

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月18日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21340161

研究課題名（和文） 高温高压その場分光観察によるマグマへの水の溶解反応の研究

研究課題名（英文） In-situ spectroscopic observation of magma and water fluid at high temperature and high pressure

研究代表者

山下 茂 (YAMASHITA SHIGERU)

岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授

研究者番号：30260665

研究成果の概要（和文）：マグマ（ケイ酸塩メルト）と揮発性成分流体（水、水素、酸素、窒素）の反応を、ダイヤモンドアンビル・セルを用いた高温高压その場分光観察により調べた。分光システムに独自の改造を施し、高温高压下（「その場」）にある微小試料の赤外分光／ラマン分光を同時に行うことを可能にした。あわせて、炭素 13 同位体ダイヤモンド・ラマン圧力マーカーを実用化した。これらにより、マグマ-揮発性成分流体系の高温高压「その場」分光観察研究の新たな展開を行った。

研究成果の概要（英文）：Speciation reaction equilibria in silicate melts and multi-component fluids were investigated in-situ at high temperature and high pressure using an externally heated diamond anvil cell. FTIR/Raman spectroscopy was used as a probe. The spectrometers were modified to have a common optical axis near and in the sample chamber of the cell, which renders quasi-simultaneous FTIR/Raman measurements. This, in combination with a newly established ^{13}C diamond Raman pressure scale, provides a new development of in-situ spectroscopic study of magma-fluid systems.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,500,000	3,150,000	13,650,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野： 数物系科学

科研費の分科・細目： 地球惑星科学・岩石鉱物鉱床学

キーワード： マグマ・火成岩、高温高压実験

1. 研究開始当初の背景

(1) ケイ酸塩メルトと揮発性成分： 揮発性成分は、高压下では相当量がマグマの液相（ケイ酸塩メルト）に溶解する。なかでも水は、相当量が分子状 H_2O とOH族の二つの溶解種として溶解する。分子状 H_2O の一部は、メルト

のケイ酸ネットワークをつなぐ架橋酸素と反応してネットワークを切断し、新たにネットワークの末端を形成する。このとき、末端の酸素は非架橋酸素となり、分子状 H_2O からもたらされた水素イオンが結合してOH族を生じる（水の溶解種間平衡）。このようにしてケイ酸ネットワークが切断される、すなわち

ケイ酸塩メルトの重合度が下がると、メルトの物性は大きく変化する。例えば、粘性率の低下、リキダス温度の低下がよく知られている。さらに、メルトや他の揮発性成分(窒素や炭素)に対する酸化還元エージェントとして働き、揮発性成分全般のメルトへの溶解反応を支配する。これらの現象は、地球内部に発生するマグマの性質に密接に関わるものであり、その生成と物質輸送のダイナミクス、特に沈み込むスラブから定常的に水が供給されているマントルウェッジ内部のマグマ生成と物質輸送を理解する上で本質的な要素である。ところで、粘性率やリキダス温度はメルトの含水量に対して線形に変化しない。このことは、水の溶解種間平衡を決定することなしには、ケイ酸塩メルトへ水が溶解する現象をメルトの物性量の変化に関連づけることができない。ここに、ケイ酸塩メルト中の水の溶解種間平衡を明らかにする意義がある。

(2) 従来法の限界： 上に述べたような重要性にも関わらず、溶解種間平衡に関するデータは十分ではない。これは次のような事情による。これまでの研究はほとんど、含水ケイ酸塩メルトを高温高压から急冷して得られたガラス試料を観察して行われてきた。ところが、90年代になって水の溶解種間平衡が、現在達成可能な急冷速度では凍結できないことが確認された(ガラス転移温度で凍結される)。過去40年あまりの実験的研究の全面的な見直しが必要になったのである。

(3) 高温高压その場分光観察の導入： 外熱式ダイヤモンドアンビルセルは、ケイ酸塩メルトを水や他の揮発性成分とともに加圧しつつ、アンビル周囲に配したヒーターで加熱するもので、高温高压下の試料に、可視～赤外領域で光学的にアクセスできる。したがって、顕微赤外分光と顕微ラマン分光により、ケイ酸塩メルトに溶け込んでいる水の溶解種間平衡を高温高压の「その場」状態で決定することが可能であり、上記の「急冷できない」問題を解決できる。このような高温高压その場分光観察を行う技術を持つ研究機関は海外でもほとんどない。同種の装置を使ったケイ酸塩メルト中の水溶解種間平衡のその場分光観察は、ドイツ・バイロイト大学のグループによっていくつか行われたが、溶解種間平衡の温度圧力依存性を上部マントル条件で系統的に調べた研究はいまだない。

