地球内部におけるマグマ性珪酸塩融体の物性と構造

谷 口 宏 充*

1. は じ め に

地球科学には日頃なじみの薄い方でも、1986年11月15日に開始した伊豆大島噴火の壮絶さには目を奪われたに違いない。このような噴火現象を見ると、私達の立つこの大地の下には、高温でドロドロに溶けた岩石(マグマ)が実在していることを強く感ずる。マグマは地球創世期から現在に至る地球進化の歴史の中で、常に中心的な役割を荷なってきた。そのため、このマグマは何処で、何から、どのようにして発生したのか、そして、どのようにして上昇し、噴火に至るのか?という一連の疑問は地球科学にとって最重要研究課題の一つである。最近、これらの疑問を解決するにはマグマの物性と構造とに関する知識を欠かすことができない、という認識が強まりつつある。そのため、天然の火山岩、造岩鉱物組成はもとより、単純な珪酸塩やゲルマニウム酸塩の融体までもを対象とした物性、構造研究が地球科学分野の研究者達によって進められている。

本文では、他の関連分野では比較的なじみの薄いと思われる、珪酸塩融体の密度、粘性に対する圧力効果を中心にして紹介を行う。同時に、それらの地球科学における意義についても簡単に述べることにする。

2. 高温高圧下における融体の密度

高温高圧下における融体の密度を直接的に求めるには、現在、以下の2つの方法が使用されている。

* 大阪府科学教育センター地学教室主任研究員
Physical Properties and Structure of Magmatic Silicate Melts in the Earth's Interior; Hiromitsu Taniguchi (Science Education Institute of Osaka Prefecture, Osaka)
Keywords: silicate melt, magma, high temperature, high pressure, density, viscosity, earth's interior
1988年10月16日受理

(1) 球体落下 - 浮上法

藤井・久城⁽¹⁾によって開発された方法で、ピストンシリンダー型など比較的大容量の試料部分が確保できる高圧装置を用い、融体中を密度既知の球体を落下、浮上させ、基本的に Stokes の式を用いて密度を求める。密度の異なる2種類の球(1, 2)を同時に用いることにより、原理的には1回のランで次式から密度を得ることができる。

$$D = \frac{l_2 r_1^2 \rho_1 - l_1 r_2^2 \rho_2}{l_2 r_1^2 - l_1 r_2^2} \quad (1)$$

l : 球の移動距離, r : 球の半径, ρ : 与えられた温度, 圧力条件下における球の密度。図1に筆者の用いているピストンシリンダー型装置の試料部分の構成を示す。黒鉛製のヒータは温度勾配を少なくするため両端の内側部分にテーパをつけている。球の材料は温度、圧力条件および融体の予想される密度によって異なるが、落下球としては炭化珪素、カンラ

図1 ピストンシリンダー型高圧装置による、高温高圧下での融体の密度、粘度測定用試料部の構成。
 m : 融体。

ン石, Cr 透輝石などが使用され, 浮上球としては窒化ホウ素, 斜長石などが使用されている. この方法を用い, 現在約 2.5 GPa(25 kb)の圧力下まで測定されており, 将来, 高圧装置を変えることによって 10 GPa(100 kb)程度までは測定可能と思われる.

(2) 衝撃波実験

衝撃銃を用いて金属飛しょう体を数 km/s まで加速し, 融体に衝突させ高圧を発生する. 融体の密度は次の Rankine-Hugoniot の式によって求められる.

$$D = \frac{D_0 U_s}{U_s - U_p} \quad (2)$$

D_0 : 0.1 MPa(1 気圧)下での融体の密度, U_s : 融体中での衝撃波速度, U_p : 融体中での粒子速度. 融体に対する適用は Rigden ら⁽²⁾によって初めてなされ, 透輝石(Di)64: 灰長石(An)36 組成融体の密度を 1673 K 以上の温度条件下で, 34 GPa(340 kb)までの圧力下で求めた. この方法は, 球体落下-浮上法では達成することの困難な超高压下まで測定できるという利点がある. しかし, 温度の正確なコントロールが困難であり, また加圧の持続時間が μ s のオーダーであるため, 試料の状態が不明瞭であるという欠点がある.

