

The structures and physical properties of magmas

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00034853

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



マグマの構造と物性

(研究課題番号 09044069)

平成9年度～平成10年度科学研究費補助金（国際学術研究）

研究成 果 報 告 書

平成11年3月

研究代表者 奥野正幸

（金沢大学・理学部・助教授）



8000-73486-9

はしがき

本報告書は平成9年度～平成10年度科学研究費補助金（国際学術研究）による「マグマの構造と物性」（課題番号09044069）の研究成果をまとめたものである。

本補助金を交付いただいた文部省・関係各位、ならびに、本研究の遂行にあたりご協力、ご援助をいただいた共同研究者、その他の方々に深く感謝申し上げます。

研究組織

研究代表者：	奥野正幸	(金沢大学・理学部・助教授)
研究分担者：	木原國昭	(金沢大学・理学部・教授)
	Bruno Reynard	(France, Ecole Normale Supérieure, Laboratoire des Science de la Terre, CNRS 1st class Researcher)
	Christian Willaime	(France, Université de Rennes I, Institut de Géologie, Professor)

研究経費

平成 9 年度	1,800 千円
平成 10 年度	1,500 千円
計	3,300 千円

研究発表

(1) 学会誌等 (発表者名、テーマ名、学会誌名、巻号、ページ、年)

1、B.Reynard, C. Remy & F. Takir, High-pressure Raman spectroscopic study of Mn_2GeO_4 , Ca_2GeO_4 , Ca_2SiO_4 , and $CaMgGeO_4$, olivines., Phys. Chem. Minerals, Vol.24, 77-84, 1997.

2、K.Miyake, S. Arai & M. Okuno, Petrology of Peridotite and Chromite in Wakamatsu Mine of the Tari-Misaka Ultramafic Complex, Western Japan., Resource Geology, Vol.47, 211-221, 1997.

3 *、Y. Muraoka & K. Kihara, The temperature dependence of the crystal structure of berlinit, a quartz-type form of $AlPO_4$., Phys. Chem. Minerals, Vol.24, 243-253, 1997.

4 *、B. Reynard and SL. Webb, High temperature Raman spectroscopy of $Na_2TiSi_2O_7$ glass and melt: coordination of Ti^{4+} and nature of the configurational change in the liquid, Eur. J. Mineralogy, Vol. 10, 49-58, 1998.

5 *、G.Quérel & B. Reynard, Symmetry and disorder in garnets on the pyrope ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$)-majorite ($Mg_4Si_4O_{12}$) join from Cr^{3+} luminescence spectroscopy., Geophy. Res. Let., Vol.25, 195-198, 1998.

6 *、M. Okuno, S. Nakagami, Y. Shimada, K. Kusaba, Y. Syono, N. Ishizawa, & H. Yusa, Structural Change of a Volcanic Glass (obsidian) under High Pressure., The Review of High Pressure Science and Technology, Vol.7, 128-130, 1998.

7 *、奥野正幸、高畠敬右、大久保昭宏、草場啓治、庄野安彦、珪酸塩ガラスの高密度化とその構造変化、東北大学金属材料研究所共同研究報告書、250-251、1998。

8 *、M.Schmücker, H. Schneider, K.J.D. Mackenzie, & M. Okuno, Comparative ^{27}Al NMR and LAXS Studies on Rapidly Quenched Aluminosilicate Glasses., J. Eur. Ceram. Soc., Vol.19, 99 - 103, 1999.

9 *、B. Boizot, G. Petite, D.Ghaleb, B. Reynard, & G. Calas, Raman study of b-irradiated glasses., J. Non-Cryst Solids, Vol.243, 268-272, 1999.

10 *、M. Okuno, B. Reynard, Y. Shimada, Y. Syono, & C. Willaime, A Raman spectroscopic study of shock-wave densification of vitreous silica., Phys. Chem. Minerals, 1999, in press.

11 *、B. Reynard, M. Okuno, Y. Shimada, Y. Syono, & C. Willaime, A Raman spectroscopic study of shock-wave densification of anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) glass.Phys. Chem. Minerals, 1999, in press.

12 *、B. Reynard, C. Lécuyer, & P. Granjean, Crystal-chemical controles on REE concentrations in biogenic apatites., Chem Geol ,1999, in press

13、G. Fiquet & B. Reynard, Equation of state of magnesite., Ameri. Min., 1999, in press.

14、NL. Ross & B. Reynard, The $P2_1/c$ to $C2/c$ transition in (Mg, Fe) SiO_3 pyroxenes., Eur. J. Mineral., 1999, in press.