2. 研究の当初の目的

この研究では外熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた高温高压「その場」分光観察実験によって、上部マントルに相当する温度・

圧力条件でケイ酸塩メルトへ水が溶解する反応を調べる。具体的には、光学顕微鏡による相の同定に加えて、顕微赤外分光と顕微ラマン分光で、水主体の流体相と共存するケイ酸塩メルトについて、溶け込んでいる水の溶解種(分子状 H_2O と OH 族)を観察する。これにより、従来の急冷法では困難だった、上部マントル条件におけるケイ酸塩メルト中の水の溶解種間平衡の温度圧力依存性の正確な決定を行う。

3. 研究の方法

(1) 高温高压その場分光観察実験： この研究では、高温高压その場分光観察の対象として、アルカリケイ酸塩に水、及び必要に応じて他の揮発性成分を加えた系を選ぶ。この系のメルトは上部マントルに普遍的な玄武岩組成メルトの構造的アナログ物質として取り扱うことができる。さらにリキダス温度が低いので($Na_2Si_2O_5$ と $Na_2Si_4O_9$ のリキダス温度は常圧でそれぞれ $870^\circ C$ と $1050^\circ C$ 、水を相当量溶解した高压条件ではさらに下がる)、広い温度圧力範囲でその場分光観察を行える。この研究では、ケイ酸塩メルト相、(飽和していれば)共存する水主体の流体相のそれぞれについて、顕微赤外分光観察と顕微ラマン分光観察を行い、それぞれの相の中の水溶解種間平衡を調べる。必要に応じてその他の揮発性成分の溶解種間平衡も調べる。これらの観察を、温度圧力条件を変化させて繰り返し行い、溶解種間平衡のシフトを追跡・整理する。

(2) 圧力の決定： 外熱式ダイヤモンドアンビルセルでは通常、試料(ケイ酸塩メルト)と純水(圧力媒体を兼ねる)をセル試料室に封入し、純水の状態方程式を用いて任意の温度における発生圧力を求める(アイソコアパス)。しかし、高温高压下では、水主体の流体相にケイ酸塩成分が大量に溶解するため、純水の状態方程式を圧力決定に用いると、圧力の見積りに相当の誤差を生じる。これを解決するために、試料と反応し難い炭素 13 同位体 (^{13}C) ダイヤモンドの細片を圧力マーカーとして試料とともに封じ、そのラマン散乱バンドの圧力シフトを利用して発生圧力を独立に決定する。 ^{13}C ダイヤモンドを圧力マーカーに使用するのには、天然 (^{12}C) ダイヤモンドのアンビルから、ラマン散乱バンドをきちんと分離して観察できるからである。なお、この方法を適用するためには、赤外分光とラマン分光を随時切り替えて、試料と圧力マーカーの両方を同じ実験条件で分光観察することが必要である。これを実現するために、赤外分光とラマン分光がセル試料室への入射、射出光学系を共有できる統合顕微分光シ

システムを開発する。このシステムの開発が、研究の成否を左右するキーポイントになる。

4. 研究成果

(1) 統合顕微分光システムの開発： システムの概念設計を行い、分光器メーカーの協力を得て実用になる統合顕微分光システムを開発することができた。具体的には、既存の顕微赤外分光装置に、本研究で新たに導入した光ファイバー型ラマン分光ユニットを組み込んだ。赤外顕微鏡の対物光学系を、超長作動カセグレン集光ミラー（赤外分光用）と超長作動光学レンズ（ラマン分光用）で構成し、両者を随時切り替え可能にすることで、セル試料室に対して共通の光入射・射出軸を持つように工夫した。これにより、顕微赤外、顕微ラマンの同時「その場」分光観察実験が可能となり、前述の ^{13}C ダイヤモンド圧力マーカーによる実験圧力の決定が可能となった。この種の統合顕微分光システムは今のところ世界で唯一の装置であり、関連分野の研究を発展させる強力なツールである。

