マグマ粘性率の理論的背景 —— とくに自由体積と配置エントロピー の役割について ——

Theoretical background of viscosity of magmatic silicate melt —— Role of free volume and configurational entropy ——

谷口 宏充 (Hiromitsu TANIGUCHI)*

In the past several decades a significant number of research papers has been appeared on the international journals of earth sciences that has referred to the viscous behavior of magmatic silicate melts. It is, obviously, the reflection of importance of viscosity on the magmatic process such as magma generation and volcanic eruption and of importance for the understanding of early history of the Earth.

Contrary to the importance, the theoretical background of viscosity of a magmatic silicate melt has not been understood well.

This review paper is concerned with the introduction to some basic knowledges and two representative theories on the viscosity of magmatic silicate melts. The first part deals with the definition, methods of viscosity measurement and the effects of parameters that govern the viscous behavior. The second part deals with the free volume theory, which was the early theoretical background for the understanding of viscous behavior of a liquid. This theory emphasizes the importance of free space in a magmatic silicate melt. The third part deals with the configurational entropy theory, which is the theory in much fashion in magma science. The characters of this theory are the combination of thermodynamic data with the viscosity, and the emphasis of the number of configurational state attainable in a magmatic silicate melt. This theory succeeded in the quantitative interpretation of the change of viscosity with temperature and chemical composition.

Keywords: Viscosity, Magmatic silicate melt, Free volume, Configurational entropy, Glass transition temperature

1. はじめに

地球科学に関する諸問題を取り扱う場合、そこには火成岩組成を有する珪酸塩融体（以後、関連組成の珪酸塩融体をふくめマグマと略記する）についての様々な物性が関与しているのに気がつく。たとえば、地球型惑星の創世紀を考察するにはマグマオーシャン中におけるマントルや核の構成物質の浮沈を評価する必要があり、そのためにはマグマの密度や粘性率の知識が重要である。マグマの形成・分離や上昇過程を議論するには界面張力や密度の知識が、そして噴火プロセスには密度、界面張力や粘性率が理解するうえでの重要な鍵となっている。そのため、火山学や岩石学の分野では珪酸塩融体を対象として様々な物性値の測定

が試みられてきた。

物性のなかでも粘性率はその必要性にもとづき古くから注目され測定が進められてきた。とりわけ、神津俣祐や可児弘一らによる一連の研究 (Kozu and Kani, 1934, Kani, 1934) は世界的にみても先駆的である。地球科学においてマグマの粘性率に関連した諸問題を解決するため、まず、マグマの粘性率に及ぼす化学組成効果と温度効果とを理解しようと大気圧下での粘性測定が行われ (Murase, 1962, Friedman, Long and Smith, 1963, Shaw, 1969, Murase and McBirney, 1973), 現在では多数の論文が国際誌上に現われるようになった。一方、圧力効果については、2 kb までの水蒸気圧下における測定が Shaw (1963) によってなされ、Eyring の絶対反応速度論 (Glasstone, Laidler and Eyring,

(平成 12 年 3 月 21 日受付, 平成 12 年 4 月 15 日受理)

* 東北大学東北アジア研究センター, 〒980-8576 仙台市青葉区川内

* Center for Northeast Asian Studies, Tohoku University, Kawauchi Aoba-ku Sendai 980-8576, Japan
E-mail: taniguti@mail.cc.tohoku.ac.jp

1941) に基づく理論的考察が村瀬 (1966) によって行われている。しかし本格的には、Waff (1975) のマグマ中における Al イオンの配位数変化が及ぼす粘性率変化の仮説と、久城による一連の測定研究 (Kushiro, 1976, Kushiro, Yoder and Mysen, 1976) が、マグマ構造を含めその後の研究の進展にはずみをつけることになった。

これらの測定研究の積み重ねによって、現在ではマグマの粘性率と化学組成や温度との関係は定性的にはほぼ完全に理解され、また、加成性 (additivity) を利用した粘性率の高温下での経験的計算方法も報告されている (Shaw, 1972, Bottinga and Weill, 1972, McBirney and Murase, 1984, Frost and Lindsay, 1988)。しかし、低温下や高压下での計算法については研究があまり進んでいるとは言えない。

一方、珪酸塩を含む酸化物融体の粘性率の理論的研究は、主としてセラミックスや金属精練などの分野において 1950 年代の後半より強力に進められてきたが、1980 年代以降、目だった進展は見られなくなった。それに対し地球科学分野においては、測定にもとづく実験的研究を相補い、粘性率そのものの物理化学的な理解を深め、更には、計算による予見性を高めるため、主として 1970 年代以降、マグマ性珪酸塩融体の理論的研究が進められるようになった。

本論文では、マグマ粘性率についてのアウトラインを紹介した後、研究の歴史的経緯に従い、マグマ粘性理論の背景として「自由体積理論」を、ついで現在最も受け入れられている考え「配置エントロピー理論」をとりあげ、両者を簡単にレビューする。なお、粘性率に密接に関連する現象としてガラス転移 (glass transition) 現象があり、野瀬 (1971) によって有機ポリマーのガラス転移に対する両理論を重視したレビューが行われている。

本レビューの目的は、マグマ物性に親しんでいない地球科学研究者が、更に発展性のあるマグマ物性に対して少しでも興味を持って頂くことにある。現在、マグマ物性に関する研究は欧米を中心に急速に進展しており、その最先端の内容については海外のレビュー論文 (Stebbins *et al.*, 1995, Webb, 1997) を参考にして頂き、また、現在では日本語による専門書～入門書も参考にすることができる (横川, 1998, 谷口, 2000)。

II. マグマ粘性率についての概略

本章では後の章の理解を助けるため、マグマ粘性率についての基礎的事項の概略を述べる。

1. 粘性率

粘性とは流体が運動するとき、また、流体中を物体が運動するときに現われる現象であり、流体中を運動量が輸送される現象のことである。Figure 1 は、流体が x 軸に沿って平行に τ のせん断応力を受け流れる場合、深さ y 軸方向にはどのような流れの速度勾配 (dv/dy) が生じるかを示したものである。深さ方向に速度 v の変化があった場合、一般に、せん断応力と速度勾配の間には次のような関係式が成立する。

Fig. 1. Definition of viscosity coefficient.

