重力場における Mg_2SiO_4 の分解反応と C 層の成因

名古屋大学理学部地球科学教室 島津康男

(昭和 32 年 12 月 18 日受理)

Decomposition Reaction of Mg_2SiO_4 within the Gravitational Field and the Origin of the C-Layer

Yasuo SHIMAZU

Institute of Earth Sciences Nagoya University

(Received Dec. 18, 1957)

The possibility of a chemical decomposition of Mg_2SiO_4 at the pressure condition of the C-layer is discussed. The discussion is based upon an assumption that a gravitational separation due to density differences as well as chemical interactions among participating components controls the equilibrium condition of stable phases. It is concluded that Mg_2SiO_4 is decomposed into MgO and SiO_2 and SiO_2 is squeezed upwards at depths of about 600 km. The gradual change in the character of the C-layer with depth is explicable in terms of the metastable state of Mg_2SiO_4 . It is remarkable that the quantity ϕ of MgO is nearly equal to the observed ϕ of the D-layer. The squeezing of SiO_2 is discussed based upon a theory of thermodynamics of irreversible processes. The squeezing process has some relations to the terrestrial evolution.

§ 1. はじめに

地球の表面から数百 km の深さのところに地震波速度の異常がみとめられることを、H. Jeffreys がいいだしてからはや 20 年以上になる。この異常なところは 20° 不連続層といわれている。一般に速度は深いところへ行くほどふえるが、そのふえかたが 400~1,000 km の深さで異常に大きいとする Jeffreys と、むしろ 100~200 km の深さで速度が少しへつて数百 km のところでは何の異常もみとめられないとする B. Gutenberg との論争は、まだおさまりがついていない。一方 K.E. Bullen は地球の密度分布をしらべて中間層の中に何らかの形で密度が不連続になつているとしないと、地球全体が力学的に安定にならないことを示した。彼は Jeffreys の速度分布を使つて中間層の密度分布をきめ、それを B 層 (33~413 km の深さ)、C 層 (413~984 km)、D 層 (984~2,898 km) の三つの部分にわけている。Jeffreys のいう 20° 不連続層、すなわち Bullen の C 層は多くの人の興味をひくにいたつた。今のところ C 層の成因について次の二つの考えかたがある。

(A) B, D 層は化学的に同じもので出来ており、ただ結晶構造がちがうだけである。C 層はその二つの結晶型のうつりかわる部分である。

(B) B, D 層は化学的にちがつたものから出来ている。

この論文の考え方は (B) の中に入るものである。

他方 F. Birch は中間層を作っているものの物理的性質を論じ、B, D 層はそれぞれかなり一様であることを示した。従つて各々の層の中では、深さとともに圧力がふえることによつてものがちぢみ、みかけ上密度と速度がふえているだけである。常圧、常温のもとにおくと、B, D 層を作っているものの密度 (ρ_0)、速度 (ϕ_0) はそれぞれ $\rho_0=3.30, 4.05 \text{ gr/cm}^3$; $\phi_0=35, 50 \text{ (km/sec)}^2$ になることが推定された。ここで ϕ_0 は $\phi_0=V_p^2-\frac{4}{3}V_s^2$ によつて縦波、横波の速度 V_p, V_s とむすびついた量である。しかし Birch によると、C 層の中ではものの一様性が保証されず、密度や速度のましが圧力のためのちぢみだけによるとは思われない。

§ 2. $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgSiO}_3\text{-MgO-SiO}_2$ 系の平衡条件