現在までに, 高温高压下における測定は玄武岩⁽³⁾, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ⁽⁴⁾, Di-An⁽²⁾⁽⁵⁾ 組成の融体について報告されている. 図 2 は透輝石-灰長石系融体の液相

図 2 透輝石-灰長石系融体の高温高压下における密度. 透輝石: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, 灰長石: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

温度以上の条件下における密度と圧力との関係を示す. 測定温度は一定ではないが, 高压下での密度の測定誤差に比べれば測定範囲内での温度効果は無視できる. 多少のパラッキはあるものの, 圧力が増すに従って, 密度はほぼ直線的に増加してゆくことが読みとれる. 密度の増加は, 灰長石成分が多くなるほど急である. 言いかえると, 圧縮率は灰長石成分が増すほど大きい. その結果, 常圧下では透輝石融体のほうが密度が大きいのに対し, 約 0.8 GPa(8 kb)以上の高压下では灰長石融体の方が大きくなってしまふ. 一般に, 結晶では空隙が多いほどつぶされやすいため圧縮率が大きくなる傾向がある. 灰長石融体も, $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 四面体を基本的単位とした空隙の多い 3 次元網目構造をしているため圧縮率が大きい, と考えることができる. それに対して透輝石融体では, Ca や Mg イオンが SiO_4 四面体の作るクラスター構造中のすきまに入り, あたかも堅い球のような性質を示すため, より圧縮されにくいのであろう. また, 図 2 のデータなどから, 融体の圧縮率は対応する結晶の値より大きいことがわかる. たとえば, 透輝石の圧縮率は $0.88 \times 10^{-2} / \text{GPa}$ ($0.88 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{dyn}$) に対し, その融体では $1.2 \times 10^{-2} / \text{GPa}$ ($1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{dyn}$) となっている.

珪酸塩融体に更に圧力を加えるとどうなるであろうか? 図 3 に Di64An36 組成融体の密度と圧力との関係を示す. 温度は 1673 K 以上であり, 温度効果は無視している. 測定方法は 2 GPa(20 kb)以下⁽⁵⁾と 5 GPa(50 kb)以上⁽²⁾とは異なるが, 調和的な 1 本の圧縮曲線を引くことができる. 図から明らかのように高压下では低压下よりも圧縮されにくい. もちろん, この現象は高压下では空隙が圧力によって,

図 3 透輝石 64 灰長石 36 融体の超高压下における密度. 0.1 MPa(1 気圧)下はアルキメデス法, $\sim 2.0 \text{ GPa}$ ($\sim 20 \text{ kb}$)までは球体落下-浮上法, それ以上は衝撃波実験による.

より押し潰された状態にあるために生じる．これらの密度 - 圧力データは，一般に次の Birch-Murnaghan 状態方程式によって整理される．

$$P = \frac{3}{2} K \left\{ \left(\frac{D}{D_0} \right)^{7/3} - \left(\frac{D}{D_0} \right)^{5/3} \right\} \left\{ 1 - \frac{3}{4} (4 - K') \left[\left(\frac{D}{D_0} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (3)$$

D_0 は融体の 0.1 MPa 下における密度である．この状態方程式を用いると 0.1 MPa における体積弾性率 K と体積弾性率の圧力微分値 K' が求められる．図 3 のデータからは $K = 25.7$ GPa (257 kb), $K' = 4.37$ が得られた．地球科学領域では，これらの K , K' を様々な組成の融体について測定，整理し，任意の組成のマグマの，地球深部の任意の条件下における密度を計算によって推定しようと試みている．先に述べたように，融体の圧縮率是对応する結晶よりも一般に大きい．従って，高压下では融体と結晶との密度差は少なくなるが，融体のほうが重くなることはないと思われている．では，多成分系において，平衡に共存する融体と結晶との化学組成が異なる場合はどうであろうか？この場合も結晶の方が融体より重いのが一般的であるらしい．しかし，玄武岩質マグマと斜長石の場合 1 GPa (数 kb) 程度で密度が逆転し，斜長石の方が軽くなり，マグマ中では浮き上がることが示されている⁽¹⁾．月の高地を構成する斜長石に富む岩石は，かつて月が溶融し，生じたマグマ中で斜長石が浮き上がり，集積することによって形成されたと考えられている．似たような例は，46 億年前の創世期の地球でも起きたらしい．そこでは，地表から数 100 km の深さにおよぶマグマの海が形成され，～10 GPa (～100 kb) より高压下ではカンラン石の方が共存するマグマより軽くなり⁽⁶⁾，その結果，上方に濃集し，カンラン石からなる上部マントルが形成されたというシナリオが検討されている．

3. 高温高压下における融体の粘性

地球科学的に充分意味をもつ温度，圧力条件下で珪酸塩融体の粘度を測定し，ドラスティックな圧力効果を示してみせたのは久城⁽⁷⁾によってであった．測定方法は密度の場合と同様に，図 1 に示した圧力容器を用い，高压下にある融体中を密度ないし直径の異なる複数の球を落下，浮上させ，基本的に Stokes の式に従って粘度を求める．例えば，密度

