

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05707

研究課題名(和文) 熱力学に立脚した含水マグマ体積モデル

研究課題名(英文) Thermodynamic model for volumetric property of hydrous magmas

研究代表者

山下 茂 (Yamashita, Shigeru)

岡山大学・惑星物質研究所・准教授

研究者番号：30260665

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：高温高压その場分光観察により、含水マグマの圧力、温度、H<sub>2</sub>O分子として溶け込んでいる水の濃度、OH基として溶け込んでいる水の濃度を、上部マントルの圧力条件で同時かつ独立に測定した。圧力が変化してもH<sub>2</sub>O分子とOH基の量比が変わらないことから、マグマに溶け込んでいる水の体積は溶け込むかたちによらないことを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、マグマの上昇や固化の数値シミュレーションで広く用いられている含水マグマ体積モデルは、マグマに溶け込んでいる水を全て「H<sub>2</sub>O」として扱い、H<sub>2</sub>O分子とOH基を区別していない。それはしたがって、まったく経験的なモデルであるが、この研究の成果はそうしたモデルの妥当性と信頼性に熱力学的な根拠を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：The speciation of water in an albitic melt was studied in-situ at high pressure and high temperature using micro FTIR-Raman spectroscopy. The water speciation in the hydrous melt was found to be independent of pressure. This indicates that the standard volume change of the water speciation equilibrium is negligibly small, and hence the volumetric property of hydrous melts is independent of water speciation.

研究分野：実験岩石学

キーワード：岩石鉱物鉱床学 マグマ 高温高压実験 火山

## 1. 研究開始当初の背景

水が溶け込むとマグマの体積はどのくらい変化するのか？10wt%の水が溶け込むとマグマの体積が10%程度大きくなることが知られている[1]。10%の体積増加は小さいようだが1000°Cぶんもの熱膨張に相当し、おおよそ等エントロピーで進行する火山現象では、水の溶け込みがマグマの体積を支配する主要な要素になる。水はマグマに二つの溶解種 ( $\text{H}_2\text{O}$ 分子とOH基) として溶け込み、それら溶解種とマグマの酸素のあいだに $[\text{H}_2\text{O分子}] + [\text{マグマのO}] = 2[\text{OH基}]$ の平衡が成立している[2,3]。したがって、含水マグマの体積を熱力学的に記述するには、マグマ中の $\text{H}_2\text{O}$ 分子とOH基を分けて扱う必要がある。現在、マグマ上昇ダイナミクスの数値シミュレーションやMELTSをはじめとする相平衡計算アプリケーションで広く用いられているBurnham & Davisの含水マグマ体積モデル[1]は、マグマ中の水を全て「 $\text{H}_2\text{O}$ 」として扱っている。これは、マグマ中の水を $\text{H}_2\text{O}$ 分子とOH基に分けて定量する技術が当時は存在しなかったためである。このモデルはまったく経験的な定式化であり、内挿的に用いることができて、圧力—温度空間で外挿的に使用できる保証はない。その後、ダイヤモンドアンビルセルを利用したその場分光観察によりマグマ中の水を $\text{H}_2\text{O}$ 分子とOH基に分けて定量することは可能になったが[例えば 4]、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子とOH基の濃度を圧力—温度と独立に定量することはできていなかった。研究代表者はこの技術的困難を解消する見通しを得て [5,6,7, 研究方法の項にも簡単に紹介した]、含水マグマ体積モデルを熱力学的に検証するのに必要なデータセット (含水マグマの圧力、温度、溶け込んでいる $\text{H}_2\text{O}$ 分子とOH基それぞれの濃度) を、同時かつ独立にその場観察で得ることを着想した。得られたデータを解析して含水マグマ体積モデルを検証できれば、含水マグマの体積に依存する火山現象 (浮力による上昇や対流、過剰圧蓄積、相平衡、発泡) の研究において、より精細で応用力のあるツールとして用いることができると考えた。

## 2. 研究の目的

ダイヤモンドアンビルセルに封入した含水マグマ試料を高温高压その場分光観察(可視光のほか、赤外分光、ラマン分光)し、上部マントルに相当する条件で、含水マグマの圧力、温度、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子として溶け込んでいる水の濃度、OH基として溶け込んでいる水の濃度を、同時かつ独立に測定する。これらのデータを熱力学的に解析して、含水マグマ体積モデルを検証する。