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \left(\frac{dv}{dy} \right)^n \quad (1)$$

ここで τ_0 は流れを生じさせるのに必要な最低限の応力、 η は定数 (粘性率)、 n は 1 ないしそれ以下の値で、流れの挙動によって異なる定数

(1) 式において $\tau_0 = 0$, $n = 1$ のとき、すなわち、

$$\tau = \eta \cdot \left(\frac{dv}{dy} \right) \quad (2)$$

が成立する流体のことをニュートン流体とよぶ。ニュートン流体では、せん断応力の大きさ τ は速度勾配に比例し、この比例定数 η が粘性率である。また、固体ではせん断応力を加えた場合、変形を生じ歪むが、液体中ではせん断応力が働いても、それを打ち消す流れが発生するためせん断歪み $\sigma(v/y)$ は生じない。そのため速度勾配は歪み速度 ($d\sigma/dt$) に等しくなり、上の式は、

$$\tau = \eta \cdot \left(\frac{d\sigma}{dt} \right) \quad (3)$$

と書くことができる。この式は応力と歪み速度との関係は原点を通る直線で表わされることを示しているが、溶岩流など現実の流体ではかなり複雑なケースが多く、(3) 式の代わりに、応力と歪み速度との関係は次式になる場合がある。

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \left(\frac{d\sigma}{dt} \right) \quad (4)$$

すなわち流体に応力を加えても、最初は動かず、応力の値がある一定の限界値 τ_0 を超えたところで始めて動きだし、その後は、ニュートン流体と同じく歪み速度は応力に対して直線的に比例して行く。このような流体のことをビンガ

ム流体と言い、また、限界値 τ_0 のことを降伏応力と言う。また、ニュートン流体の単純な図式が成り立たない流体を一般に非ニュートン流体とよぶ。

自然界に実在する珪酸塩融体は、一般に結晶や気泡などを含み系全体としてはビンガム流体と考えられるが、純粋に融体だけの場合、ニュートン流体として挙動することが多い。本論文では気相や固相をふくまない均質な液相で、ニュートン流体として挙動する例のみを取り上げる。

2. 粘性率の測定方法

実際に粘性率を測定するためには条件に応じて様々な方法があるが、基本的にはニュートン流体として運動方程式をたて計算を行う。マグマの粘性率は、マグマの化学組成、温度や圧力などによって通常 15 桁の範囲で変化する。このように変化の範囲が広いと 1 種類の方法だけで全ての範囲をカバーすることはできず、複数の方法が併用される。1 気圧下で、粘性率が十分に小さな場合、回転円筒法 (Kirkpatrick, 1974) や球体引き上げ法 (Murase and McBirney, 1973) が使用される。融体の温度が低く、ガラス状態やガラス状態に近い過冷却液体状態にあって球や円筒の運動が無理なくらい固い場合、ガラス繊維伸長法 (Taniguchi, 1992) や圧子貫入法 (Toplis *et al.*, 1997) が用いられる。その中間の範囲 ($10^5 \sim 10^9$ poise) では、板の間に試料をはさみ、加重をかけその運動をみる方法 (平行板粘度法) があるが、マグマ性珪酸塩融体に対する適用例はないものと思われる。高圧下では、測定に使用することのできる試料容器の容積が極めて小さく、しかも周囲の高圧装置が邪魔して上記の方法を使用することはできない。そのため、容器内で微小な球体を落下させ、その運動速度を急冷法ないし

高圧 X 線によって測定することによって決定を行う (Kushiro, 1976, Kanzaki *et al.*, 1987)。この方法を球体落下法とよぶ。

3. 粘性率に及ぼす各パラメータの効果

一般に自然界におけるマグマ中には珪酸塩融体以外に固相や気相が混入しており、これらがマグマ全体の見掛け粘性率に大きな影響を及ぼしている (Lejeune and Richet, 1995, 宇平, 1980)。しかしここでは純粋な融体に限定して話しを進める。

マグマの粘性率に影響を与えるパラメータとしては化学組成、温度と圧力をあげることができる。それぞれが粘性率に対してどのような効果を持つか、以下、簡単に紹介する。

(1) 化学組成効果

マグマ (～火山岩) 組成を構成している各々の酸化物は、Table 1 に示すように融体構造において果たす役割にもとづき、網目形成酸化物 (network former: NWF)、中間酸化物 (Intermediate: IM) と網目修飾酸化物 (network modifier: NWM) の 3 種類に区別することができる。

網目形成酸化物であり、マグマ中においてもっとも基本となる SiO_2 に、修飾酸化物である 1 価ないし 2 価の金属酸化物を加えた場合の粘性率変化を Figure 2 に示す。修飾酸化物の量が増すに従い、粘性率は急速に小さくなる。このことは定性的には一般に次のように説明される。いま修飾酸化物として Na_2O を例にあげると、添加にともない次の反応が生じる。

Table 1. Role of oxides in the structure of magmatic silicate melt

Oxide	Dissociation energy (kcal/mol)	Coordination number	Single-bond strength (kcal/mol)	Rate of ionic bond in M-O bond (%)
				NWF
SiO_2	424	4	106	50
$\text{PO}_{5/2}$	442	4	111	39
				IM
TiO_2	435	4	109	56
TiO_2	435	6	73	
$\text{AlO}_{3/2}$	402~317	4	101~79	60
$\text{AlO}_{3/2}$	317~402	6	53~67	
$\text{FeO}_{3/2}$		4		52
$\text{FeO}_{3/2}$		6		
				NWM
MgO	222	6	37	70
FeO		6		
MnO		6		63
CaO	257	8	32	75
$\text{NaO}_{1/2}$	120	6	20	80
$\text{KO}_{1/2}$	115	8	14	81

NWF, network former; IM, intermediate; NWM, network modifier.
(modified from Sun, 1947).

log [η (poise)]

Fig. 2. Relationship between chemical composition and viscosity for $\text{SiO}_2\text{-MO, M}_2\text{O}$ melt systems. (Bockris, Mackenzie and Kitchener, 1955)

すなわち、 SiO_4 四面体によって構成される網目構造中の酸素橋が、 Na_2O の解離によって生じたイオンの熱運動によって破壊され、架橋酸素 (O^- : bridging oxygen: BO) が非架橋酸素 (O^- : non-bridging oxygen: NBO) に変化する。そのため事実上結合が切断され、構造の再配列がおきやすく、粘性率は下がる。

では、中間酸化物を加えた場合はどうなるのか。Figure 3は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系融体の粘性率変化を示している (Riebling, 1966)。 SiO_2 一定の条件下で見ると、残り組成中の Al_2O_3 を Na_2O で置換するに従い粘性率は増加し、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$ 比が1:1のところまで極大をむかえ、その後さらに Na_2O を加えると粘性率の減少を招くことが読み取れる。このことは中間酸化物である Al^{3+} イオンの配位数変化によって説明される。 Al^{3+} イオンが網目構造の形成に加わる場合、 Si^{4+} イオンと同じく4配位の席に入るが、電荷バランスをとる必要上、+1価分の電荷を必要とし、 Na^{+} イオンがそばに配位する。もし電荷をバランスする必要量のイオンがなければ、 Al^{3+} イオンは6配位の席に入って、網目構造を寸断する修飾酸化物の働きをする。すなわち、最初、 Al_2O_3 を Na_2O で置換してゆく過程は、6配位の席に入

log [η (poise)]

Fig. 3. Viscosity isotherms for constant SiO_2 content melt for $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ system.