の異なる 2 つの球を用いると，融体の密度測定と同一の実験から，次式で粘度を求められる．

$$\eta = \frac{2gt}{9} (\rho_2 - \rho_1) \frac{1}{l_2/r_2^2 - l_1/r_1^2} \quad (4)$$

g : 重力加速度， t : 球の移動に要した時間．図 4 に測定例を示す．従来の液体炭化水素や液体 B_2O_3 など多くの液体では圧力増加にともない粘度は上昇する．しかし，そのような傾向は，珪酸塩融体に関する既存のデータの範囲内ではむしろ少数派であり，逆に減少する曹長石融体のような例が多い．玄武岩や安山岩質マグマの場合も減少する．このことは，従来漠然と考えられていた地球深部におけるマグマの挙動についての予想「深部では粘度が大きくなるため，マグマの移動は地表に比べかなり困難になるであろう」を覆すものであった．その後，粘性と表裏一体の関係にある拡散現象においても，酸素イオンや網目形成イオンの拡散係数は圧力とともに増大することが見出され⁽⁸⁾，更に，分子動力学的計算⁽⁹⁾によってもうらづけられている．水の粘性も圧力とともに減少することは，以前から良く知られていた．水の場合，減少のメカニズムとして分子間の水素結合の変形ないし切断があげられている．では，珪酸塩融体の場合はどうであろうか？最初は，融体中の Al イオンの配位数変化によって説明された．すなわち，4 配位 Al イオンは Si イオンと同じく網目形成に加わるが，高压下で 6 配位 Al イオンに変化し，今度は網目を切断する役割に変わるため粘度は減少するという考えである．しかし，その後，分光学的研究から配位数変化は否定され，Al イオンを含まない組成においても粘度減少が見出されたこともあり，その説は捨てられた．では，現在どのように説明

図 4 高温高压下における曹長石⁽¹⁰⁾，玄武岩⁽¹⁾，透輝石⁽¹¹⁾ 融体の粘度．曹長石: $NaAlSi_3O_8$ ．

されているのだろうか？高温高压(<3 GPa(<30 kb)) 下からのクエンチガラス($\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$)のラマンスペクトル⁽¹²⁾によれば、圧力上昇にともない、T-O-T(T: Si, Al)間の角度がわずかながら減少する．X線動径分布関数法による解析⁽¹³⁾もこの結果を支持した．すなわち、圧力が増加するとT-O-T間の角度は減少し、それにともない網目を構成するリングのサイズが減少(例えば6員環から4員環)し、T-O間の結合が弱化する．この結合の弱化が粘性の低下をひき起こすと考えられている．では、一部の珪酸塩融体に見られる、粘度の上昇はどのように説明されるのだろうか？現在のところ、定説はない．しかし、説明の手がかりはある．図5⁽¹⁴⁾は0.1 MPa下における珪酸塩融体(B_2O_3 の1例を含む)中の自由体積(構成単位間の空隙)と粘度の圧力係数(1 GPa(10 kb)以下の低圧下での値)との関係を示す．この図から自由体積と係数との間には正の相関が読みとれる．つまり、透輝石融体のように自由体積が多ければ粘度は上昇し、逆に、曹長石融体のように自由体積の少ないものでは低下する．このことは、自由体積の多い融体は一般の液体と同様に自由体積理論で説明されることを示唆している．すなわち、圧力が増すと、自由体積が減少するため、粘度は増す．それに対して、自由体積の少ない融体では、網目構造が発達しており、絞り出される自由体積が少ないため、最初から網目構造の変形を生じ、粘度の低下をまねくものと考えられる．

更に、高压になるとどうなるのであろうか？現在のところ測定例は曹長石融体における1例⁽¹⁵⁾のみ

図5 0.1 MPa(1気圧)高温における融体中の自由体積 V_f と、低圧下における粘度の圧力係数。丸印は実験圧力範囲内で粘度が減少し続けるタイプ、四角印は上昇するタイプ、三角印は中間的なタイプ。Di: 透輝石, Ab: 曹長石。

である．その結果によれば7 GPa(70 kb)まで粘度は下がりつづける．このような粘度の低下がどこまでつづくのか、また、何故生じるのかという問題は極めて興味深い．分子動力学計算⁽¹⁶⁾によれば、珪酸塩融体に圧力が加わるにつれ、T-O-T間の角度とリングサイズは減少し、またAl, Siイオンは4配位から6配位に徐々に変化することが予想されている．いずれの現象も粘度の低下にむすびつく．T-O-T間の角度の低下は少なくとも1.5 GPa(15 kb)程度