## 3. 研究の方法

含水マグマ試料には Burnham & Davis の先行研究[1]と同様に、アルバイトメルトに水を溶解させたものを準備した。具体的には、ブラジル Minas Gerais 産の天然アルバイト (純度 99 モル%) を適当量の純水とともに白金製カプセルに封入、ピストンシリンダー型高温高压発生装置で溶融させたのちに急冷し、気泡のない清澄な含水アルバイトガラスを得た。高温高压その場分光観察にはバセット型外熱式ダイヤモンドアンビルセル[8]を用いた(図 1 左)。含水アルバイトガラスを  $^{13}\text{C}$  ダイヤモンド・ラマン圧力マーカー[5,6]とともにイリジウム製ガスケット中央の穴 (試料室) に入れ、上下からアンビルで挟んで封入、最高 900 °C まで加熱してメルト状態にした。試料室近くに接しているアルメル・クロメル熱電対によって温度を計測しつつ、1 °C/sec の加熱・冷却速度で高温高压その場分光観察を行った。含水アルバイトメルトに溶け込んでいる  $\text{H}_2\text{O}$  分子と OH 基の濃度は、それぞれ  $\text{H}_2\text{O}$  分子の基準伸縮+変角結合バンド (波数 5200  $\text{cm}^{-1}$  付近) と、OH 基 (Si-O-H) の基準伸縮結合バンド (波数 4500  $\text{cm}^{-1}$  付近) の赤外吸収強度を利用してモニターした。ダイヤモンドアンビルセルの試料室内の圧力は、従来、試料の温度と試料室の体積から試料の状態方程式にもとづいて算出するのが一般的であった。しかし、この研究の目的は含水マグマの体積モデルを検証することにあり試

料の状態方程式そのものが自明でないので、従来の手法では圧力を決定できない。そこで、この研究では含水マグマ試料とともに試料室に封入した  $^{13}\text{C}$  ダイヤモンド・ラマン圧力マーカーのラマン散乱ピークを観測することで圧力を独立に決定した。なお、試料室への光学アクセスを赤外分光/ラマン分光/可視光イメージのあいだで随時切り替えられるよう顕微光学系デザインを工夫し[6,7]、含水マグマ試料の赤外分光と圧力マーカーのラマン分光を時間ギャップなしに「その場」で行うとともに、可視光イメージをデジタルビデオ収録してガスケット変形による試料室体積の変化程度を評価した。その場分光観察の終了時には再び  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで加熱したのちに急冷して含水マグマ試料をガラス化し、 $\text{H}_2\text{O}$  分子バンドと OH 基バンドの赤外吸収強度が最初のガラスから変化していない（その場分光観察のあいだに含水マグマ試料が脱水していない）ことを確かめた。