Ab, albite; Jd, jadeite; Ne, nepheline. (Riebling, 1966)

り網目構造を破壊している Al^{3+} イオンを Na^{+} イオンによって4配位化し、網目構造を構築して行く過程である。このプロセスによる網目構造の構築は両イオンの比が1:1になるところで最大を向かえ、完全重合融体 (fully-polymerized melt) となる。それ以上の Na_2O による置換は、逆に網目構造の切断を進行させ粘性率の減少をもたらす、と考えられている。

なお H_2O は網目構造を強く切断するが、中間イオンを4配位化することはないものと思われ、その点で修飾酸化物とは異なる。

(2) 温度効果

いくつかのマグマ性珪酸塩融体の粘性率と温度との関係を Fig. 4に示す。温度上昇とともに、全ての組成において下に湾曲しながら粘性率は減少している。このような関係を実験式によって整理する場合、現在では最も正確に結果を再現できる経験式として次の Fulcher 式 (Fulcher, 1925, TVF 式とも呼ばれる) が用いられる。

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (6)$$

ここで η は粘性率、 T は温度、 A, B, T_0 は定数

しかし、従来の地球科学関係においては次の Andrade 式 (Arrhenius 式より導かれる) が多く用いられてきた。

Fig. 4. Viscosity and temperature relationships for some magmatic silicate melts.
Qz, quartz; Ab, albite; An, anorthite; Di, diopside.
(Urbain, Botting and Richet, 1982, Hummel and Arndt, 1985, Scarfe and Cronin, 1986, Tauber and Arndt, 1986, Taniguchi, 1992)

$$\log \eta = A + \frac{B}{T} \quad (7)$$

Figure 5 は前図における粘性率を絶対温度の逆数に対してプロット (アレニウスプロット) したものである。アレニウス関係が正しければ、全温度範囲において直線を与えなければならないが、石英、曹長石組成を除き明らかに直線にはならない。現在ではアレニウス関係が成立するほうが例外的であり、近似的を含め成立するのは SiO_2 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, KAlSi_3O_8 や流紋岩組成の融体など、構造的に

Fig. 5. Arrhenius plots for some magmatic silicate melts.

6 員環を基調とする 3 次元網目構造をとるものであることが知られている。従来の議論においてアレニウス関係の成立を前提にしていたのは、液相温度付近から上の温度領域に測定や議論が限定され、直線関係からのずれが無視されていたためである。

粘性率と温度との関係については、後に詳細に触れることにする。

(3) 圧力効果

実際のマグマは地下深部において高圧の条件下にあるため、圧力が粘性率に対してどのような影響を与えるかは重要である。

水を例外として、一般に、液体に対して圧力を加えると粘性率は上昇することが知られていた (Bridgman, 1970)。圧力増加に伴う粘性率の上昇は、液体の体積減少の事実にもとづき、回転や併進による分子運動を行うための空隙 (自由体積) が減少するからである、と理解されている。液体に対する一般的実験結果や上記の考えにもとづき、地球科学分野ではマグマに対して圧力を加えると粘性率は上昇する、と考えられていたらしい。

これに対して Waff (1975) はマグマ中における Al イオンの高配位数化が粘性率の減少をもたらさう、との仮説を提案した。久城による一連の研究 (Kushiro, 1976, Kushiro, Yoder and Mysen, 1976) は曹長石、ひすい輝石や火山岩組成の融体において、圧力増加に伴い実際に粘性率が減少することを始めて示した。Figure 6 は測定結果の例を示す。ここで明らかにように、20 kb 程度の圧力下では、圧

Fig. 6. Pressure effect on the viscosities of some magmatic silicate melts.
(Kushiro, 1976, Kushiro, Yoder and Mysen, 1976, Brearley, Dickinson and Scarfe, 1986, Taniguchi, 1992)

力増加とともに粘性率が減少するものが多いが、灰長石融体のように変化が見られないもの、透輝石融体のように上昇するものも確かに存在する。圧力の増加に伴う粘性率の減少は当初、Waffの仮説に従い Al イオンの配位数変化で説明され (Kushiro, 1976, Kushiro, Yoder and Mysen, 1976), 後に、網目を構成している Si-O-Si 結合の変形にともなう弱化によって説明されるようになった (Seifert *et al.*, 1983, Hochella and Brown, 1985)。しかし現在では、より高压下において 5 配位や 6 配位の Al イオンや Si イオンの存在が確認されるようになっており (Stebbins *et al.*, 1995), 60 kb 程度以上の高压下では、やはりこの高配位化が大きく働いている、と考えられている。また、低压下における $d\eta/dP$ の多様性は大気圧下における自由体積に関連づけられても説明されている (Taniguchi and Murase, 1987a)。

III. マグマの粘性率と自由体積

先の Figure 4 で見たようにマグマの粘性率は温度上昇とともに急激に減少する。測定温度範囲が液相温度付近から高温の領域に限られていたところ、温度と粘性率との関係は先に記した Andrade 式で整理されていた。得られた実験式のパラメータと加成性をもとにして、粘性率の推定方法を考えると同時に、パラメータの物理的意味を読み取ろうとする努力が払われた。Andrade 式そのものは次の Arrhenius 式から直接導かれるものであり、

$$\eta = \eta_0 \exp \left(\frac{E_\eta}{RT} \right) \quad (8)$$

ここで R は気体定数, η_0 , E_η は定数

各定数については Eyring らの絶対反応速度論 (Glasstone *et al.*, 1941) によってその物理的意義づけがなされている。特に $d \ln \eta / d (1/T)$ によって求められる活性化エネルギー E_η については、その具体的な意味を知るための努力もなされてきた。しかし、低温下でのデータが揃うにしがたい、多くのマグマ性珪酸塩融体においてアレニウス関係は成立しないことが明らかになった。Figure 7 は火山岩組成融体のアレニウスプロットを示しているが、流紋岩を除き直線関係は成立していない、すなわちアレニウス関係が成立しないことを示している。

そのため実験データを整理するのに、 A , B , T_0 の 3 つのアジャスタブルパラメータを有する経験式である Fulcher 式が用いられるようになり、温度上昇にともなう融体の体積変化と併せ、その物理的意味を読み取ろうとする試みが行われた (Matheson, 1966, Cukierman and Uhlmann, 1973)。それらの試みは、主として Cohen and Turnbull (1959) による自由体積理論 (free volume theory) にその基礎がおかれた。

自由体積には液体の格子理論にてでくる、分子の重心が格子点付近で自由に動ける体積として定義する場合と、液体全体の体積から分子の占有体積を差し引いた“すき間”

Fig. 7. Arrhenius plots for some melts of volcanic rock composition. (Murase and McBirney, 1973, Taniguchi, 1993, Goto, 1997)