図6 圧力増加にともなう単鎖構造の連続的な変形と6配位Si形成の模式図⁽¹⁹⁾．a~eの正四面体は SiO_4 四面体、fのやや変形した八面体は6配位Siによる SiO_6 八面体．×印はSiの位置を現している．

の低圧下ですでに始まることは確認⁽¹²⁾されている。曹長石組成のクエンチガラスの²⁷Al NMR 測定⁽¹⁷⁾によると、Al イオンの配位数変化は少なくとも 6 GPa(60 kb)の圧力下で起きることは確からしい。では、Si イオンの配位数変化はどうであろうか？超高压下からクエンチされた灰長石ガラス試料のスペクトルスコピー⁽¹⁸⁾によれば 25 GPa(250 kb)程度まで加圧しても 6 配位 Si の存在は証明されなかった。それに対し、灰長石ガラスを室温で、20 GPa(200 kb)まで加圧して、その場で測定したスペクトルには 6 配位 Si の存在を示すと考えられるピークが現れていた。これらのことは、超高压下の融体では 6 配位 Si が形成されても、それを 0.1 MPa 下にクエンチすることができないことを暗示している。図 6⁽¹⁹⁾は珪酸塩融体中の単鎖構造をした構成単位に、圧力を加えた場合の構造変化の模式図を示す。圧力が上昇するに従い Si-O-Si 間の角度は a から d のように減少し、約 100°(e)になると、それまで SiO₄四面体の中心にいた Si イオンは SiO₆八面体を作るようにその中心位置に移動する(f)。このような構造の一連の変化はいわば弾性的であり、圧力を取り除くと逆方向に進み、6 配位 Si がクエンチガラス中には見出されない理由とされている。

4. お わ り に

いま、地球科学はプレートテクトニクス説に続き第 2 の変革期を迎えようとしている。そこでは、従来の地球科学で取り扱われてきた数億年のタイムスケールが一挙に 46 億年前の地球創世期にまでさかのぼり、また、今まで地球に限られていた対象が、各惑星や衛星にまで広がろうとしている。そこでは数 100 km におよぶ深さのマグマの海が形成され、

その海の中で鉱物が浮き、沈み、そして金属鉄が分離沈降し地球をはじめとする惑星の成層構造が形成されたという。いわば、地球最古の、そして最大規模の製鉄が行われたらしい。このようなシナリオがどれだけ正しいのか、あるいは代わりうるシナリオとはどのようなものなのか、決して、地球科学者だけで解決できる問題ではない。珪酸塩融体の物性、構造、融体と鉱物あるいは金属鉄との相互作用など、地球科学と金属精錬、ガラス工学分野の研究者達との交流が必要のように思える。

文 献

- (1) T.Fujii and I.Kushiro: Carnegie Inst. Washington Yearb., 76(1977), 419.
- (2) S.M.Rigden, T.J.Ahrens and E.M.Stolper: J. Geophys. Res., 93(1988), 367.
- (3) I.Kushiro: Carnegie Inst. Washington Yearb., 81(1982), 305.
- (4) C.M.Scarfe, B.O.Mysen and D.Virgo: Carnegie Inst. Washington Yearb., 78(1979), 547.
- (5) H.Taniguchi: Tech. Rep. ISEL, (1988), 1.
- (6) C.B.Agee and D.Walker: J. Geophys. Res., 93(1988), 3437.
- (7) I.Kushiro: J. Geophys. Res., 81(1976), 6347.
- (8) N.Shimizu and I.Kushiro: Geochim. Cosmochim. Acta., 48(1984), 1295.
- (9) C.A.Angell, P.Cheeseman and S.Tamaddon: Bull. Mineral., 106(1983), 87.
- (10) I.Kushiro: Earth. Planet. Sci. Lett., 41(1978), 87.
- (11) M.Brearely, J.E.Dickinson Jr. and C.M.Scarfe: Geochim. Cosmochim. Acta., 50(1986), 2563.
- (12) S. K. Sharma, D. Virgo and B. O. Mysen: Am. Min., 64(1979), 779.
- (13) M.F.Hochella and G.E.Brown: Geochim. Cosmochim. Acta., 49(1985), 1137.
- (14) H.Taniguchi and T.Murase: J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., 82(1987), 189.
- (15) 藤井敏嗣: 私信.
- (16) Y.Matsui and K.Kawamura: Materials science of the earth's interior, Terra Scientific Publications, Tokyo, (1984), p.3.
- (17) E.Ohtani, F.Taulelle and C.A.Angell: Nature, 314(1985), 78.
- (18) Q.Williams and R.Jeanloz: Material Research Society 1987 Spring Meeting, Abstract, (1987), 312.
- (19) E.M.Stolper and T.J.Ahrens: Geophys. Res. Lett., 14(1987), 1231.