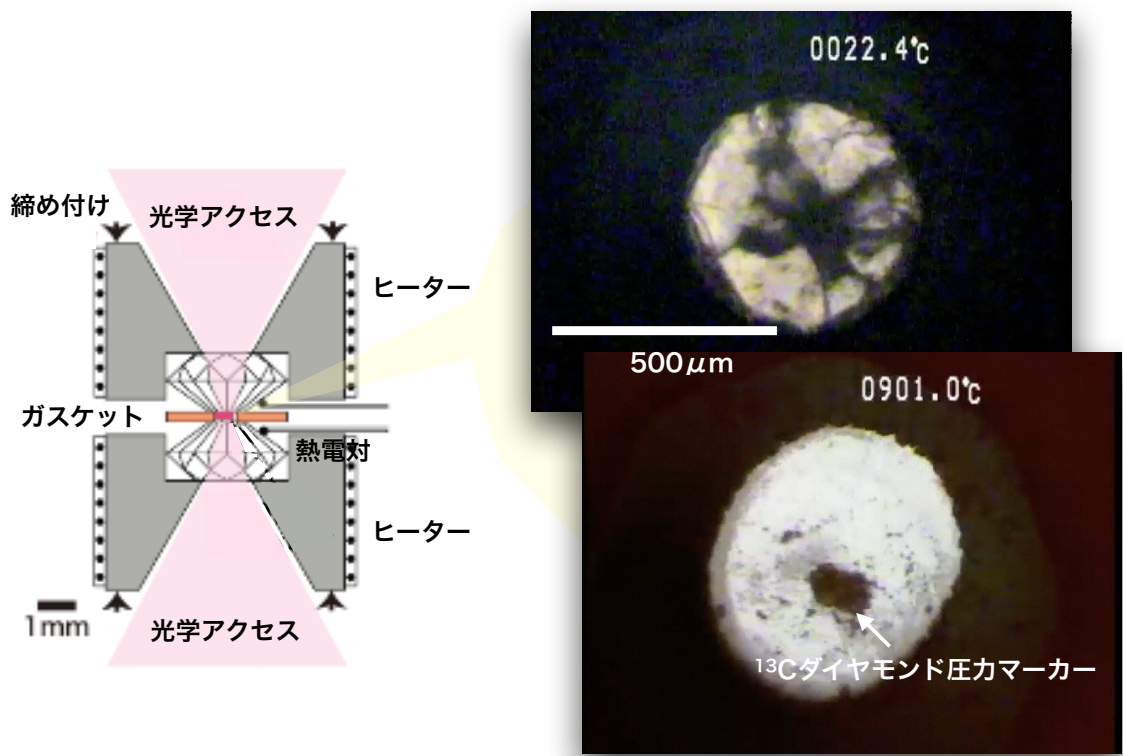


図 1. (左) ダイヤモンドアンビルセル（外熱式）による高温高圧その場分光観察の概念図。  
 (右) ダイヤモンドアンビルセルの試料室に封入した含水アルバイトガラス/メルトの透過可視光イメージ（含水量=8wt%）。 $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ （加熱前）では最初に封入したときのガラス片の境界がわかる。加熱すればガラス転移を経て  $901\text{ }^{\circ}\text{C}$ （このときの圧力=2.6GPa）ではメルト状態になっている。試料室の外縁に沿って少量のアルバイト固相が晶出している（灰色の部分）

#### 4. 研究成果

高温高圧その場分光観察により、含水量=8 wt%、圧力範囲=1.0~2.6 GPa、温度範囲=800~900  $^{\circ}\text{C}$ において、含水アルバイトメルトの良質な赤外スペクトルを得ることができた。なお、この含水量と圧力—温度範囲では完全なメルト状態になると予想していたが、実際には数体積%のアルバイト固相が晶出した（図1右）。晶出したのがアルバイト固相だけであること、およびその量が少ないことから、含水アルバイトメルトの組成と含水量への影響は無視できると考えた。 $\text{H}_2\text{O}$ 分子バンドとOH基バンドの赤外吸収強度から $\text{H}_2\text{O}$ 分子とOH基のそれぞれの濃度を求め、溶解種平衡  $[\text{H}_2\text{O分子}] + [\text{アルバイトメルトのO}] = 2[\text{OH基}]$ の平衡定数  $K$  を計算したところ、

900 °C、1.6~2.6 GPaにおいては  $\ln K = 0.01 \pm 0.06$  (平均値  $\pm 1\sigma$  標準偏差) となり、圧力による系統的な変化は見いだされなかった。800 °C、1.0~1.8 GPaにおいては  $\ln K = -0.43 \pm 0.23$  となり、900 °Cの場合と同様に、圧力による系統的な変化は見いだされなかった。標準生成自由エネルギーの圧力微分  $\partial \ln K / \partial P = -\Delta V^0 / RT$  であるので、 $\ln K$  に圧力依存性のないことは溶解種平衡の標準体積変化  $\Delta V^0$  が実際的にはゼロであることを意味している。先行研究[1]ではマグマへ溶け込んでいる水を全て「H<sub>2</sub>O」として扱い、含水マグマの体積—温度—圧力変化を、H<sub>2</sub>O分子とOH基の区別なくモデル化することが行われてきた（そして経験的なモデルとして成功を取ってきた）が、この研究の結果はそうしたアプローチの妥当性に熱力学的な根拠を与えるものである。

**引用文献** : [1] Burnham & Davis, Amer. J. Sci., 274, 902-940, 1974; [2] Stolper, Geochim. Cosmochim. Acta 46, 2609-2620, 1982; [3] Yamashita et al., Chemical Geology 256, 231-241, 2008; [4] Shen & Keppler, Amer. Mineral., 80, 1335, 1995; [5] Mysen & Yamashita, Geochim. Cosmochim. Acta 74, 4577-4588, 2010; [6] Chertkova et al., Mineral. Mag., 78, 1677-1685, 2014; [7] Chertkova & Yamashita, Chem. Geol., 409, 149-156, 2015; [8] Bassett et al., Rev. Sci. Instrum. 64, 2340-2343, 1993.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Shigeru Yamashita
2. 発表標題 Dehydration kinetics of talc in the system MgO-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O probed in-situ by vibrational spectroscopy at high pressure and high temperature
3. 学会等名 JpGU Meeting 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shigeru Yamashita
2. 発表標題 Determination of water content of natural talc: application to a recipe for hydrogen manometry
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shigeru Yamashita
2. 発表標題 Experimental study of the effect of composition on water solubility in natural silicate melts
3. 学会等名 JpGU meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考