

マグマをつくる水

～高圧実験と熱力学解析から～

住田 達哉¹⁾

1. はじめに

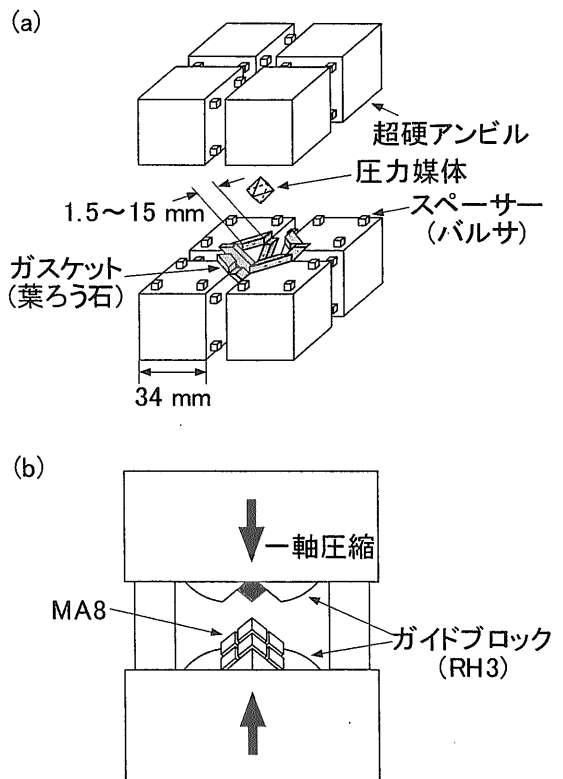
表層だけにとどまらない深部まで含めた地球の姿を理解するアプローチとして、高圧装置を利用した実験岩石学的手法があります。なかでも、溶融という現象は、組成の異なる液と固体を生成し、それらを効率よく分離させることから、地球の層構造(コア、マントル、地殻)等の化学的進化を論ずるのに重要で、しばしば実験のターゲットになります。とくに初期地球では、隕石・微惑星の集積に伴う重力エネルギーの熱エネルギーへの変換により、マグマオーシャンとよばれる大規模な溶融がおこったと考えられるため、それに関連して幅広い組成・圧力で溶融実験が行われてきました(Herzberg and Gasparik, 1991; Zhang and Herzberg, 1994 等)。

この種の実験では、揮発性成分を含まない系での実験が主流でしたが、Kushiro *et al.* (1968) や Inoue and Sawamoto (1992) 等により水が岩石の溶融に大きな影響(溶融温度、相関係、メルトの組成等に)を及ぼすことが示され、水が地球の進化にとって重要な役割を果たしていると認識されるようになりました。しかし、複雑な組成の実験のみでは、因果関係がはっきりしないため、水の影響の定量的な議論ができません。そこで、Inoue (1994) や Sumita and Inoue (1996) では、比較的単純な系で実験を行うことにより、マントル鉱物の溶融への水の影響を定量的に見積もりました。

本稿でも、単純な系の実験結果から、マントル深部での溶融(マグマ発生)に及ぼす水の効果を見ていこうと思います。まずマルチアンビル装置による高圧溶融実験を紹介して、具体的に実験結果を見ていきます。さらに簡単な熱力学から水がどのようなメカニズムで溶融に影響を与えているかを紹介します。

2. マルチアンビル高圧実験装置

マントルに対応する幅広い圧力で精度良く環境(温度、圧力、組成等)をコントロールしながら実験を行うためには、第1図(a)のようなMA8型マルチアンビル装置(Kawai and Endo, 1970)が広く用いられています。超硬合金でできた立方体の角の一つを三角形に切り落としたもの(アンビルと呼ぶ)を8個組み合わせさせたものを使って、正八面体に整形された圧力媒体(セル)を押し込むことでセル中に