前の節にあげた B 層の ρ_0, ϕ_0 は、かんらん石のそれにほとんど等しい。岩石学からいつても、又地球の中の元素分布についての地球化学的な議論からいつても、Mg, Fe の珪酸塩すなわちかんらん石 $[(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4]$ や斜方輝石 $[(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{SiO}_3]$ の B 層での重要性はあきらかである。そこで高压、高温のもとで Mg-Fe-Si-O の四元素がどのような安定鉱物をつくるか考えてみよう。ただしこの化学系は重力場の中におかれている。従つて各々の成分が化学的にむすびつこうとする力と、重いものは下に軽いものは上にわかれようとする重力の分離作用とがつりあうようになつて平衡状態をたもつものとする。以上のような平衡状態についての一般的な議論は著者が前におこなつたことがある¹⁾。結果をかんたんにかくと次のとおりである。

であらわされる化学反応において、密度については $\rho_B > \rho_A > \rho_C$ がみたされているものとし、成分 C は他の成分にくらべて移動しやすいと考える。圧力 P での反応の平衡温度 T° は

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{P, T^\circ} &= \Delta G_{0, T^\circ} + P \Delta V_{eff} = 0 \\ \Delta V_{eff} &= V_B - V_A + \frac{\rho_C}{\rho_A} V_C \end{aligned} \right\} (2)$$

であたえられる。ここで ΔG は右方への反応にともなう Gibbs 自由エネルギーの変化、 V は分子容である。Mg, Si, O の三成分系において可能な反応鉱物は、中間層での圧力、温度範囲で

である。(2) を (3) の連立反応系に適用してえられた平衡図を Fig. 1 に示した。この場合、

計算のつづきとしては、 $\Delta G_{0,T^\circ}$ を反応熱，各成分の比熱，エントロピーについての実験値から熱力学によつて求めればよい。その方法は前述の論文 (1) にあるからここでははぶき、又くわしい数値はほかの論文 (2) にゆづる。なお SiO_2 は上方へしぼりだされる成分と考えているが、これは最近しられた高压での安定相 (coesite) の形をもつものとした。普通の quartz と coesite との相平衡は Fig. 1 に示したとおりである。又 Fig. 1 の中の “melting” および

Fig. 1. Stability curve of Mg_2SiO_4 (F)- Fe_2SiO_4 (Fa)- MgSiO_3 (E)
- MgO (P)- FeO (W)- SiO_2 (Co)

“adiabatic” はそれぞれ融点分布，断熱温度分布であつて，実際の温度は両者の間にあると思われる。Fig. 1 からえられる結論は次のとおりである。

MgSiO_3 は 200 km より浅いところでのみ安定であり，それより深いところでは Mg_2SiO_4 が安定だが，600 km の深さでこれも MgO に分解してしまう。従つて D 層に当る部分では MgO だけが安定となる。 Fe_2SiO_4 - FeSiO_3 - FeO を加えても同じようなことがいえる。常圧のもとにおいてさえ Fe_2SiO_4 が Mg_2SiO_4 より不安定なことはよく知られており，又 Fe_2

SiO_4 と SiO_2 との密度差が大きいことから, Fe_2SiO_4 の安定な範囲は 100 km より浅いところにかぎられる. MgO の $\phi_0 = 47 \text{ (km/sec)}^2$ が D 層のそれ [$\phi_0 = 50 \text{ (km/sec)}^2$] とほぼ等しいことは注目すべきである. MgO の高圧, 高温での物理的性質については, 現在研究をすすめてつある. もしも各成分の圧縮性を考えにいと, Mg_2SiO_4 の安定な範囲はもうすこし浅くなる. SiO_2 の上方へのしぼりだしを考えなくても, その異常に大きな圧縮性だけから, Mg_2SiO_4 がある深さで $2\text{MgO} + \text{SiO}_2$ に分解することは前にも示したことがある³⁾. しかし, このような酸化物の混合層は, SiO_2 の ρ_0 , ϕ_0 が小さいために D 層の値にはほどとおくなってしまう. SiO_2 がたとえ coesite の相であつても混合層では ρ_0 , ϕ_0 が小さすぎる. 又, FeO の ϕ_0 は MgO のそれより小さいから, FeO が多くなるほど FeO-MgO の混合相の ρ_0 は大きくなつても ϕ_0 はへつて, D 層として不適当な値を与える.

