

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 30 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540514

研究課題名(和文) 上部マントルマグマの高温高压その場観察

研究課題名(英文) In situ observation of magma at upper mantle conditions

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高温高压のマグマ物性を「その場で」観察するツールとしてダイヤモンドアンビルセルがあるが、ダイヤモンドよりも高温でアンビルに利用できる可能性のある材料としてモアッサナイトの導入を試みた。上部マントルに相当する高温高压条件下で酸化還元状態を制御してモアッサナイトアンビルの性能評価を行ったが、ダイヤモンドアンビルに比べて有利な点は認められなかった。この結果をふまえ、ダイヤモンドアンビルで上部マントルマグマのアナログ物質の水の溶解種平衡を決定する展開を行った。

研究成果の概要(英文)：Feasibility of in situ observation of magmatic substance was assessed at high pressure and high temperature using an externally heated optical anvil cell. Moissanite was tested as possible high-temperature resistant anvil but no advantage of the moissanite to the regular diamond anvil was found under the controlled reduction-oxidation state near upper mantle conditions. In situ observation of an upper mantle magma analogue was performed using the regular diamond anvil, and the water speciation equilibrium in the melt state was successfully determined as function of pressure and temperature.

研究分野：数物系科学

キーワード：マグマ 流体 高温高压実験 その場観察

1. 研究開始当初の背景

マグマの物性を求める実験手法として、従来は急冷法が用いられてきたが、この手法で得られる結果は高温高压条件のマグマ物性を必ずしも正確に反映していない。急冷法で実現可能な急冷速度では高温高压のマグマ物性を完全には凍結できず(急冷途上にガラス転移温度で凍結される)、このことが正しく認識されていなかったために、実験結果(特に化学種間平衡や局所構造平衡)が間違っ て解釈されてきた。このような急冷法の欠点を克服するために、近年では高温高压その場観察がマグマ物性を求める手法として盛んに用いられるようになってきている。

その場観察はダイヤモンドアンビルセル高温高压発生装置(高温高压の試料に光学的アクセスが可能)を用いて行われるが、この装置にも 1000 以上の高温を発生させられないという制約がある。これはダイヤモンドアンビルの加圧されていない裏面が高温でグラファイト化し、アンビルセル内部の試料への光学アクセスができなくなるためである。1000~1300 の温度を持つ天然の上部マントルマグマの物性を求めるためには、この温度領域に適用可能なその場観察手法を新たに開発する必要がある。

現在、その場観察はマグマ物性の研究を再構築しつつあるが、上記の温度条件の制約のために、リキダス温度が 1000 に達しない限られた組成のマグマだけ(重合度の高いアルミノケイ酸塩組成メルト)を対象として行われている。上部マントルに普遍的なマグマを代表する、重合度の低いケイ酸塩組成メルトの物性研究の再構築にはまったく手がないのが現状である。

2. 研究の目的

上部マントルに相当する温度・圧力・酸化還元状態でマグマ物性をその場観察する手法を開発・評価する。高温で安定なモアッサナイト(SiC)をアンビル材として導入し、高温高压その場観察を安定して行える条件を探索する。

3. 研究の方法

バセット型外熱式ダイヤモンドアンビルセル高温高压発生装置(図1)のダイヤモンドアンビルをモアッサナイトアンビルに置き換えた。同時に、アンビル・タングステンカーバイドコアヒーター集合体の応力サポートを断熱性に優れ曲げ強度の大きい緻密質ジルコニアセラミックに置き換える、温度計測・制御系を 1000 以上の高温条件にも対応するように最適化することを行った。

モアッサナイトは広い温度圧力範囲で安定であり、1000~1300 の高温条件でもアン

ビルとして機能することを期待できる。その一方で、先行研究によれば、1300 において 10^{-9} bar 程度の微小な酸素フュガシティーでも酸化されて分解してしまうとされている。したがって、アンビルにモアッサナイトを使用するにあたっては、試料を還元的な状態に保持し、アンビルと試料が反応しないように工夫した。具体的には、モリブデン細線を試料とともに試料室に封入し、このモリブデンが二酸化モリブデンに酸化される反応平衡(1000 で 10^{-15} bar、1300 で 10^{-10} bar 程度の酸素フュガシティーに相当する)を利用して試料の酸化還元状態を制御することを試みた。さらに装置全体をアルゴン-5%水素ガスで置換してモアッサナイトアンビル外側の雰囲気も還元的に保った。これらの試みを通じて、安定した高温高压その場観察が可能な条件を探索した。