(2) ^{13}C ダイヤモンド圧力マーカーの性能評価： 炭素 13 同位体 (^{13}C) 合成ダイヤモンドの圧力マーカーとしての性能評価を行った。 ^{13}C ダイヤモンドは、川井型マルチアンビル高温高压発生装置を用いて 21 GPa, 2400°C で合成した。出発物質にはアモルファスカーボン (99 mol% ^{13}C) を用いた。急冷生成物は粒径 10 μm 程度の多結晶体であり、顕微ラマン分光と X 線回折により立方晶ダイヤモンドだけからなることを確認した。この ^{13}C ダイヤモンドの細片を圧力媒体の純水とともに外熱式ダイヤモンドアンビルセルに封入して、アイソコアパスに沿って加熱・加圧し、 ^{13}C ダイヤモンドのラマン散乱バンド波数の温度・圧力依存性をモニターした。この実験を、なるべく広い温度・圧力範囲をカバーするようにアイソコアパスを変えて繰り返し行った。このようにして得た ^{13}C ダイヤモンドラマン散乱バンド波数の温度・圧力依存性を、純水のアイソコア圧力に対して校正した。比較的に低温・高压の実験では、 ^{13}C ダイヤモンドのラマン散乱バンド波数を、ともに封入したルビーの蛍光波数（すでに圧力マーカーとして校正されている）ならびに高压 H_2O 固相の融解曲線と比較した。これらの実験により、 ^{13}C ダイヤモンドが圧力マーカーとして最高温度 800°C、最高圧力 4.8 GPa まで機能することを確認し、 ^{13}C ダイヤモンドのラマン散乱バンド波数の温度・圧力依存性が温度の 2 次関数と圧力の 1 次関数の線形結合で表せることを見いだした（圧力決定の精度は ± 0.1 GPa、温度依存性と圧力依存性の相互微分は無視

できる）。こうして、 ^{13}C ダイヤモンド圧力マーカーの有用性と精度の目処がついたので、従来の圧力決定法（純水のアイソコア圧力）からの脱却が可能になった。これにより、水を主体とする流体相へのケイ酸塩成分の溶け出しから生じる実験結果の不確かさを排除できる可能性が見えてきた。また、圧力媒体として純水を使わない実験を行うことも可能になった。そこでこの研究では、多成分系揮発性成分流体を圧力媒体として用いる実験や、揮発性成分流体に不飽和なケイ酸塩メルトの実験（ケイ酸塩メルトが試料と圧力媒体を兼ねる）への新たな展開を行った。これは当初の研究目的からの逸脱であるけれど、これまでにない独創的な展開であり、以下に詳しく述べる。

(3) マグマ物質の高温高压その場分光実験： N-O-H 系の揮発性成分流体を圧力媒体として用いる高温高压その場分光観察実験を行い、玄武岩マグマアナログへの窒素の溶解機構が酸化還元状態に大きく依存することを明らかにした。具体的には、N-O-H 系流体と $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 組成ケイ酸塩メルトを、 ^{13}C ダイヤモンド圧力マーカー、固体バッファーとともにセル試料室に封入し、それぞれの相の顕微ラマン分光、顕微赤外分光を行った。固体バッファーでは、Mo 細片を試料とともに封入して N-O-H 系流体と反応させ、酸化還元状態を Mo-MoO₂ バッファーに沿って制御した（おおむね Fe-FeO バッファーに相当する）。このとき水は酸素と水素への解離反応を通じて、酸化還元エージェントとして働く。実験では、400~800°C、最高圧力 0.9 GPa の温度・圧力条件で、N-O-H 系流体相とケイ酸塩メルト相の共存を確認した（400°C 以下では流体相が気相へ転移する）。N-O-H 系流体相とケイ酸塩メルト相のどちらにおいても、窒素を含む溶解種間の平衡に大きな温度・圧力変化は認められない。N-O-H 系流体相では最も還元的な NH_3 （アンモニア）から、より酸化的な NH_2^+ , N_2 にわたる溶解種が共存する。他方、ケイ酸塩メルト相では窒素を含む溶解種として NH_3 だけが存在する。最も還元的な溶解種はどちらの相でも NH_3 なので、還元的な状態になれば、ケイ酸塩メルトへの窒素の溶解度が大きくなるのが期待される。このことは、これまでの急冷法によるバルク窒素の溶解度実験結果とも調和的であり、ケイ酸塩メルトへの窒素の溶解機構として妥当なものと考えられる。