として定義する場合とがある (野瀬, 1971)。ここでは後者の意味で用いる。また後者にもいくつかの定義があるが、融体の体積から対応する結晶の体積 (融点以上では外挿値を用いる) を差し引いた過剰体積としての自由体積 (Bondi, 1954) を使用するケースが多い。自由体積理論では液体を剛体球である分子と空隙である自由体積とからなる系と考え、その系の内部における輸送現象として粘性や拡散を取り扱い、更に、圧力効果や流動単位のサイズなどについての考察が進められる。たとえば、温度上昇にともない粘性率が低下するのは、融体中において分子が自由に運動を行うことのできる空隙 (~自由体積) が増加するためである、と説明される。その関係を記述するための粘性方程式としては、次式 (Doolittle, 1951) が最も基本的である。

$$\log \eta = A + \frac{B}{V_f} \quad (9)$$

ここで η は粘性率, V_f は自由体積, A , B は定数

しかし Doolittle 式も広い温度範囲では適用性が乏しく、そのため自由体積理論にもとづく様々な粘性方程式が提案された (Cohen and Turnbull, 1959, Kumar, 1963, Matheson, 1966, Cohen and Grest, 1979)。

ここでは、主として Kumar (1963, 1965) の液体構造中における空間分布の統計力学的考察にもとづく粘性方程式の導出を紹介する。

結晶が融解することによって、結晶中に存在していた空隙 (void) は増加すると同時に、その形とサイズが大きく変化する。その空隙のサイズのあるものは融体中の構成単位が分離してできる流動単位に較べて小さいが、あるものは十分大きく、それをホール (hole) とよぶ。空隙のサイズは時々刻々連続的に変化するが、温度、圧力条件が一定で

あるかぎり、その分布は変化しない。流動単位の輸送は、個々の単位のポテンシャル場から離れ、隣り合うホールを利用した単位の連続的再配列によって生じる。いま、融体中には空隙がランダムに分布し、流動単位は瞬間瞬間に構成単位から分離形成され、その各々は空隙と密接している、と仮定する。液体 1 モルは N 個 (Avogadro 数) の流動単位をふくみ、そのうち N_i 個の単位は v_i の自由体積に密接すると仮定する。すると融体 1 モルあたりの全自由体積 V_f は、

$$V_f = \sum (N_i v_i) = \sum (N_i n_i v) \quad (10)$$

ここで v_i は自由体積の最小単位を v とし、 n_i 倍したものととしている

そのとき、平均自由体積 $\bar{v}$ は、

$$\bar{v} = V_f / N \quad (11)$$

である。

一方、特定の流動単位に密接した空隙の大きさは活性化エネルギーを伴わずに連続的に変化する。すなわち、どのようなサイズの空隙に密接するかという確率は全ての流動単位において等しい。すると統計力学的取り扱いより、自由体積 $n_i v$ を有する確率 $P(n_i v)$ は、

$$p(n_i v) = \frac{e^{-n_i v / \bar{v}}}{\sum e^{-n_i v / \bar{v}}} = e^{-n_i v / \bar{v}} [1 - e^{-v / \bar{v}}] \quad (12)$$

となる。自由体積は連続的な値をとるとすると $n_i v$ は v_i に等しく、最小の単位 v は dv なので、(12) 式は、

$$p(dv) = e^{-v / \bar{v}} \left[\frac{dv}{v} \right] \quad (13)$$

とかける。流動単位が移動することのできるホールの最小の大きさを v_0 とすると、体積が v_0 ないしそれ以上の大きさのホールを見出す確率は、

$$\begin{aligned} P(v_0) &= \int_{v_0}^{\infty} p(dv) \\ &= \int_{v_0}^{\infty} \frac{1}{v} e^{-v / \bar{v}} dv = e^{-v_0 / \bar{v}} \end{aligned} \quad (14)$$

となる。 v_0 に等しいか、それより大きいホールに密接した流動単位の数 N_i は、

$$N_i = N p(v_0) = N e^{-v_0 / \bar{v}} \quad (15)$$

であり、拡散係数 D は次式であらわされる。

$$D = g a u p(v_0) \quad (16)$$

ここで g は幾何学因子、 a は流動単位の直径、 u は気体運動速度で、

$$(3 k T / m)^{1/2} \quad (17)$$

であらわされ、 m は流動単位の質量、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度

形状が球形の流動単位なら、粘性率と拡散係数は次の Stokes-Einstein 式により関係づけられる。

$$D = k T / 3 \pi a \eta \quad (18)$$

ここで η は粘性率

式 (16), (17), (18) より、

$$\begin{aligned} \eta / \sqrt{T} &= A e^{v_0 / \bar{v}} \\ &= A e^{N v_0 / (V_{T_2} - V_{T_1})} \end{aligned} \quad (19)$$

ここで V_{T_2} は温度 T_2 における融体のモル体積、温度 T_1 においてはモル体積は V_{T_1} であり、ホールはゼロとする。定数 A は $\sqrt{(mk)}/3\sqrt{3}\pi g a^2$

Cohen and Turnbull (1959) によると 1 個の流動単位に密接する自由体積は他と重なるため、(19) 式における v_0 を γv_0 と補正する。ここで γ は 0.5~1 の間の値をとる定数。従って (19) 式は次のように書き換えられる。

$$\log \frac{\eta}{\sqrt{T}} = \log A + \frac{\gamma V_0 \log e}{V_f} \quad (20)$$

ここで V_0 は流動単位のモル体積、 V_f はモル自由体積である

粘性方程式 (20) において、 $\log \eta / \sqrt{T}$ と $1/V_f$ との間に直線関係が成立するためには、以下の 4 つの仮定が満たされる必要がある。

- 融体構造中の空隙の再配列はランダムであり、また活性化エネルギーを必要としない
- 流動単位は球形であり、気体運動速度で運動する
- 温度上昇にともない、構成単位の膨張は自由体積の膨張に較べて無視しうる
- 圧力変化にともなう自由体積変化は無視しうる

この粘性方程式がどれくらい実際のマグマ性珪酸塩融体の粘性挙動を再現できるか、大気圧下における例を次にみてみよう。上記 4 条件の内、実際の珪酸塩融体における構成単位の温度上昇に伴う膨張は、自由体積の膨張に比較して実際には無視できない。また、マグマのような多成分系融体に対しても適用できるよう、以下の定義 (Taniguchi and Murase, 1987a, b) による補正した自由体積を用いる。この定義では結晶状態とガラス状態における体膨張係数がほぼ一致することをもとにしている。

$$V_f = 1 - \frac{D_T(1 + \beta_g T)}{D_{T_g}(1 + \beta_l T_g)} \quad (21)$$

ここで D_T , D_{T_g} は温度 T 及びガラス転移温度 T_g における融体の密度、 β_g , β_l はそれぞれガラス状態及び液体状態 (過冷却液体をふくむ) における体膨張係数