第1図 マルチアンビル高圧発生装置。
(a) MA8型装置(Sawamoto, 1986に加筆),
(b) 一軸プレスによるMA8型装置の加圧。

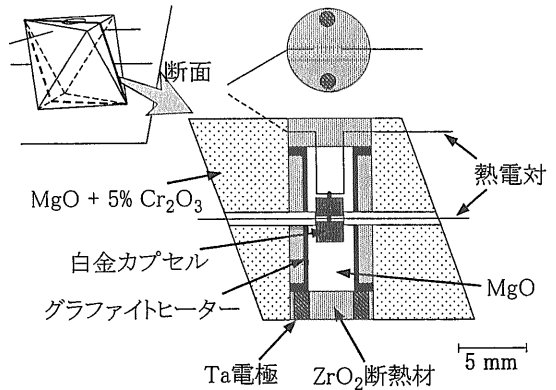
1) 地質調査所 環境地質部

キーワード: 高圧実験, H₂O, マグマ, 熱力学解析

高圧力を発生させることができます。8個のアンビルは第1図(b)に簡略化して示されるとおり、一軸プレス(名古屋大学地球惑星科学教室においては、2,000tonプレス)により加圧されます。このとき一軸の圧縮力はガイドブロックによって三方向の均等な力に変換されるので、セル中では静水圧力に近い均等な圧力を発生できます。

アンビルの角の三角形を小さくすることでより高い圧力を発生することが可能になりますが、小さくしすぎると中に入れるセルの加工が難しくなり、試料容積も小さくなってしまいます。三角形の一辺が12mmのとき約10GPa(深さ300km)、2mmのとき約25GPa(深さ700km)まで圧力を発生できます。

正八面体セルの断面図を示したものが第2図になります。グラファイト製の円筒ヒーターに交流電圧をかけることで高温の発生が可能です。熱電対の熱起電力で温度をモニターしながら、ヒーター電力を調節することにより温度調整がなされます。試料はセル中心部にある2個の白金カプセルに封入されており、この場合、一度に2種類の組成に対して実験を行うことができます。

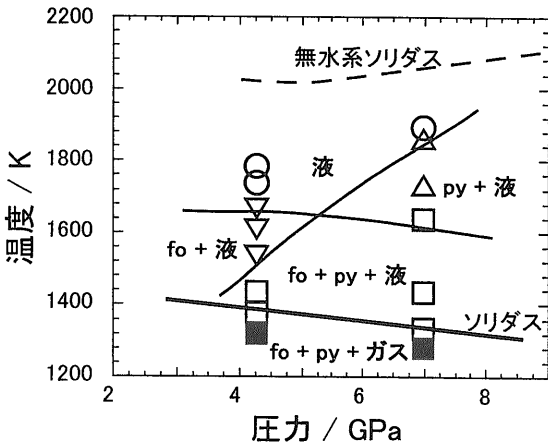


第2図 八面体圧力媒体の断面図。

して実験を行うことができます。

セルやガスケットは、ヤスリがけをしたり、旋盤を回したりして基本的に自前で作るので、準備には結構な時間を費やします。このとき精度良く各部品を作らないと、実験中にパーン!と大きな音をたてて、アンビルが破壊し、圧媒体が吹き出るブローアウトと呼ばれる現象がおき、実験が失敗することもあります。

実験はまず室温で目的の圧力まで数時間かけて加圧し、その後、加熱を行い目的の温度で保持します。数十分保持した後、ヒーター電力を切ることにより試料を急冷し、5~6時間かけて減圧して試料を回収します。急冷することでほとんどの鉱物は高温・高圧での安定相のまま、メルトの場合は細かい樹枝状の急冷結晶として回収することができます。回収試料は、地質調査の岩石と同様に薄片にして、光学顕微鏡やX線回折、EPMA等により、相の同定や成分の分析がおこなわれます。



第3図 フォルステライト+パイロープ+水系の相図 (Sumita, 1995)。フォルステライトとパイロープの組成比は7:3。系の含水量は11.6wt%。fo:フォルステライト, py:パイロープ。マークは一定の圧力・温度で行われた高圧実験の結果を示す; ○:液相, △:py+液相, ▽:fo+液相, □:fo+py+液相, ■:fo+py+ガス相。含水系のソリダスは、無水系(フォルステライト+パイロープ系)のソリダス(Davis, 1964; Kato et al., 1998)より600K以上も低くなっている。また、圧力によって鉱物の融ける順番が異なっている。

3. マグマ生成における水の効果

マンツルの主要構成鉱物であるオリビンとガーネットのMg側の端成分であるフォルステライト(Mg_2SiO_4)とパイロープ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$)の熔融に水がどのような効果を及ぼすか見てみましょう。フォルステライトとパイロープの混合物(モル比で7:3)に対して水を11.6wt%加えた実験結果が第3図です。