15 *、奥野正幸、高畠敬右、田口忠史、草場啓治、福岡清人、庄野安彦、珪酸塩ガラスの高密度化とその構造変化、東北大学金属材料研究所共同研究報告書、1999、印刷中

(2) 口頭発表 (発表者名、テーマ名、学会等名、年月日)

1、M. Okuno, S. Nakagami, Y. Shimada, K. Kusaba, Y. Syono, N. Ishizawa, & H. Yusa,
Structural Change of a Volcanic Glass (obsidian) under High Pressure., AIRAPT-16&HPCJ-38,
Aug. 29, 1997.

2、M. Okuno, M. Schmücker, H. Schnaider, Structure analyses of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses.,
NCM7, Sept. 15, 1997.

3、高畠敬右・奥野正幸・庄野安彦、衝撃圧縮で生成した曹長石ガラスの構造、地球惑星
合同大会、1998年5月27日

4、木原國昭・松井正典、分子動力学シミュレーションによるベルリナイト (AlPO_4) の
構造転移の研究、日本鉱物学会、1998年10月8日

5 *、奥野正幸・荒木達郎、庄野安彦、Bruno Reynard、衝撃誘起カリ長石ガラスの構造、
高圧討論会、1998年11月11日

7 *、高畠敬右、奥野正幸、庄野安彦、アルバイト組成 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ガラスの衝撃圧縮に
による構造変化、高圧討論会、1998年11月11日

8 *、奥野正幸、田口忠史、草場啓治、島田康裕、貝沼数敏、Anorthite 組成ガラスの高密
度化に伴う構造変化、日本結晶学会、1998年11月22日

*印を付した発表論文ならびに口頭発表のアブストラクトは本報告の後半に収録されてい
る。

研究成 果

本研究は、地球及び太陽系惑星ならびに大型衛星の構成物質や火山活動のメカニズムの解明のための基礎的な情報を得るために、マグマ（珪酸塩融液）の原子レベルの構造とその物性の研究を行ったものである。これらの研究は地球の進化の解明や噴火予知のためにも重要である。本研究では、主にマグマの高温・高圧力下での構造とその結晶化について、フランスのB.Reynard博士のグループと共同して研究を行った。具体的には、フランスのグループが持つ、ラマン分光法による珪酸塩融液の研究での実績と経験及び代表者のグループのX線回折法による研究実績と経験を統合し、協力して行われたものである。本研究に対する補助金は、主として、両グループ共同しての実験や議論の機会を持つために使用され大きな成果を生む原動力となつた。

マグマや珪酸融液及びガラスの構造や物性についての研究は、従来よりX線回折法や分光法により、それぞれのエキスパートによって進められている。しかし、複数の手段と知識を緊密に統合した研究はほとんどなされていなかった。また、ラマン分光法による鉱物や珪酸塩融液についての研究は日本ではほとんど行われていなかった。これらの問題点を本共同研究で克服し、研究の発展に努めた。以下に、本研究で得られた成果を、対象としたガラスや融液の組成ごとに簡単にまとめ、さらに、公表された研究論文の内主要なもののが最後に付されている。

1. 斜長石組成 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ガラスの構造と物性

長石は地殻の主要な構成鉱物であり、この組成の融液についての研究は実際のマグマの構造や物性を知る上で非常に重要である。本研究ではまず、斜長石組成 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) のガラスの常圧下での構造をX線回折法とラマン分光法で詳細に調べた。その結果、Fig.1, 2 に示されるように、Ca, Al の増加に伴って、密度上昇とモル体積の減少がみられそれは、結晶での変化とは異なることを明らかにした。これは、ガラスの組成の変化に伴い構造が変化していることを示唆するもので、X線回折法やラマン分光法での研究ではこの変化はT-O-T角 (T=Si, Al) の減少に対応すること分かった (Fig.3, 4)。このことは、Ca, Al の増加に伴ってガラス構造中の SiO_4 , AlO_4 四面体の3, 4員環が増加していくことを示している。この研究は、地表もしくは地表地殻でのマグマの挙動を知る上で非常に重要である。

(この研究については、現在投稿論文を準備中である。)

続いて、斜長石組成 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) のガラスの高温・高圧力下での密度・構造の変化を調べた。熔融ガラスを東北大学・金属材料研究所のCubic プレスを用いて、4GPa/500°C, 7.7GPa/500°Cで圧縮し、ケンチし回収した試料についてその密度測定を行い、ラマン分光法、X線回折法により構造を解析し熔融ガラスからの構造変化を明らかにした (Fig.5)。その結果、斜長石ガラスは、高温・高圧力下では、まず SiO_4 , AlO_4 四面体の6員環が3, 4員環とそのリング構造を減少させて、密度が増加し、より高圧力ではAl

原子の配位数が4から6に変化することが明らかになった。この結果は、地殻下部もしくはマントル上部におけるマグマの移動についての重要な情報を与えるものである。

(この研究の一部は、98年11月の日本結晶学会で発表した。)