Figure 8 にいくつかのマグマ性珪酸塩融体について、自由体積の逆数と粘性率との関係を示す。先に記した自由体積理論にもとづく Doolittle 式 (9) によれば、両者の間には直線関係が成立することが期待される。しかし透輝石融体 (Di) と隠岐島前アルカリ玄武岩 (OAB) を除き、明らかに全温度領域において直線関係は成立しない。そこで、Kumar (1963) による (20) 式に従って、 $\log (\eta / \sqrt{T})$ とモル自由体積 $\bar{V}$ の逆数のプロットを行ったところ、Figure 9

log [η (poise)]

Fig. 8. Relationship between viscosity and the reverse of free volume defined by Eq. (21) for some silicate melts. Di, diopside; An, anorthite; OAB, Oki-Dozen alkali basalt; CRB, Columbia river basalt; MHA, Mount Food andesite. (Taniguchi, 1993)

log ($\eta / \sqrt{T}$)

Fig. 9. Linear relations between log ($\eta / \sqrt{T}$) and the reverse of molar free volume defined by Eq. (22) for diopside and Oki-Dozen alkali basalt melts. (Taniguchi, 1993)

に示す2組成の融体 (透輝石, 隠岐島前アルカリ玄武岩) を除き, Doolittle 式による結果よりは改善されるものの明確な直線関係は与えなかった (Taniguchi, 1993)。ただしモル自由体積は次式で与えられている。

$$\bar{V} = \frac{M}{D} V_f \quad (22)$$

ここで V_f は (21) 式による自由体積, D は密度, M は平均分子量であり, $M = \sum (N_i \cdot M_i)$ で与えられる。 N_i は構成酸化物 $M_i O_j$ のモル分率, M_i は分子量

直線関係の成立する融体は, 相対的に言ってより解離した構造を示す重合度の低いものである。このような融体では, 粘性流動がおきる際の流動単位を (20) 式に基づき推定することが可能である (Kumar, 1965, Taniguchi, 1993)。実験結果から D_i 融体の $\gamma V_0 \log e$ は 153.4, OAB 融体では 110.3 となり, V_0 は 177~353 と 126~252 となった。流動単位の半径 r は,

$$r = \left(\frac{3V_0}{4\pi N} \right)^{1/3} \quad (23)$$

で与えられ, D_i 融体では 4.7 (4.1~5.2) Å, OAB 融体では 4.2 (3.7~4.6) Å と算出された。融体中における O^{2-} イオンのサイズ (半径 r_o : ~1.4Å) は Si^{4+} や Al^{3+} イオンに比べ非常に大きいので, 単位の大きさは酸素イオンの数 n_0 で代表させることができる, とすると,

$$n_0 = \frac{3V_0}{4\pi N r_o^3} \quad (24)$$

であるので, 透輝石融体中には酸素イオン 38 (26~51) 個, 隠岐島前アルカリ玄武岩融体中には 27 (18~37) 個からなる流動単位の存在が推定される。もしそれらが 3 次元の籠型をした独立珪酸陰イオンであると仮定するなら, 前者には $Si_{14}O_{35}^{14-}$ と $Si_{16}O_{40}^{16-}$ が, 後者には $Si_{10}O_{25}^{10-}$ と $Si_{12}O_{30}^{12-}$ とが流動単位になっていると推定された (Taniguchi, 1993)。

IV. マグマの粘性率と配置エントロピー

先に示したアレニウス式は, 主として融体内部における構成単位間の結合エネルギーに関係づけられ説明されてきた。例えば SiO_2 組成融体の場合, (8) 式から求められる活性化エネルギーは約 110 kcal/mol であり, Si-O 間の単結合エネルギー約 106 kcal/mol にほぼ一致する。しかし, この粘性方程式と考える多くのマグマ性珪酸塩融体に対しては適用できなかった。一方 (9) 式や (19) 式などで表現される自由体積理論も, 例外をのぞき一般には成立しなかった。そのため両者の折衷案としてハイブリッド理論 (Hybrid theory, Macedo and Litovitz, 1965) が提案され, 粘性を結合の切断確率と自由体積の存在確率とに結び付けて論じられた。しかしこの理論にも問題点が指摘され (Brummer, 1965), 忘れられた。

このような中で, とりわけマグマ科学関係で脚光をあげ

てきたのが、粘性を熱力学と関連づけた配置エントロピー理論 (configurational entropy theory) である。

この理論の基本は Adam and Gibbs (1965) によって築かれ、マagma科学分野では主として Richet (1984, 1986) によって発展され、それと同時に多くの適用例 (例えば, Hummel and Arndt, 1985, Tauber and Arndt, 1987, Taniguchi, 1992, 1995) が公表されるようになった。厳密な理論展開は Adam and Gibbs (1965) を参照して頂くこととして、ここでは主として適用面を重視して Richet (1984) 及び Hummel and Arndt (1985) に従い簡単に紹介する。

融体を高温にすると、それに比例して系中には他の配置状態と区別されるポテンシャルエネルギーの井戸が多数存在するようになり、そのため様々な配置状態を実現することが可能になる。温度を低下させると実現しうる配置状態の数は減少し、ガラス転移温度では一つの状態のみをとることができる。配置エントロピーとは系の中でとりうる状態の数を反映した量であり、組成や圧力が一定の場合、自由体積と同様に、温度上昇とともに増大する。配置エントロピーにもいくつかの定義があり、例えば Greet and Turnbull (1967) は結晶と液体とのエントロピーの差に等しいとした。しかしこの近似は少なくとも珪酸塩融体に対しては、結晶と融体との振動エントロピーの相違が無視できないため、一部の組成を除きあまり良い近似にはならないとされている (Richet, 1984)。厳密には、ある温度 T における配置エントロピー $S_c(T)$ は以下のように求められる。

$$S_c(T) = S_c(\bar{T}) + \int_{\bar{T}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (25)$$

ここで $S_c(\bar{T})$ は試料ガラスの仮想温度 (fictive temperature) $\bar{T}$ における配置エントロピー、 ΔC_p は配置熱容量であり、液体状態における熱容量 C_{pl} からガラス状態における熱容量 C_{pg} を引いた値に等しい。なお仮想温度とは、融体が急冷によって過冷却液体状態からガラス状態に移行するとき、ガラス中に配置状態が凍結されたときの温度を指し、ガラス転移温度で近似することがある。仮想温度における配置エントロピーは次式で与えられる。

$$S_c(\bar{T}) = S_{cc} + \int_0^{T_f} \frac{C_{pc}}{T} dT + \Delta S_f + \int_{T_f}^{\bar{T}} \frac{C_{pl}}{T} dT + \int_{\bar{T}}^0 \frac{C_{pg}}{T} dT \quad (26)$$