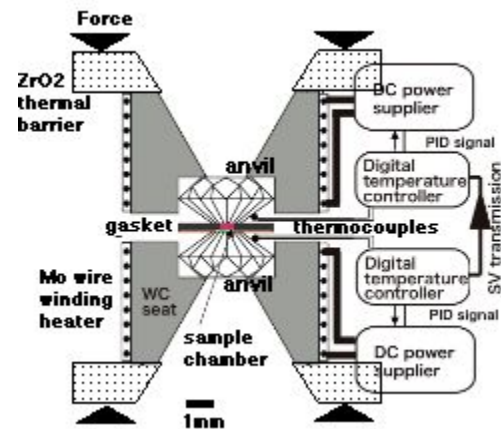


図 1. 外熱式ダイヤモンド/モアッサナイトアンビルセル装置の概念図。開口角 60° で試料への光学アクセスが可能になっているので、一般に開口数の大きな顕微光学系と無理なく組み合わせることができる。

4. 研究成果

(1) モアッサナイトアンビルの性能評価

試料として脱イオン水、気泡、モリブデン細線を封入してアイソコアパスに沿って加熱・加圧し(図2)、最高 900 、1.0GPa までの温度圧力条件でその場観察を安定して行えることを確かめた。温度はアンビルに接触させた白金・白金 13%ロジウム熱電対でモニターし(温度制御の確度は ± 1 を実現した)、圧力は水と気泡の均質化温度から状態方程式を利用して求めた。試料を封入するためのガスケットにはイリジウム製のディスクを使用した。実験中は試料部の光学観察を連続的に行い、モリブデン表面に二酸化モリブデンの柱状結晶が成長する様子から、モリブデン-二酸化モリブデン反応平衡により酸化還元状態が制御できていることを確認し

た。その一方で、900 を超える温度条件では、モリブデン-二酸化モリブデン反応平衡による酸化還元状態制御が有効であるにもかかわらず、モアッサナイトアンピルのキュレット面（試料に接する面）が急激に酸化・分解するのが観察された。アンピルキュレット面の酸化・分解にともなって試料への光学アクセスが急速に失われるため、より高温の条件でのその場観察は不可能であった。このことは、高温でモアッサナイトアンピルが安定な酸化還元状態が予想よりも還元的であったことを意味している。

この問題を解決するには、試料の酸化還元状態をモリブデン-二酸化モリブデン反応平衡よりもさらに還元的に制御する必要があるが、そのような極端に還元的な状態はもはや普通の上部マントルマグマに期待される酸化還元状態からかけ離れてしまい、上部マントルマグマの高温高压その場観察の目的にそぐわない。900 以下の温度条件ならばモアッサナイトアンピルセル装置でその場観察を行うことは可能であるが、従来型のダイヤモンドアンピルセル装置に対して特に有利な点はない。なお、モアッサナイトアンピルのアルゴン-5%水素ガスに暴露した表面は 1200 まで加熱した後も酸化の兆候は見られず清澄さを失わなかった。このことから、極端に還元的な物質のその場観察では、高温の条件でモアッサナイトアンピルを使用できる可能性がある。

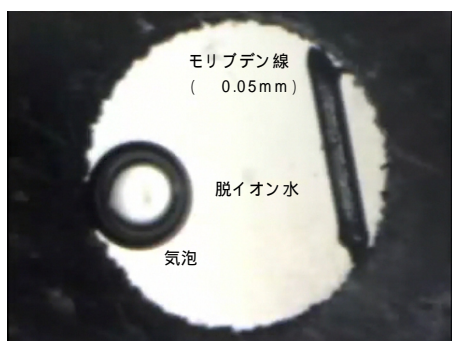


図 2. モアッサナイトアンピルセル高温高压発生装置の試料部（加熱・加圧前の状態）。透過光観察、試料部の直径は 0.5mm。

(2) 上部マントルマグマアナログ物質の高温高压その場観察

この状況に対応して、当初の計画からは逸脱するが、従来型のダイヤモンドアンピルセル高温高压発生装置を用いて上部マントルマグマのアナログ物質（含水二ケイ酸ナトリウム）の高温高压その場観察を推進した。含水二ケイ酸ナトリウムメルトは上部マントルに普遍的なマグマの構造的なアナログ物質で、多様な天然マグマ組成のなかでも最も重