さらに、斜長石組成 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) のガラスについて、衝撃圧縮実験を行った。これは、隕石などの衝突にさいして、ガラスがどのように変化するかについての知見を与えるものである。衝撃圧縮実験は、東北大学・金属材料研究所の1段式火薬銃をもちいて、約40GPaまでの衝撃圧力を加えて行った。現在までのところ、灰長石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ガラスについてその構造変化の解析を終えている。その結果、灰長ガラスは、20GPaまでの圧力で約2%の密度増加をし、それ以上の圧力では密度が減少し熔融ガラスのそれにもどることがわかった。この変化については、X線回折法ではその原因は明らかにできなかったが、ラマン分光法による観察の結果、灰長石ガラスは衝撃圧縮の結果、構造中の SiO_4 , AlO_4 四面体3員環の増加により密度が上昇し、より高圧力側では、残留温度の上昇により高密度化した構造がアニーリングされもとに戻り、密度も減少することが明らかになった。この結果は、学術論文としてまとめられ出版される予定であり、この報告に添付されている (Reynard et al., 1999)。

2. 火山ガラス（黒曜石：Obsidian）の構造と物性について

天然の火山ガラス（黒曜石：Obsidian）は、火山活動の結果地表にあらわれたマグマが急冷されてできたものであり、より実際のマグマの環境の断面を知る重要な手がかりである。本研究では、フランス側分担者のB.Reynard博士が入手した、アイスランド・Krafla産の黒曜石について、その構造の温度・圧力並びに衝撃圧縮による変化を調べた。この試料は肉眼は、流離構造が見られず極細粒の組織からなっている。

まず、常温・常圧の状態での構造をX線回折法、ラマン分光法で解析した。顕微ラマン法での分析の結果、火山ガラスは熔融ガラスと異なるサブミクロン・スケール構造を持っていることが明らかになった。これは、火山ガラスに含まれる、微小なクリスタライトに関係すると考えられる。次にこの火山ガラスを、Cubic Press 装置を用いて、4GPa/500°Cで圧縮した。その結果、密度は約9%増加した。X線解析とラマン分光分析の結果、この密度増加は火山ガラスのTO4四面体の6員環の優勢な構造が3、4員環の優勢な構造に変化に起因することが明らかになった。この研究は、マグマが地表あるいは地表近くに達した場合には、完全な融液ではなく結晶核、晶子の混在した状態であり、物性予測もそれを考慮する必要があることを示している。

(Okuno et al., 1998 参照)

さらに、この試料についても衝撃圧縮実験ならびに常圧での加熱実験を行い、得られた試料についてX線回折法とラマン分光法による解析を行った。その結果、Fig.6のラマンスペクトルでクリスタライトによると考えられる700cm⁻¹付近のバンドの強度が衝撃圧縮で減少していることから、ガラス構造を持つ部分と結晶類似のクリスタライトからなる火山ガラスは、衝撃圧縮や加熱によって、ガラス構造を持つ部分が増大することが明らかになった。（この結果に、ついては現在発表準備中である。）

3. SiO_2 ガラスの衝撃圧縮による構造変化 (Okuno et al, 1999 参照)

SiO_2 組成の結晶相である石英は長石と同様地殻の主要な構成鉱物であり、 SiO_2 は地殻とマントルの主要な

組成である。よって、 SiO_2 組成のガラスや融液については多くの構造や物性に関する研究が行われている。しかし、その衝撃圧縮についての研究は従来ほとんど行われていない。前に述べたように、隕石などによる物質の変化についての情報は地球形成の歴史やその他の地球型惑星や大型衛星の形成に関しても重要な情報を与えると考えられる。そこで本研究の一環として、 SiO_2 組成のガラスの衝撃圧縮実験ならびに生成物の構造解析を行った。衝撃実験は斜長石等と同様にして行い、構造解析はやはりX線回折法とラマン分光法を併用して進めた。 SiO_2 組成のガラスの衝撃実験は過去に1例報告があるが、踏み込んだ構造についての研究は行われていない。本研究では、まずその密度変化と衝撃圧力の関係を明らかにした(Fig.7)。その結果、 SiO_2 ガラスの密度は26GPaで最大になり、より高い圧力では再び減少することが明らかになった。そこで、そのラマンスペクトル (Fig. 8, 9) を解析すると、これらの密度変化は衝撃圧によるSi-O-Si角の減少ならびに SiO_4 四面体の3員環の増加による密度上昇とより高圧での残留温度の上昇による構造の緩和での密度減少で説明することができた。この研究から、従来のX線回折法による研究では明確にできなかった SiO_4 四面体の3員環の存在が、珪酸塩ガラスの構造や物性を考える上で重要であることが初めて明らかになった。なお、この研究の詳細は学術論文として本報告に添付されている。

4、 Al_2O_3 - SiO_2 系ガラスの構造 (Schmucker et al., 1999 参照)