ここで ΔS_f は融解温度 T_f における融解エントロピー、 S_{cc} は結晶の配置エントロピー、 C_{pc} は結晶の熱容量

Adam and Gibbs (1965) は配置エントロピーの考えを液体中における分子輸送現象に応用し、輸送は液体構造の協同的再配列によって生じ、系中において達成しうる配置状態の数の数に依存すると考えた。ある与えられた温度における液体の緩和時間は、液体構造の協同的再配列の確率 $W(T)$ に逆比例する。配置エントロピーは実現しうる配置状態の

数の基準になるので、次式が導かれた。

$$W(T) = A \exp\left(-\frac{B}{TS_c(T)}\right) \quad (27)$$

ここで A , B は定数。 B は協同的再配列を妨げるポテンシャルエネルギーに関係し、珪酸塩融体では Si-O-Si (又は Al) 結合を変形ないし切断するのに要する平均エネルギーとされている。

粘性率は緩和時間に比例するので、結果的に次の粘性方程式が導かれた。

$$\log \eta = A_e + \frac{B_e}{TS_c(T)} \quad (28)$$

ここで A_e , B_e は定数。

実際に配置エントロピー型粘性方程式を珪酸塩融体に適用する場合、一般に配置エントロピーを直接計算することはできず、計算のために2つの仮定をおく。第一は絶対零度におけるガラスのエントロピーは、そのガラスの仮想温度における配置エントロピーに等しい。第二は、仮想温度はガラス転移温度で近似される。また、計算を行うのに十分な熱力学的データは、現状では多くの珪酸塩融体において準備されていない。その場合、(26) 式の仮想温度における配置エントロピーはアジャスタブルパラメータとして取り扱う。Figure 10 は灰長石、透輝石、灰長石 36 透輝石 64 組成融体に対する計算結果を示している。ただし、いずれの組成においても仮想温度の代わりにガラス転移温度を用い、また、灰長石 36 透輝石 64 組成融体ではガラス転移温度における配置エントロピーはアジャスタブルパラメータとして取り扱っている。(28) 式で示されるように、 $\log \eta$ と $1/TS_c$ との間には良い直線関係が成立している。現在では数多くの融体に対してこの式を適用できることが実証され、配置エントロピー理論の正しさを示している。

配置エントロピー理論の優位性は、複数の融体が混合してできる新たな融体の粘性率を予見するうえでとりわけ顕著であった。中間組成をもった混合融体の粘性率を測定すると、それぞれの端成分融体の粘性率の足し算にはならない。言い替えると、加成性が単純には成立せず、低い方にずれることが経験的に知られている。この現象は融体を混合する、すなわち構成イオンを混合することによって配置エントロピーが増加するため、中間組成の融体の粘性率は減少すると説明されている。混合融体の配置エントロピーの増加は、純粋な端成分融体の配置エントロピーに混合エントロピーが付け加わることによって生まれる (Hummel and Arndt, 1985)。この考えの適用は $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ - $\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 系 (Richet, 1984)、曹長石-灰長石系 (Hummel and Arndt, 1985) そして灰長石-透輝石系 (Tauber and Arndt, 1987, Taniguchi, 1992) などに対して行われ、それぞれ成功を納めている。ここでは、灰長石-透輝石 2 成分系融体による具体例 (Taniguchi, 1992) を示す。

透輝石融体と灰長石融体とを混合して作成した新しい中間組成融体の、温度 T における粘性率 $\eta_{T,m}$ は次のよう

$\log [\eta \text{ (poise)}]$

Fig. 10. Relations between viscosity and $1/TSc$ (Taniguchi, 1992).

に表わされる。

$$\log \eta_{T,m} = X \log \eta_{T,Di} + Y \log \eta_{T,An} \quad (29)$$

ここで X は透輝石成分のモル分率, Y は灰長石成分のモル分率 ($X + Y = 1$), $\eta_{T,Di}$, $\eta_{T,An}$ はそれぞれ透輝石成分及び灰長石成分による寄与をあらわし, 以下の配置エントロピー型粘性方程式によって求められる。

$$\log \eta_{T,Di} = A_{e(Di)} + \frac{B_{e(Di)}}{T[S_c(T) + \Delta_m S]} \quad (30)$$

$$\log \eta_{T,An} = A_{e(An)} + \frac{B_{e(An)}}{T[S_c(T) + \Delta_m S]} \quad (31)$$

ここで $\Delta_m S$ は混合エントロピー, $A_{e(Di)}$, $B_{e(Di)}$ 及び $A_{e(An)}$, $B_{e(An)}$ は, それぞれ端成分である透輝石融体, 灰長石融体に対して (28) 式にもとづき定められた定数

ついで問題になるのは理想混合を行わない本系などに対する, 混合エントロピーの評価方法である。Weill *et al.* (1980) は透輝石-灰長石-曹長石 3 成分系融体に対して, 2つの独立した副格子の混合という二格子モデル (two-lattice model) を提案した。同モデルによると, 透輝石-灰

長石 2 成分系融体の混合エントロピー $\Delta_m S^d$ は次式で現わされる。

$$\Delta_m S^d = -RX \ln \left\{ \frac{4X}{(2-X)^2(1+X)^2} \right\} - RY \ln \left\{ \frac{16Y^2}{(1+Y)^4(2-Y)} \right\} \quad (32)$$

ここで R は気体定数

しかしこのモデルに従って計算を行うと, 過大評価をしてしまうことがすでに指摘されている (Henry *et al.*, 1982, Hummel and Arndt, 1987)。補正を行い真の混合エントロピー $\Delta_m S$ を求めるため, Tauber and Arndt (1987) は次の補正式を提案し, 係数 K_c は測定値を用い最小二乗法によって経験的に定めるとした。

$$\Delta_m S = K_c \cdot \Delta_m S^d \quad (33)$$

透輝石-灰長石系融体について, 報告されている 180 組の粘性率測定データと熱力学データ (Richet, 1984, 1986, Richet and Bottinga, 1984) とを用いて K_c を決定すると 0.52 が得られた (Taniguchi, 1992)。Figure 11 は端成分である灰

$\log [\eta \text{ (poise)}]$

Fig. 11. Viscosity-composition relations at 825°C and 1450°C for diopside-anorthite melt system.