4.2GPaで低温から順に相変化を見ていくと、一番低温ではフォルステライト+パイロープ+ガス相

が安定相です。ここでいうガス相とは、珪酸塩成分がいくらか溶け込んでいる超臨界水のことで、回収試料では鉱物間の隙間として観察されます。温度を上げていくと1,400Kで鉱物が融けはじめ、回収試料で樹枝状の急冷結晶として観察される液相(珪酸塩メルトに水が溶け込んだもの)が現れ、フォルステライト+パイロープ+液相が安定になります。さらに温度を上げると1,500K付近でパイロープ結晶がすべて融けて無くなりフォルステライト+液相が安定となり、最終的には1,650Kですべて融けて(液相)しまいます。7GPaにおいても同様な順で融けていくのですが、この圧力では、フォルステライトの方が先に融けきって、パイロープ+液相を経てすべて融ける点が異なります。

ここでまず注目すべきことは、融けはじめの温度(ソリダス)です。水の存在により、無水条件のソリダスに比べて600K以上も低い温度でメルトが生じています。このことは、島弧が、海洋で冷やされた冷たいプレートが沈み込んでいる場所にもかかわらず火成活動が活発であるという逆説を解く鍵になります。巽(1998)によると沈み込む海洋プレート中には含水鉱物が含まれており、含水鉱物が安定に存在できない深さ(約100km)にまで沈み込むと、それが分解してマントルに水を供給し、その水はカンラン岩の融点を下げるために、マグマが生成されると説明しています。これが表題を「マグマをつくる水」とした所以です。

第3図から読み取れる水の効果としてもう一つ重要な点は、すべて融けきる直前に存在する鉱物(リキダス相)が、圧力によって変化する点です。4.2 GPaにおいてはフォルステライトがリキダス相でしたが、7 GPaではパイロープに代わっています。このことは、低圧ではパイロープに近い組成のMg/Si比が低い(～1)メルトが生じているのに対し、高圧になるとフォルステライトに近い組成のMg/Si比が高い(～2)メルトが生じていることに対応しています。

圧力によるメルトのMg/Si比の変化は、無水系の実験でもみられますが、例えば無水系のカンラン岩のリキダス相がガーネットに変化するには約14 GPaもの圧力が必要で(Zhang and Herzberg, 1994), 含水系の圧力による相変化は無水系に比べ激しいものであることが分かります。井上(1995)

は、含水系の実験において比較的低压でMg/Siの高いメルトが出来ることを使って、太古代に盛んに噴出した超塩基性マグマ“コマチアイト”の成因を論じています。

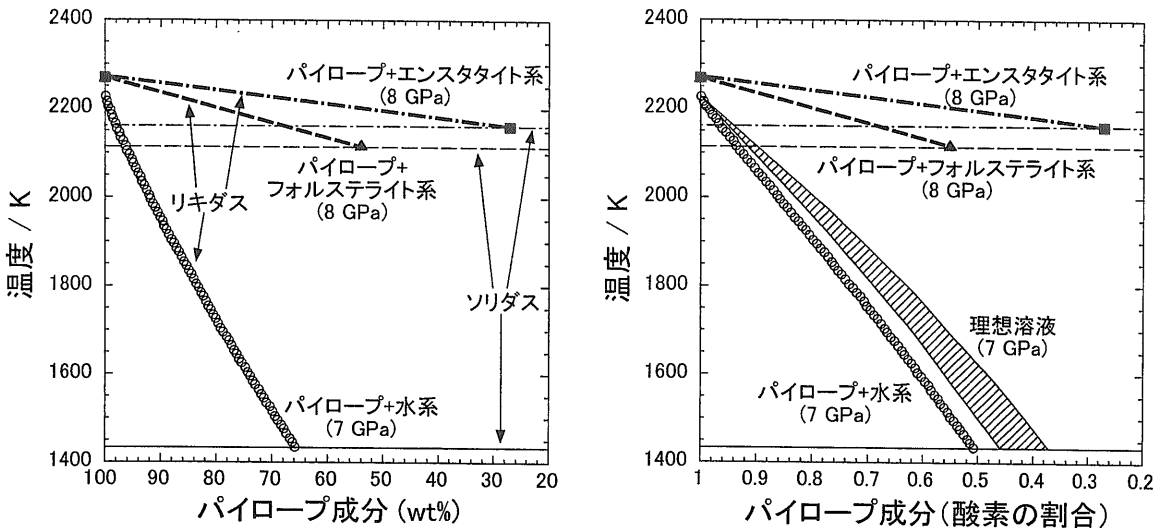
4. 不純物として働く水

前節では、水が珪酸塩鉱物の溶融温度を大幅に低下させ、マグマを作りやすくしているのを見てきました。ここでは、水がどのようにして岩石の溶融温度を大幅に低下させているのかを簡単な熱力学を使って考察してみます。