マグマのほとんどは SiO_2 と Al_2O_3 を主成分として含んだ珪酸塩融液である。よって、 Al_2O_3 - SiO_2 系融液についての研究は珪酸塩融液の研究で非常に重要である。しかし、この組成のガラスは熔融温度が高いこと、非常に結晶化しやすいことから、通常の熔融急冷法では作成することが困難である。本研究では、 Al_2O_3 - SiO_2 系ガラスを太陽炉と双ローラー法を用いた超急速冷法により作成し、得られた試料について構造研究を行った。今回は、 Al_2O_3 が25から60mol%のガラスを作成した。このガラスについてX線回折法ならびに核磁気共鳴(NMR)法での測定をおこない、主として、Al原子の酸素配位数を調べた。その結果、このガラスではAl原子は4配位か6配位をとり、 Al_2O_3 - SiO_2 系の結晶であるムライトと類似の近距離構造を持っていることが明らかになった。この研究結果を学術論文として出版され、本報告に添付されている。

5、その他の研究

1-4の研究の他にも、分子動力学法(MD法)による斜長石融液の構造のシミュレーション、放射線による珪酸塩ガラスの構造変化をはじめ、鉱物結晶の高温・高圧力下での相変化についての研究などを幅広く行った。これらの研究も、本研究の重要な部分を占めることは明らかで、関連論文のいくつかを本報告に添付した。

以上が、本研究で得られた主な成果である。これらの成果は日本側のグループとフランス側のグループの緊密な共同研究の賜物であり、本補助金は非常に有効であったと考える。本研究は一応完了したが、今後もさらに高度な研究について、フランスの研究者との連携を深めて行きたいと考える次第であります。

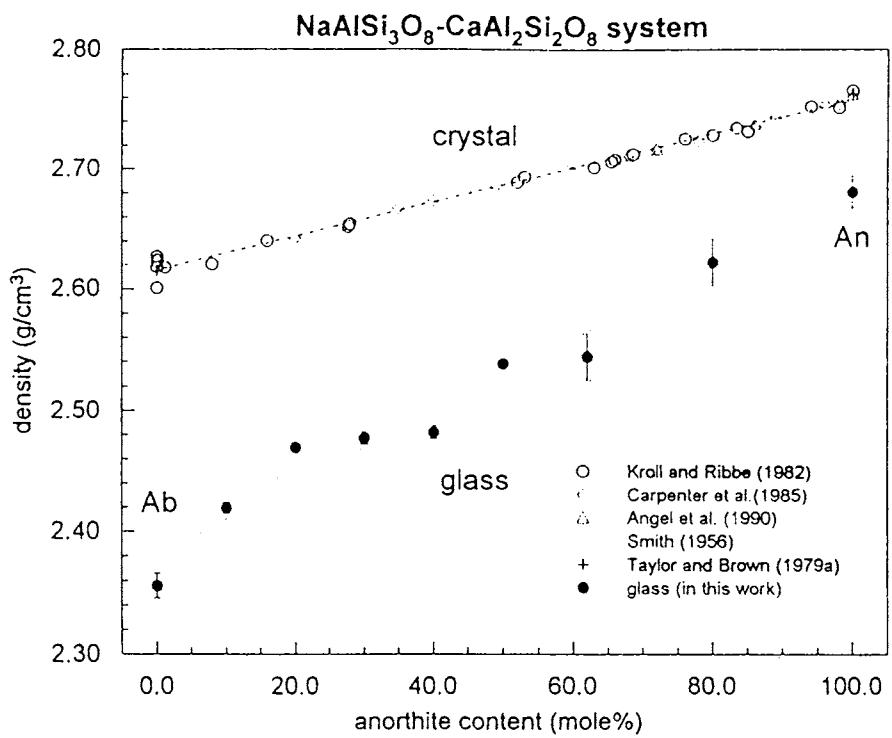


Figure 1.1. Relation between the densities of glasses and crystals and the compositions on the $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ join. The densities of plagioclase crystal obtained from X-ray diffraction experiments (Kroll and Ribbe, 1983; Carpenter *et al.*, 1985, Angel *et al.*, 1990, Smith, 1956; Taylor and Brown, 1979a).

