and subsolidus phase relations in the MgSiO₃-MgCO₃ system at high pressures: implications to evolution of the Earth's atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 99: 110-117.

Liu, L., 1986. Phase transformations in serpentine at the high pressures and temperatures and implications for subducting lithosphere. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 42: 255-262.

Liu, L., 1987. Effects of H₂O on the phase behaviour of the forsterite-enstatite system at high pressure and temperatures and implications for the Earth. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 49: 142-167.

Mckenzie, D., 1989. Some remarks on the movement of small melt fractions in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 95: 53-72.

Menzies, M., N. Rogers, A. Tindle & C. Hawkesworth, 1987. Metasomatic and enrichment processes in lithospheric peridotites, an effect of asthenosphere-lithosphere interaction. In Menzies, M. A. & C. J. Hawkesworth, eds., *Mantle metasomatism*, pp. 313-361. Academic Press, London.

Moore, R. O. & J. J. Gurney, 1985. Pyroxene solid solution in garnets included in diamond. *Nature*, 318: 553-555.

Navon, O., D. Hutcheon, G. R. Rossma & G. J. Wasserburg, 1988. Mantle derived fluids in diamond micro-inclusions. *Nature*, 335: 784-789.

Ringwood, A. E., S. E. Kesson, W. Hibberson & N. Ware, 1992. Origin of kimberlite and related magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 133: 521-238.

Ryabchikov, I. D. & A. L. Boettcher, 1980. Experimental evidence at high pressure for potassic metasomatism in the mantle of the earth. *Amer. Mineral.*, 65: 915-919.

Schrauder, M. & O. Navon, 1994. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 761-771.

Sudo, A. & Y. Tatsumi, 1990. Phlogopite and K-amphibole in the upper mantle: Implication for magma genesis in subduction zones. *Geophys. Res. Lett.*, 17: 29-32.

Tatsumi, Y. & N. Nakamura, 1986. Composition of aqueous fluid from serpentinite in the subducted lithosphere. *Geochemical Journal*, 20: 191-196.

Tatsumi, Y., D. L. Hamilton & R. W. Nesbitt, 1986. Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: Evidence from high-pressure experiments and natural rocks. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 29: 293-309.

山下浩之・大谷栄治・有馬真・大沼晃助, 1994. マントル内における火成活動に伴う流体の役割. 地球惑星科学関連学会 1994年合同大会講演要旨集, p251, 仙台.