もし D 層が FeO-MgO からできているとした時, 地球全体としての元素比はどのような値をとるだろうか. 簡単のために主な成分 Fe-Mg-Si-O について, Fe に対する相対的な存在比を求めると Table. 1 になる. ここで Model 2 は D 層の FeO , MgO を生ずるに必要な

Table 1. Relative atomic ratio of elements

	O	Si	Mg	Fe
Model 1	2.67	0.29	1.87	1.00
Model 2	2.73	0.46	1.62	1.00
Model 3	2.19	0.67	1.50	1.00
Model 4	40.0	10.0	9.0	1.00
Meteorites	1.75	0.50	0.45	1.00
Sun	8.5	0.50	0.50	1.00
Universe	12.2	0.55	0.59	1.00
Model 1	B, C layers Mg_2SiO_4 90%, Fe_2SiO_4 10%			
	D layer MgO 90%, FeO 10%			
	Core Fe			
Model 2	Model 1 + squeezed SiO_2			
Model 3	B, C, D layers Mg_2SiO_4 90%, Fe_2SiO_4 10%			
	Core Fe			
Model 4	The whole earth is composed by Mg_2SiO_4 90%, Fe_2SiO_4 10%			

なだけの SiO_2 をくわえたものである. Si の量はどの Model でも似たような値をとるが, 核全体を珪酸塩又は酸化物と考えると一寸ぐあいかわるそうである.

§ 3. C 層の成因

C 層の重要な性質の一つは, それが地殻の底や核との境にみられるようなはつきりした境界でなく, 数百 km のはばをもつて速度がだんだんにうつりかわっているところにある. Mg_2SiO_4 の分解反応とこの事実との関係を考えてみよう,

600 km の深さにあたる圧力と温度のもとで Mg_2SiO_4 はほとんど不安定になるが、分解は吸熱反応なので反応をはじめるには反応系に熱エネルギーを与える必要がある。局部的に温度があがると、局部的に分解がはじまり、 SiO_2 がしぼりだされればその結果体積はへる。そのための仕事は自由エネルギーをへらすから反応はさらにすすむ。以上の議論は非可逆過程の熱力学をつかつて行うことができる。その詳しいことは他の論文 (4) にゆづることにして、物質の移動速度にくらべて反応速度の方がはるかに大きい吸熱反応の場合について、結果だけを簡単にかくことにしよう。

温度勾配が一定にたもたれるような系では、温度の高い部分で圧力がへることによつて、化学反応と熱および物質の流れとが定常的につりあうことができる。その場合、系の外からうけた熱は、エネルギーの流れとして温度の低い方へ伝えられるが、物質の流れは熱対流の形をとるので、物質の集中はおこらない。圧力勾配が一定にたもたれるような系では、圧力の高い部分の温度を高めることによつて定常的なつりあいがえられ、物質は圧力の低い方へ集中するような一方向への流れをとまなう。もちろん同時にエネルギーもはこばれる。最後の平衡状態は (2) であらわされることになる。この平衡状態は浸透膜によつてへだてられた二つの系の間の平衡にいたものである。

我々の場合は、圧力勾配が一定にたもたれる系に近いであろう。圧力勾配は重力場によつて与えられている。熱は放射性物質の局部的集中、又は D 層の中での熱対流によつて与えられるとすると、いずれの場合でも $10^{-6} \text{ cal/cm}^2 \text{ sec}$ の程度であり、これが反応自由エネルギーの 10% とすれば反応速度は C 層の厚さにして 0.1 cm/year である。 SiO_2 のしぼりだしが地球の年齢 ($\sim 5 \times 10^9 \text{ year}$) の間に大規模におこなわれるためには、 10^{-8} m/sec 以上の速度を必要とするから、単純な分子又はイオン拡散ではあきらかに不充分である。流体力学であつかえるような流れ、すなわち岩脈のような形でわれ目の中をとつていかねばならない。もし熱エネルギーの集中によつて反応がはじまると、はじめは SiO_2 がにげられなくて体積をますから、そのための歪力で新しいわれ目ができるかもしれない。これで圧力は下り反応はすすむ。又珪酸塩の融点は圧力がへると共にさがるから、しぼりだされて上方に動く SiO_2 は液体の形をたもつて移動をたすける。もし移動速度が反応速度より十分に大きければ、融点は常圧での値に近づくことが示される⁴⁾。