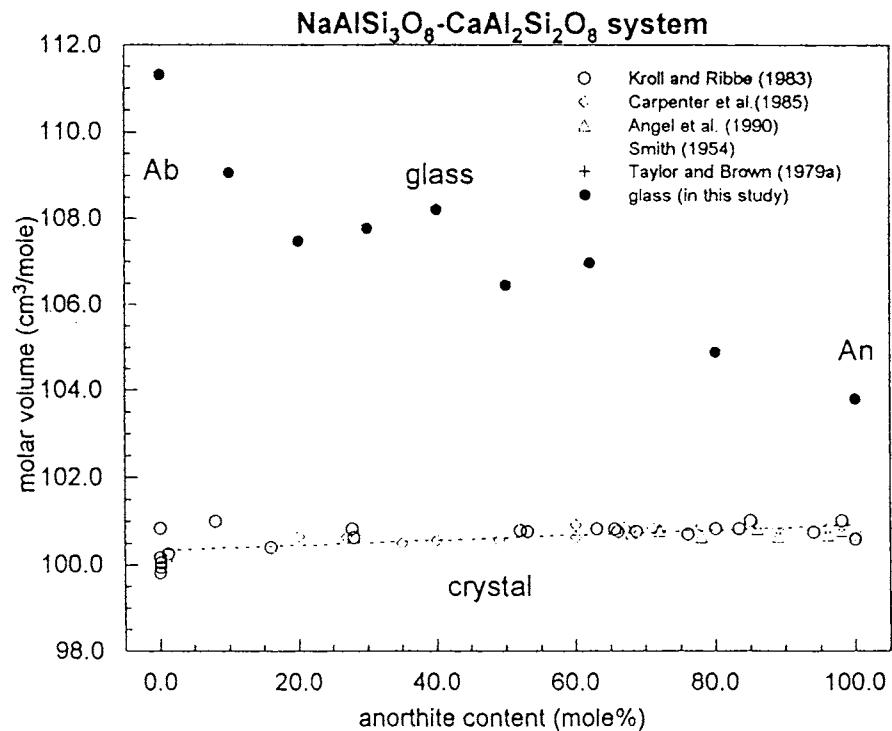


Figure 2 Relation between the molar volumes of glasses and crystals and the compositions on the $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ join. The molar volumes of plagioclase crystals obtained from X-ray diffraction experiments (Kroll and Ribbe, 1983; Carpenter *et al.*, 1985, Angel *et al.*, 1990, Smith, 1956; Taylor and Brown, 1979a).

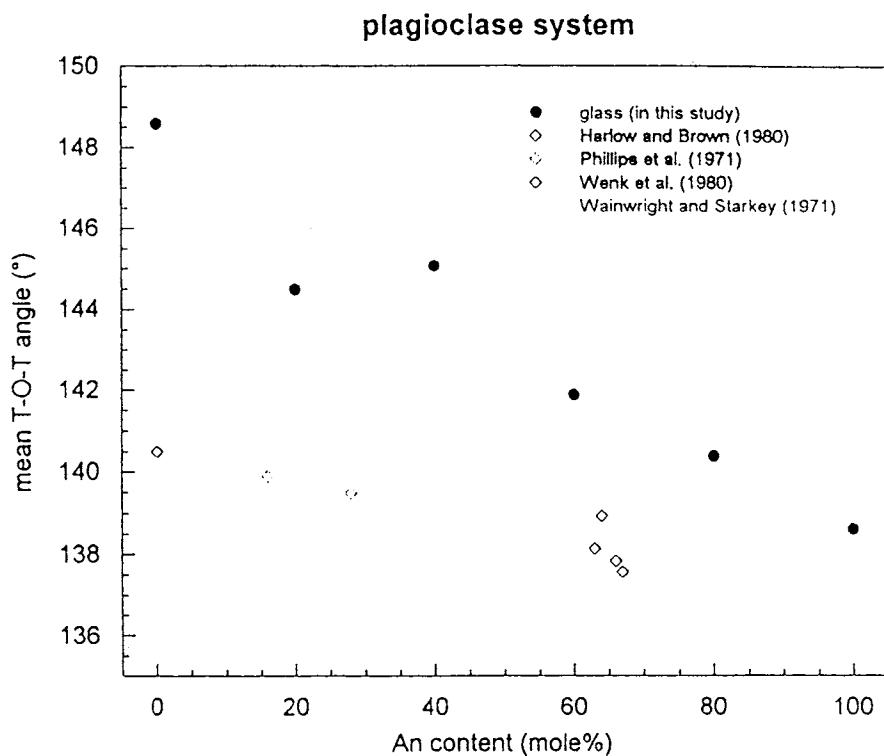


Figure 3 Mean T-O-T angles of plagioclase glasses and crystals. The mean T-O-T angles of crystals are obtained from X-ray diffraction experiments (low albite: Harlow and Brown, 1980; oligoclase crystals: Phillips *et al.*, 1971; labradorite crystals: Wenk *et al.*, 1980; anorthite: Wainwright and Strakey, 1971)