本研究のもうひとつの展開として、流体相に不飽和なケイ酸塩メルトの高温高压その場分光観察を行った。あらかじめ合成した含水量 6 wt% の $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 組成ケイ酸塩メルトを ^{13}C ダイヤモンド圧力マーカーとともにセル試料室に封入してプレ加圧後、最高 800°C ま

で加熱し、顕微ラマン分光と顕微赤外分光を行った。600°C以下では結晶化が起きたが、それよりも高温では水流体相に不飽和なメルト相だけになることを確認した。圧力マーカーのラマン散乱バンド波数から求めた最高圧力は800°Cで2.0 GPaであった。これにより、ケイ酸塩メルトがその熱膨張（+加熱前のプレ加压）によって、試料であると同時に圧力媒体となる実験を、圧力を精度良くモニターしながら行うことが可能になった。また、ケイ酸塩メルト相では、赤外分光により分子状H₂OとOH族それぞれの吸収バンド強度を決定するとともに、ラマン分光によりケイ酸陰イオン種ごとのラマン散乱バンド強度を決定することができた。これら溶解種の定量的な取り扱いに進むためには、バンドそれぞれの赤外吸収・ラマン散乱係数を温度圧力空間で決定しておかなければならない。溶解種間平衡に従うなら、溶解種ごとの濃度は原理的に含水量によって変化する。このことを利用して、含水量既知の試料の溶解種バンド強度を含水量の関数として整理することで、溶解種それぞれの赤外吸収・ラマン散乱係数を決めることができる。この部分は予察的なものにとどまったが、上述のように含水量既知のケイ酸塩メルトについて、温度と圧力をきちんとモニターしながら高温高压その場分光観察を行えることを確認したので、赤外吸収・ラマン散乱係数の温度圧力空間における決定と、それらを用いた溶解種間平衡の温度圧力依存性の精密に決定できる可能性が見えてきた。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計2件）

- ① Mysen B. O. and Yamashita, S. (2010). Speciation of reduced C-O-H volatiles in coexisting fluids and silicate melts determined in-situ to ~1.4 GPa and 800 ° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 4577-4588. (査読あり)
- ② McCubbin, F. M., Steele, A., Hauri, E. H., Nekvasil, H., Yamashita, S. and Hemley, R. J. (2010). Nominally hydrous magmatism on the Moon. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, doi: 10.1073/pnas.1006677107. (査読あり)

〔学会発表〕（計8件）

- ① 山下茂, Mysen, B. O. (2011). 炭素 13 ダイヤモンドの高温高压その場ラマン観察：圧力センサーへの応用。日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 2011 年 5 月 25

日, 幕張メッセ (千葉県)

- ② Chertkova, N. and Yamashita, S. (2011). Optical pressure sensors for DAC experiment: application in high-pressure studies. Japan Geoscience Union Meeting 2011, 2011. 5.25, Makuhari (Chiba).
- ③ Yamashita, S. and Mysen, B. O. (2010). Speciation of N-O-H Volatiles in Coexisting Fluids and Silicate Melts Determined In-situ at High Pressures and High Temperatures Under Reducing Conditions. 2010 Western Pacific Geophysics Meeting, 2010. 6. 23, Taipei (Taiwan).
- ④ 山下茂, Mysen, B. O. (2010). 流体とケイ酸塩メルトの間のN-O-H化学種平衡-還元条件における高温高压その場観察-. 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 24 日, 幕張メッセ (千葉県)
- ⑤ Mysen, B. O., Yamashita, S. and Fogel, M. (2010). Speciation and solubility of reduced C-O-H fluids in coexisting fluids and silicate melts determined in-situ to 1.45 GPa and 800°C. Goldschmidt Conference 2010, 2010 .6. 13-18, Knoxville, Tennessee (U. S. A.).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/%7eshigeru/shigeru.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山下 茂 (YAMASHITA SHIGERU)
岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授
研究者番号：30260665

(2) 研究分担者

神崎 正美 (KANZAKI MASAMI)
岡山大学・地球物質科学研究センター・教授
研究者番号：90234153