ある純物質の液体(溶媒)に不純物として別の混ぜもの(溶質)をしてそれを凝固させようとしたとき、普通その凝固点は、純物質の凝固点よりも低い温度として観測されます。その現象は、凝固点降下と呼ばれ、塩水の凍る温度が、純水のそれよりも低いことはその一例となります。含水下での珪酸塩鉱物の溶融についても同じことで、珪酸塩メルトが塩水の水つまり溶媒に相当し、水が逆に塩水の塩つまり溶質に相当する混ぜものということになります。溶質の量を増やしていくと、凝固点降下の幅も大きくなります。具体的に水がどの程度、高压下で珪酸塩鉱物の溶融温度を下けているのかパイロープを例に見てみましょう。

パイロープの溶融に不純物がどのような影響を与えているかを見るために、水、フォルステライト、エンスタタイト(MgSiO₃)をそれぞれ不純物として選り、それらの相図を比べてみます。第4図(左)には、パイロープ+水系とともに、パイロープ+フォルステライト系とパイロープ+エンスタタイト系におけるパイロープのリキダスとソリダスが一つの図にまとめられています。図中でリキダスと示している線が、注目の凝固点降下を示す線で、昇温中であればパイロープが全て融けて液になる温度、降温中であればパイロープが液から晶出し始める温度になります。横軸は溶媒(パイロープ)の割合を重量パーセントであらわしており、右に行くほど系に含まれる不純物の割合が増えていきます。

どの系においても不純物の割合を増やすと溶融温度(リキダス)が下がっていることがわかります。一方、三つの系を比べてみると、一目見て、不純物として珪酸塩鉱物を選んだときより、水のほうが、



第4図 高圧下(7または8GPa)におけるパイロップの凝固点降下。パイロップのリキダスとソリダスのみ図示してある。
 (左) 横軸:パイロップ成分の重量パーセント, (右) 横軸:全酸素のうちパイロップ成分が占める酸素の割合。
 パイロップ+エンスタタイト系(点破線): Gasparik (1992), パイロップ+フォルステライト系(破線): Kato et al. (1998), パイロップ+水系(○と実線)と理想溶液(斜線): Sumita and Inoue (1996)。

効率良く溶融温度を下げていることがわかります。
 水のこの特別な性質を論ずる際にまず注目されることは、水は、より軽い元素からなっている点です。つまり、重量としては少なくとも、分子数としては多く系に含まれているため、大きな凝固点降下を起こしているとする説です。そこで、第4図(左)の横軸をモル分率に相当する、系の全酸素に対してパイロップ成分が占める酸素の割合に変換したものが第4図(右)になります。多少は、その差が縮まりましたが、依然として水が効率良く凝固点降下を起こしていることがわかります。

ここで、熱力学の式を導入します。圧力一定の下で、凝固点降下は、
 $1/T = 1/T_0 - R \ln a / \Delta H_{fus}$ (注1)
 という式で書き表されます。ここで T は凝固点降下した溶融温度(リキダス)、 T_0 は純物質の溶融温度、 R は気体定数、 a は溶媒の活動度、 ΔH_{fus} は融解熱です。理想溶液の場合、活動度 a はモル分率 x に置き換えられるため、 ΔH_{fus} が分かっているならば、凝固点降下を図示することができます。しかし、高圧下の ΔH_{fus} の計算に必要な熱力学量がまだ不確定な

ため、第4図(右)の理想溶液のリキダスは、一本の線ではなく斜線の領域で示されています。理想溶液とその他の系を比べると、水の系のほうが理想溶液に近く、フォルステライトやエンスタタイトの系の方がむしろ特別な挙動をしていることがわかります。