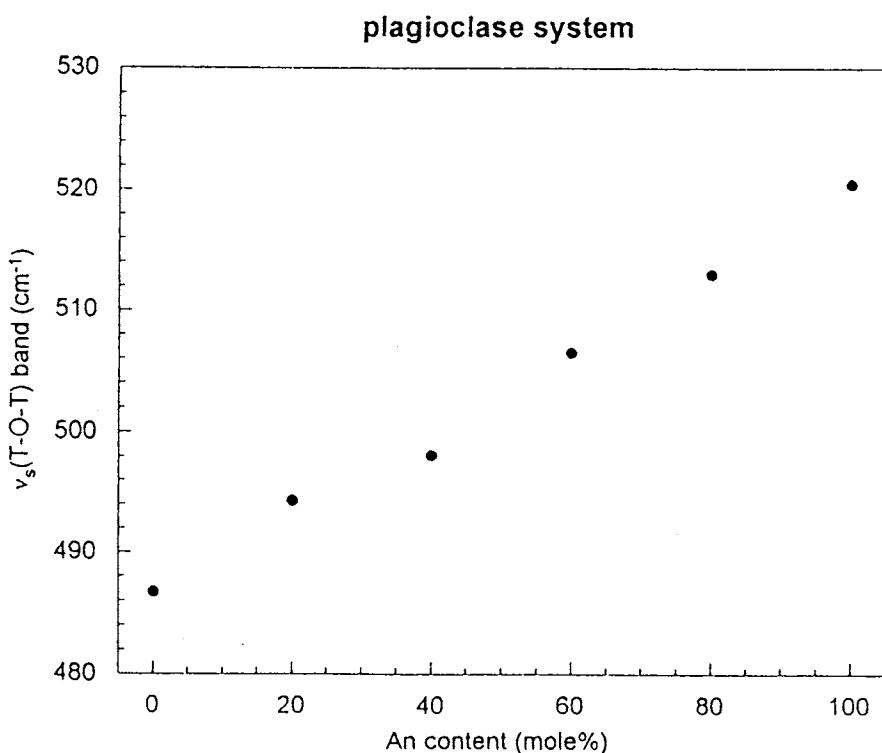


Figure 4 The positions of major peaks as a function of anorthite content.