The lines indicate the calculation results using mixing entropy based on the two-lattice model with the correction factor $K_c = 0.52$. (Taniguchi, 1992)

長石及び透輝石融体の粘性率, ガラス転移温度, 熱容量などのデータにもとづき両融体に対する (28) 式中の A_e , B_e と配置エントロピーを求め, 更に, $K_c=0.52$ として混合エントロピーを求め, (29) 式に従って計算を行い, 粘性率を再現したものである。825 (± 5)°C と 1450°C の 2 例を示しているが, 他の温度条件下をふくめ良く再現されているのがわかる。この図において, より低温下である 825°C における中間組成融体の粘性率の単純な加成性からのずれは, より高温下である 1450°C に例に較べ大きい。すなわち 825°C における中間組成融体の粘性率では, 端成分を直線で結んだラインからの小さい方へのずれがより大きい。このことは, 混合エントロピーは温度によらず組成のみによって定まるのに対し, 配置エントロピーは温度に強く依存し, また, 温度が高いほど大きくなることに起因している。すなわち低温ほど, 混合エントロピーにより粘性率を下げる効果がより強く働くために生じている。

ところでガラス転移温度 (～仮想温度) における配置エントロピーは, 利用できる珪酸塩融体に対するデータ (20 組成) を用いる限り, $1.1 \pm 0.2 \text{ cal/bead} \cdot K$ でほぼ一定であった (Taniguchi, 1992)。bead とは高分子物質などを扱う際に使用を推奨された (Wunderlich, 1960) 単位であり, マagmaのような酸化物融体に対しては酸素イオン 1 個あたりと考えればよい。Bestul and Chang (1964) は有機高分子について検討し, ガラス転移温度における配置エントロピーはほぼ一定 ($0.8 \pm 0.2 \text{ cal/bead} \cdot K$) であり, ガラス転移温度とは融体の配置エントロピーが一定の値をとる温度であると主張した。珪酸塩融体と有機高分子のガラス転移温度における配置エントロピーがほぼ一致することから, Bestul and Chang (1964) の考えは物質によらず成立する, と考えられる。一方, Figure 12 に示すようにガラス転移温度と組成との関係は, Figure 11 の低温における粘性率と組成との関係に類似している。ガラス転移は融体の構造緩和時間に密接し, 粘性率に関係した現象である。そこで, ガラス転移温度変化の直線性からのずれは混合エントロピーに依存する, と考えると次式が成立する (Taniguchi, 1992)。

$$S_c(T_x) - S_c(T_g) = \Delta_m S = \int_{T_g}^{T_x} \frac{\Delta C_{px}}{T} dT \quad (34)$$

ここで $S_c(T_x)$, $S_c(T_g)$ はそれぞれ温度 T_x , T_g における配置エントロピー, ΔC_{px} はガラス転移温度近傍における過冷却液体状態及びガラス状態の熱容量の差, 温度 T_x は次式で与えられる

$$T_x = X \cdot T_{g(\text{Di})} + Y \cdot T_{g(\text{An})} \quad (35)$$

ここで $T_{g(\text{Di})}$, $T_{g(\text{An})}$ はそれぞれ透輝石融体及び灰長石融体のガラス転移温度

Figure 12 は透輝石-灰長石系融体のガラス転移温度の実測値と計算値との比較を示している。計算は透輝石及び灰長石融体のガラス転移温度, 熱容量の実測値と, 先の粘性率データをもとにして得られた混合エントロピーを用い, (34), (35) 式にもとづき行った。なお, 熱容量には加

Fig. 12. Compositional dependence of the glass-transition temperature for diopside-anorthite glass.

The lines indicate the calculation results using mixing entropy with $K_c=0.52$ and $K_c=0.43$, respectively. (Taniguchi, 1992)

成性が一般に成立するので, ここでも成立を仮定している。図から明らかなように, 補正係数 $K_c=0.52$ とした場合もガラス転移温度の再現は良いが, ここで示したガラス転移温度測定用試料の粘性率から求めた値 $K_c=0.43$ にもとづく混合エントロピーを用いたほうが一致は更に良く, ガラス転移温度に関する先の考えの正しさを裏付けている。また, これらのことは, 端成分融体の粘性率, 熱力学データそして混合融体のガラス転移温度が既知なら, 逆に, 混合エントロピーや混合融体の粘性率が予測できることを示している。

引用文献

- Adam, G. and Gibbs, J.H. (1965): On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.*, **43**, 139-146.
- Bestul, A.B. and Chang, S.S. (1964): Excess entropy at glass transformation. *J. Chem. Phys.*, **40**, 3731-3733.
- Bockris J.O'M., Mackenzie, J.D. and Kitchener, J.A. (1955): Viscous flow in silica and binary liquid silicates. *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1734-1748.
- Bondi, A. (1954): Free volumes and free rotation in simple liquids and liquid saturated hydrocarbons. *J. Phys. Chem.*, **58**, 929-939.
- Brearely, M., Dickinson, J.E. and Scarfe, C.M. (1986): Pressure dependence of melt viscosities on the join diopside-albite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **50**, 2563-2570.
- Bridgman, P.W. (1970): The physics of high pressure. pp. 398,