珪酸塩を不純物に選んだとき理想溶液から大きく外れる理由は、いくつか考えられます。一つは、パイロップ、フォルステライト、エンスタタイトの組成がそれぞれ似ているため、不純物として認識されにくい点が上げられます。同じ珪酸塩でもエンスタタイトの凝固点降下の効率が悪いのは、 $MgSiO_3$ 組成は約20GPaの圧力でガーネットに相転移することが知られていることから、パイロップメルトとエンスタタイトメルトもまた非常に似たメルトであると想像され、そのことが関係していると思われます。また、ミクロな視点で珪酸塩メルトを捕らえると、メルトにも構造が存在する点が重要になります。たとえば、高圧下のSiのまわりにはいつでも4または6個の酸素が必ず存在して、四面体または八面体構造というものを作っています。そのため、不純物の実効的

(注1) 正確には、融解熱 ΔH_{fus} の代わりに溶融のエントロピー ΔS_{fus} を使って、 $RT \ln a = \int_{T_0}^T \Delta S_{fus} dT$ という関係式になる。 ΔH_{fus} と ΔS_{fus} は、ある圧力下で温度が純物質の融点 T_0 のとき、 $\Delta H_{fus} = T_0 \Delta S_{fus}$ という関係にある。本文中の式は、 ΔS_{fus} に温度依存性が無いと仮定すると導かれる。

なモル分率は、構造に含まれる酸素をひとまとまりとして数え上げなければならないので、その効率が悪くなると考えられます。

一方、水を不純物として選んだときは、それは理想溶液に近い凝固点降下を示しています。即ち大局的には、水分子一つ一つが不純物として働いているわけです。さらに良く第4図(右)を眺めてみると、水は理想溶液として推定される領域を超えてさらに凝固点降下を起こしています。その点は、珪酸塩の溶融に対する水の影響の特徴といえます。

Silver and Stolper (1985)は、この特徴を珪酸塩メルトと水の反応($O^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2OH^-$)で説明を行っています。即ち、もともと珪酸塩メルトの酸素(O^{2-})だったものが、水分子から水素を一つもらうことにより別のもの(OH^-)になってしまい、活動度が下がり、凝固点降下が促進されるわけです。この反応が、実際に含水珪酸塩メルト中でおきることは、赤外分光などの手法により確かめられています(Silver *et al.*, 1990 等)。

Sumita and Inoue (1996)では、高圧下の含水パイロップメルト中でこの反応がどの程度おきているか、実験と熱力学計算から求めました。そこでは、理想溶液の凝固点降下と実験で得たりキダスがどの程度離れているかから、反応の進行度を求めます。しかし反応の平衡定数($K = x_{OH^-}^2 / x_{O^{2-}} \cdot x_{H_2O}$)は、理想溶液の凝固点降下に幅があるため、0.050～0.56というルーズな範囲でしか決められませんでした。この値を一意に決めるためには、前述の高圧下の ΔH_{fus} を決定し、理想溶液のりキダスを一本の線として書いてあげる必要があります。今後より複雑な系の溶融関係を熱力学的に表現するためには、この K や高圧下での ΔH_{fus} といった値が決定的に不足しており、これから研究を進めていく必要があります。

5. まとめ

本稿では、高圧下における珪酸塩の溶融に及ぼす水の影響に焦点をあて、まずマルチアンビル高圧実験装置の紹介をしました。実験結果では、水が珪酸塩の溶融温度を大きく低下させ、相関係を大きく変化させることを見てきました。最後にパイロップの凝固点降下を例に、不純物としての水の特

徴を見てきました。ここでは、水が理想溶液に近い凝固点降下をひきおこし、さらに珪酸塩メルトと水が反応することを紹介しました。

これらのことから、水が如何に効果的に珪酸塩の溶融温度を下げ、マグマを作りやすくしているのか、そのイメージをつかむことができたのではないのでしょうか？何かにつけて話題に上ることが多い水ですが、本稿が、その特異な性質の理解の一助になればと思います。

謝辞：環境地質部環境地質研究室の遠藤秀典室長には、本稿執筆の機会を与えてもらいました。また、同研究室の牧野雅彦氏と産学官連携推進センターの佐藤岱生副センター長には、執筆の際、有益なご助言をいただきました。記して諸氏に感謝いたします。