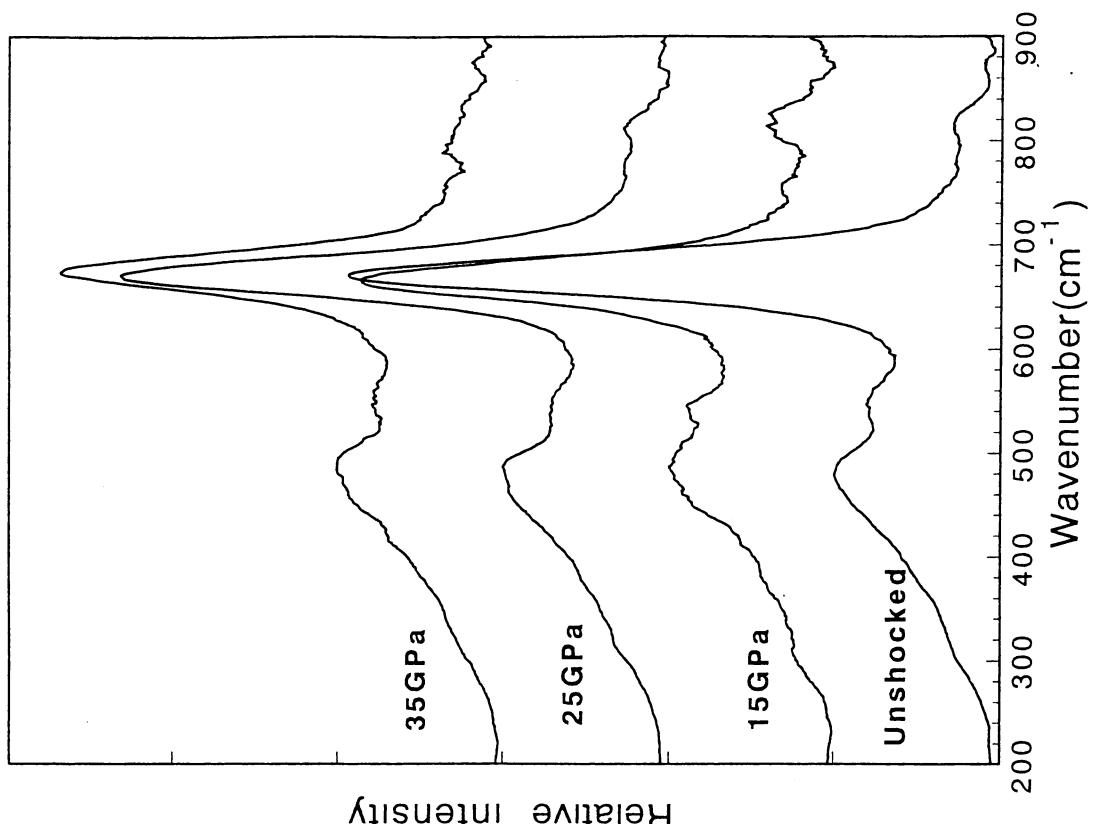


Fig.6 Raman spectra of the shocked obsidians

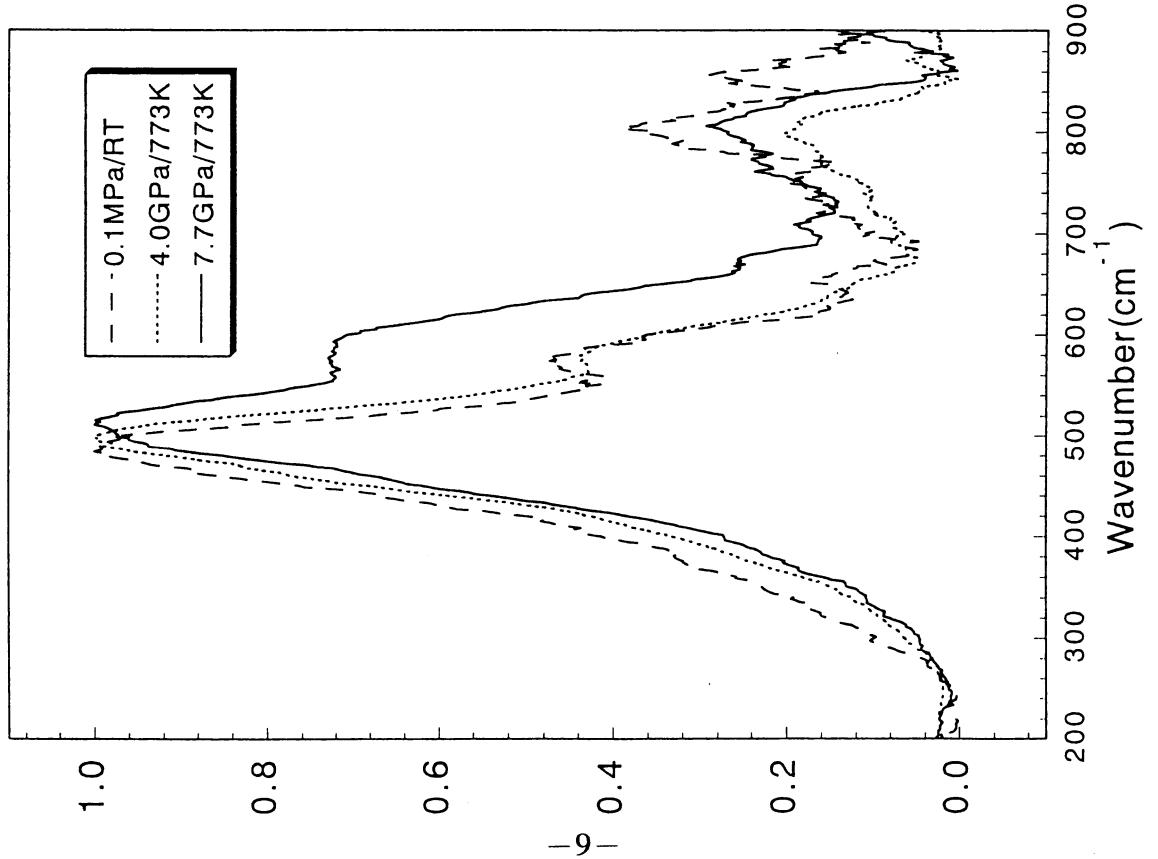


Fig.5 Raman spectra of densified albite(NaAlSi₃O₈) glasses

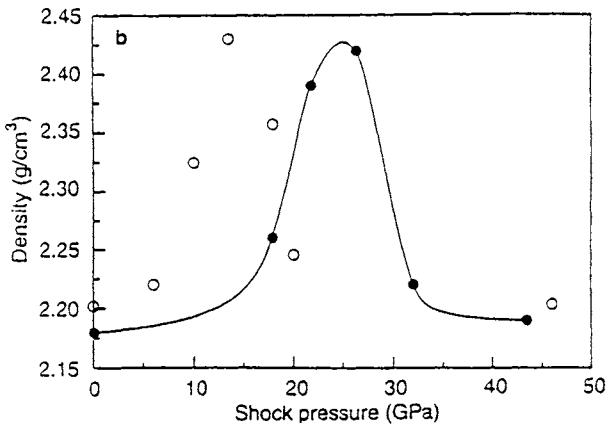


Fig.7 Density of SiO₂ glass as a function of shock pressure.

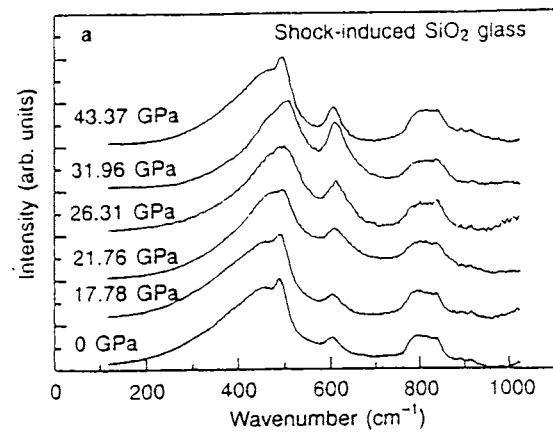


Fig.8 Raman spectra of shock densified SiO₂ glass.