Table 1 の中のしぼりだされた SiO_2 の量は、現在の地殻の質量の 9% のにすぎない。地球進化の初期に SiO_2 が大量に空間へにげたとも考えられるが⁵⁾⁶⁾、次のようにも考えられる。前に示した 600 km という Mg_2SiO_4 の分解する深さは、現在の圧力、温度分布に対応した最小の値、もしくは最後の平衡状態に相当するものである。もししぼりだしが十分に起りきれな

いとすると、600 km より深いところでも Mg_2SiO_4 は準安定になつている。熱エネルギーの局部的な集中によつてはじめて反応がはじまる。C 層がはばをもつことはこのようにして説明される。又、C 層は地表へ物質とエネルギーをはこびだすもとになつていることになる。

§ 4. おわりに

§ 1. にのべたような C 層の成因についての (A), (B) 二つの考え方は、熱力学からみると共通のところがある。すなわち両者ともに、体積の減少をともなう吸熱反応である。しかし (A) が全く可逆反応であるのにくらべて、(B) は SiO_2 のしぼりだしという不可逆過程をともなつている点がちがつている。中間層が Mg_2SiO_4 以外の成分をふくむ複雑な系であるとするれば、結晶構造の変化又は分解反応のおこる深さが成分によつてちがつていることによつて、(A) によつても (B) によつても C 層がはばをもつことを説明できる。しかし、しぼりだしの速度と化学反応の速度とのかねあいを考えた方がよさそうである。又、(A) によつて密度のふえることは説明できて、 ϕ_0 が同時にふえることは説明しにくいようである⁷⁾。数百 km の深さで電気伝導度が急にふえるという事実が C 層の成因と関係しているものとすれば、単なる結晶構造の変化では説明できそうにない。

C 層の成因としての Mg_2SiO_4 の分解は一つの仮説にすぎないが、地殻や核の形成、造山運動のエネルギーといった地球進化の問題に関連して、不可逆過程をともなう現象は地球内部の状態を実現する上に重要な役わりをはたしていることはまちがいない。次の論文では、岩漿分化の問題をこの立場から論ずるつもりである。

参 考 文 献

- 1) Shimazu, Y.: Chemical phase equilibrium and physical structure within the earth's mantle. Jour. Phys. Earth, **4** (1956), 1~6.
- 2) Shimazu, Y.: A Chemical phase transition hypothesis of the origin of the C layer within the mantle of the earth. Jour. Earth Sci., Nagoya Univ. (in preparation)
- 3) Shimazu, Y. and M. Kumazawa.: 地球内部における $2\text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ の平衡条件. 地震. **9** (1956), 57.
- 4) Shimazu, Y.: A theory of physico-chemical reactions under a non-uniform field and its application to a study of thermodynamical state of the earth. Jour. Earth Sci. Nagoya Univ. (in preparation)
- 5) Shimazu, Y.: Chemical equilibrium within self-gravitating planets and internal constitution of the earth. Jour. Phys. Earth, **4** (1956), 43~47.
- 6) Kuiper, G.P.: The Atmospheres of the sun and planets, Chap. 12, University Chicago Press, (1951).
- 7) Miki, H.: “地球内部の温度” 及び “C 層について(続)” の再検討. 地震 **9** (1957) 235~236.
Shima, M.: On the variation in bulk modulus density in the mantle. Jour. Phys. Earth, **4** (1956) 7~10.