文 献

- Davis, B.T.C. (1964) : The system diopside-forsterite-pyropite at 40 kilobars. *Carnegie Inst. Washington Yearbook*, vol. 63, p.165-171.
- Gasparik, T. (1992) : Melting experiments on the enstatite-pyropite join at 80-152 kbar. *J. Geophys. Res.*, vol. 97, p.15,181-15,188.
- Herzberg, C. and Gasparik, T. (1991) : Garnet and pyroxenes in the mantle: a test of the majorite fractionation hypothesis. *J. Geophys. Res.*, vol. 96, p.16,263-16,274.
- Inoue, T. (1994) : Effect of water on melting phase relations and melt composition in the system Mg_2SiO_4 - $MgSiO_3$ - H_2O up to 15 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol.85, p.237-263.
- 井上 徹 (1995) : 上部マントルにおける水の存在と超塩基性マグマの生成. *地震2*, vol.48, p.167-175.
- Inoue, T. and Sawamoto, H. (1992) : High pressure melting of pyrope under hydrous condition and its geophysical implications. In: Y. Syono and M.H. Manghni (Eds.), *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*. Terrapub, Tokyo, and American Geophysical Union, Washington, DC, p.323-331.
- Kato, T., Nakata, N., Ohtani, E. and Onuma, K. (1998) : Melting experiments on the forsterite-pyropite system at 8 and 13.5 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol.107, p.97-102.
- Kushiro, I., Syono, Y. and Akimoto, S. (1968) : Melting of a peridotite nodule at high pressures and high water pressures. *J. Geophys. Res.*, vol.73, p.6,023-6,029.
- Kawai, N. and Endo, S. (1970) : The generation of ultrahigh pressure by a split sphere apparatus. *Rev. Sci. Instrum.*, vol.41, p.1,178-1,181.
- Sawamoto, H. (1986) : Single crystal growth of the modified spinel (β) and spinel (γ) phases of $(Mg,Fe)_2SiO_4$ and some geophysical implications. *Phys. Chem. Minerals*, vol.13, p.1-10.
- Silver, L.A., Ihinger, P.D. and Stolper, E. (1990) : The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.*, vol.104, p.142-162.
- Silver, L. and Stolper, E. (1985) : A thermodynamic model for

hydrous silicate melts. J. Geol., vol.93, p.161-178.

Sumita, T. (1995) : Melting experiments of the systems pyrope-water and forsterite-pyrope-water at high pressure. M.Sc. Thesis, Nagoya University, Nagoya, Japan.

Sumita, T. and Inoue, T. (1996) : Melting experiments and thermodynamic analyses on silicate-H₂O systems up to 12 GPa. Phys. Earth Planet. Inter., vol.96, p.187-200.

巽 好幸 (1998) : 沈み込み帯のマグマ学. 東京大学出版会.

Zhang, J. and Herzberg, C. (1994) : Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1 from 5.0 to 22.5 GPa. J. Geophys. Res., vol.99, p.17,729-17,742.

SUMITA Tatsuya (2000) : Water inducing magma generation: explanation by high-pressure experiments and thermodynamic analysis.

< 受付 : 2000年5月25日 >

**地質が明快
山陰地質情報展
くわびき**

主催 通商産業省工業技術院地質調査所・日本地質学会
後援 島根大学・島根県・島根県教育委員会・松江市
松江市教育委員会・島根県地学会
中国地質調査業協会島根県支部

場所 松江テルサ (入場無料)

日時 2000年9月29(金)から10月1日(日)
9:30~17:00(最終日のみ終了時刻は16:00)

問い合わせ先
〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-3
地質調査所産学官連携推進センター
電話:0298-61-3717 FAX:0298-61-3569
E-mail:sgk@gsj.go.jp
<http://www.gsj.go.jp/HomePageJP.html>

山陰の地質関連
CGによる地質・地震と活断層・海底地質・鉱物資源・地熱資源・たたら製鉄・地球化学図・宍道湖と中海・玉の作り方-古代では・来待ストーン-石の鼓動・三瓶小豆原埋没林

チャレンジコーナー
化石レプリカ作成・地学クイズ
石,砂,化石の顕微鏡観察

実験コーナー
鳴き砂・堆積実験

販売コーナー
地質図類・実演ブースの作品等

地球科学一般
隕石・アジアの地質・地質図展
アンモナイト・T-rex ほか

伝統工芸の実演
現代の出雲石灯ろう
めう細工

プレゼント
化石レプリカ (チャレンジした方のみ)
ボーリングコアのスライスほか

66~67ページに山陰地質情報展の見どころを紹介した記事があります。