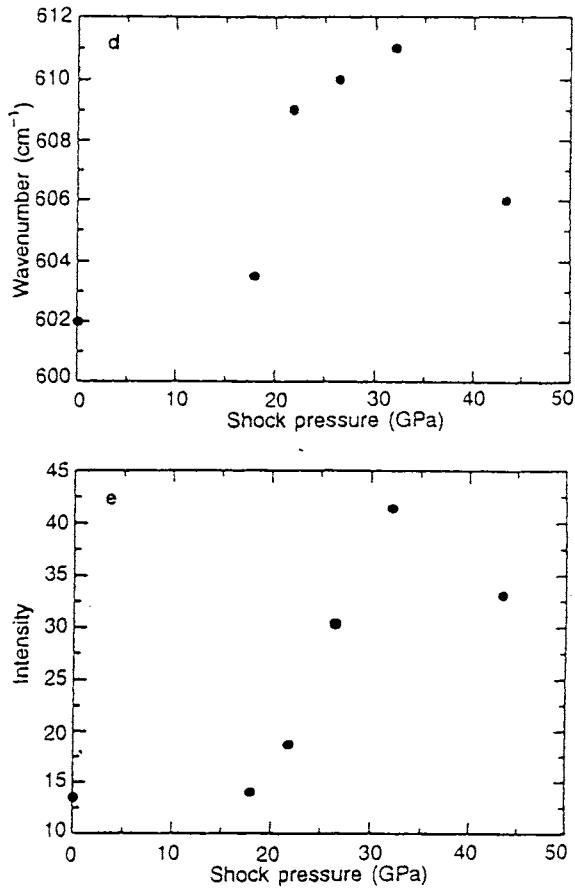
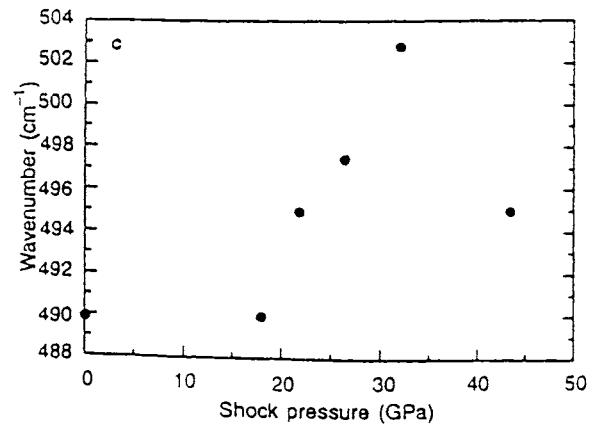
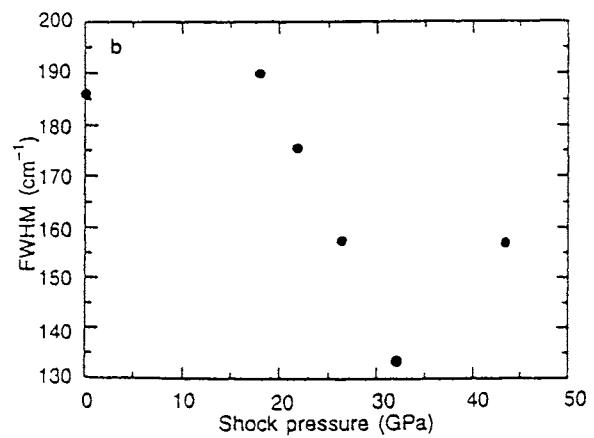
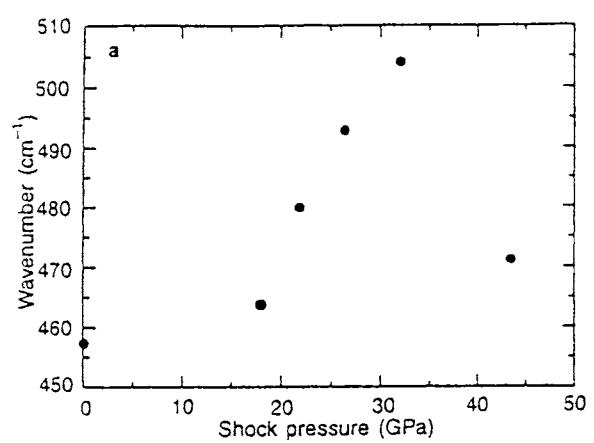


Fig.9 Variations of Raman frequency, peak width and intensity as a function of shock pressure. a Frequency and b peak width of the broad 455 cm⁻¹ band; c frequency of the D₁ band; d frequency and e intensity of the D₂ band