- Dover, New York.
- Brummer, S.B. (1965): On the relative roles of free volume and activation energy in transport processes in liquids: a comment on the paper of Macedo and Litovitz. *J. Chem. Phys.*, **42**, 4317.
- Cohen, M.H. and Grest, G.S. (1979): Liquid-glass transition, a free-volume approach. *Phys. Rev.*, **20**, 1077-1098.
- Cohen, M.H. and Turnbull, D. (1959): Molecular transport in liquids and glasses. *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164-1169.
- Cranmer, D. and Uhlmann, D.R. (1981): Viscosities in the system albite-anorthite. *J. Geophys. Res.*, **86**, 7951-7956.
- Cukierman, M. and Uhlmann, D.R. (1973): Viscosity of liquid anorthite. *J. Geophys. Res.*, **78**, 4920-4923.
- Doolittle, A.K. (1951): Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space. *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471-1475.
- Friedman, I., Long, W. and Smith, R.L. (1963): Viscosity and water content of rhyolite glass. *J. Geophys. Res.*, **68**, 6523-6535.
- Frost, T.P. and Lindsay, J.R. (1988): MAGMIX: A basic program to calculate viscosities of interacting magmas of differing composition, temperature, and water content. *Comput. Geosci.*, **14**, 213-228.
- Fulcher, G.S. (1925): Analysis of recent measurements of the viscosity of glass. *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, **8**, 339-355.
- Glasstone, S., Laidler, K.J. and Eyring, H. (1941): The theory of rate process. McGraw-Hill Book Co. pp. 486, New York.
- Goto, A. (1997): An experimental study on the viscosity of some silicate melts. Ph D thesis of Hokkaido University, pp. 55.
- Greet, R.J. and Turnbull, D. (1967): Test of Adam-Gibbs liquid viscosity model with o-Terphenyl specific heat data. *J. Chem. Phys.*, **47**, 2185-2190.
- Henry, D.J., Navrotsky, A. and Zimmermann, H.D. (1982): Thermodynamics of plagioclase-melt equilibria in the system albite-anorthite-diopside. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **46**, 381-391.
- Hochella, M.F. and Brown, G.E. (1985): The structure of albite and jadeite composition glasses quenched from high pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **49**, 1137-1142.
- Hummel, W. and Arndt, J. (1985): Variation of viscosity with temperature and composition in the plagioclase system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **90**, 83-92.
- Kani, K. (1934): The measurements of the viscosity of basalt glass at high temperatures. *Imp. Academ. Japan Proc.*, **10**, 79-82.
- 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, 195-200, TERRAPUB, Tokyo.
- Kirkpatrick, R.J. (1974): Kinetics of crystal growth in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. *Amer. J. Sci.*, **274**, 215-242.
- Kozu, S. and Kani, K. (1934): Viscosity measurements of the ternary system diopside-albite-anorthite at high temperatures. *Imp. Academ. Japan Proc.*, **10**, 29-32.
- Kumar, S. (1963): Viscosity and free volume of fused borates and silicates. *Phys. Chem. Glasses*, **4**, 106-111.
- Kumar, S. (1965): The flow units in glass. *Phys. Chem. Glasses*, **6**, 147-148.
- Kushiro, I. (1976): Changes in viscosity and structure of melt of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ composition at high pressures. *J. Geophys. Res.*, **81**, 6347-6350.
- Kushiro, I., Yoder, H.S. and Mysen, B.O. (1976): Viscosities of basalt and andesite melts at high pressures. *J. Geophys. Res.*, **81**, 6351-6356.
- Lejeune, A.-M. and Richet, P. (1995): Rheology of crystal-bearing silicate melts: an experimental study at high viscosities. *J. Geophys. Res.*, **100**, 4215-4229.
- Macedo, P.B. and Litovitz, T.A. (1965): On the relative roles of free volume and activation energy in the viscosity of liquids. *J. Chem. Phys.*, **42**, 245-256.
- Matheson, A.J. (1966): Role of free volume in the pressure dependence of the viscosity of liquids. *J. Chem. Phys.*, **44**, 695-699.
- McBirney, A.R. and Murase, T. (1984): Rheological properties of magmas. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **12**, 337-357.
- Murase, T. (1962): Viscosity and related properties of volcanic rocks at 800° to 1400°C. *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Ser. VII*, **1**, 487-584.
- 村瀬 勉 (1966): 溶融岩石の粘性に及ぼす圧力の影響について, 北海道大学地球物理学研究報告, **15**, 79-83.
- Murase, T. and McBirney, A.R. (1973): Properties of some common igneous rocks and their melts at high temperatures. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **84**, 3563-3592.
- 野瀬卓平 (1971): ポリマーのガラス転移, 日本ゴム協会誌, **44**, 961-972.
- Richet, P. (1984): Viscosity and configurational entropy of silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **48**, 471-483.
- Richet, P. (1986): Low-temperature heat capacity of diopside glass ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$): a calorimetric test of the configurational-entropy theory applied to the viscosity of liquid silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **50**, 1521-1533.
- Richet, P. and Bottinga, Y. (1984): Anorthite, andesine, wollastonite, cordierite and pyrope: thermodynamics of melting, glass transition, and properties of the amorphous phases. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**, 415-432.
- Riebling, E.F. (1966): Structure of sodium aluminosilicate melts containing at least 50 mole% SiO_2 at 1500°C. *J. Chem. Phys.*, **44**, 2857-2865.
- Scarfe, C.M. and Cronin, D.J. (1986): Viscosity-temperature relationships of melts at 1 atm in the system diopside-albite. *Amer. Mineral.*, **71**, 767-771.
- Seifert, F.A., Mysen, B.O. and Virgo, D. (1983): Raman study of densified vitreous silica. *Phys. Chem. Glasses*, **24**, 141-145.
- Shaw, H.R. (1963): Obsidian- H_2O viscosities at 1000 and 2000 bars in the temperature range 700 to 900°C. *J. Geophys. Res.*, **68**, 6337-6343.
- Shaw, H.R. (1969): Rheology of basalt in the melting range. *J. Petrol.*, **10**, 510-535.
- Stebbins, J.F., McMillan, P.F. and Dingwell, D.B. (1995): Structure, dynamics and properties of silicate melts. Reviews in Mineralogy, 32, pp. 616, Mineral. Soc. Am., Washington.
- Sun, K.H. (1947): Fundamental condition of glass formation. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **30**, 277-281.
- Taniguchi, H. (1992): Entropy dependence of viscosity and the glass-transition temperature of melts in the system diopside-anorthite, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **109**, 295-303.

- Taniguchi, H. (1993): On the volume dependence of viscosity of some magmatic silicate melts. *Mineral. Petrol.*, **49**, 13–25.
- Taniguchi, H. (1995): Universal viscosity-equation for silicate melts over wide temperature and pressure ranges. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **66**, 1–8.
- 谷口宏充 (2000): マグマ科学への招待—珪酸塩融体の構造と物性—. 裳華房 (印刷中).
- Taniguchi, H. and Murase, T. (1987a): Role of free volume in the viscous behavior of magma. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **82**, 189–202.
- Taniguchi, H. and Murase, T. (1987b): Some physical properties and melt structures in the system diopside-anorthite. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **34**, 51–64.
- Tauber, P. and Arndt, J. (1986): Viscosity-temperature relationship of liquid diopside. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **43**, 97–103.
- Tauber, P. and Arndt, J. (1987): The relationship between viscosity and temperature in the system anorthite-diopside. *Chem. Geol.*, **62**, 71–81.
- Toplis, M.J., Dingwell, D.B., Hess, K.-U. and Lenci, T. (1997): Viscosity, fragility, and configurational entropy of melts along the join $\text{SiO}_2\text{-NaAlSiO}_4$. *Amer. Mineral.*, **82**, 979–990.
- Urbain, G., Bottinga, Y. and Richet, P. (1982): Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **46**, 1061–1072.
- 宇平幸一 (1980): 気泡を含んだ液体の見かけの粘性についての実験的研究. 地震研究所彙報, **55**, 857–871.
- 横川敏雄 (1998): 高温融体の化学, 溶融酸化物の酸・塩基と化学構造. pp. 236, アグネ技術センター, 東京.
- Waff, H.S. (1975): Pressure-induced coordination changes in magmatic liquids. *Geophys. Res. Lett.*, **2**, 193–196.
- Webb, S.L. (1997): Silicate melts. Lecture Notes in Earth Sciences, pp. 74, Springer, Berlin.
- Weill, D.F., Hon, R. and Navrotsky, A. (1980): The igneous system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8$: variation on a classic theme by Bowen. Physics of magmatic processes. Princeton University Press, Princeton, N.J., 49–92.
- Wunderlich, B. (1960): Study of the change in specific heat of monometric and polymetric glasses during the glass transition. *J. Phys. Chem.*, **64**, 1052–1056.