合度の低い端成分に相当する。リキダス温度は 800 を超えないので、従来型のダイヤモンドアンピルセル高温高压発生装置でもメルト状態をその場観察できることに着目して行ったものである。

その場観察では、含水二ケイ酸ナトリウムメルト中の水の溶解種平衡を近赤外分光により決定した。メルトの温度はアンピルに接触させたアルメル・クロメル熱電対でモニターし、圧力はメルトとともに封入した炭素 13 同位体ダイヤモンド圧力マーカーのラマンシフトを計測することで独立に求めた。メルトを封入するためのガスケットにはイリジウム製のディスクを使用した。このようにして、含水二ケイ酸ナトリウムメルト中の水の溶解種平衡は、800~900 の温度条件では最高 1.7GPa まで圧力依存性を持たないことを明らかにすることができた。

水の溶解種平衡に圧力依存性のないことは、含水二ケイ酸ナトリウムメルトとは逆に最も重合度の高いマグマを代表するアルミノケイ酸塩メルトでも知られているので、今回の結果は、マグマ中の水の溶解種平衡はメルトの重合度によらず圧力依存性を持たないことを示唆するものである。もうひとつの重要な知見として、水の溶解種平衡は媒質ケイ酸塩メルトの重合度によって変化するものの、その程度は急冷ガラスの分光観察によりこれまで予想されていたものに比べてはるかに小さいことが明らかになった。このことは、マグマ中の水の溶解種平衡を、圧力条件と媒質ケイ酸塩メルト重合度によらず一元的に記述する見通しを与えるものであり、その学術的意義は大きい。しかしながら、以上の考察は天然マグマのアナログ物質での実験に基づいており、これをただちに天然の上部マントルマグマに応用することはできない。アンピル材をさらに工夫するなどして、本研究で実現できなかった高温領域でのその場観察実験手法を確立することが望まれる。

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) Cherkova, N. and Yamashita, S., In situ spectroscopic study of water speciation in the depolymerized Na₂Si₂O₅ melt. *Chemical Geology* (査読有), in press.
- 2) Cherkova, N., Yamashita, S., Ito, E., and Shimojuku, A., High-pressure synthesis and application of a ¹³C diamond pressure sensor for experiments in a hydrothermal diamond anvil cell. *Mineralogical Magazine* (査読有), 78, 1677-1685, 2014.
doi:10.1180/minmag.2014.078.7.11.

〔学会発表〕(計3件)

- 1) Chertkova, N. and Yamashita, S.,
Solution mechanism of water in
depolymerized silicate melts. 日本地球
惑星科学連合 2014 年大会, 2014 年 4 月 28
日~5 月 2 日, 横浜市.
- 2) Chertkova, N. and Yamashita, S..
Determination of water speciation in
hydrous Na₂Si₂O₅ melt at high
temperature and high pressure. IAVCEI
2013, 2013 年 7 月 20~24 日, Kagoshima,
Japan.
- 3) 山下茂, Chertkova, N., 新燃岳 2011 年
噴火のデイサイトメルトへの水の溶解度.
日本地球惑星科学連合 2013 年大会, 2013
年 5 月 19~24 日, 千葉市幕張.

〔図書〕(計1件)

- 1) Chertkova, N. In situ spectroscopic
study of water speciation in the
depolymerized silicate melts. 岡山大学
博士論文, 2015 年 3 月.

〔産業財産権〕

- 出願状況(計0件)
取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

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

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) 研究協力者

CHERTKOVA NADEZDA (CHERTKOVA NADEZDA)
岡山大学大学院自然科学研究科・5 年一貫
制博士課程大学院生