

# 高圧下における含水珪酸塩融体の構造

滋賀県立大学 工学部 ガラス工学研究センター

山 田 明 寛

## The structure of hydrous silicate liquid under pressures

Akihiro Yamada

Department of Material Science, Center for Glass Science and Technology, University of Shiga Prefecture

### 1. はじめに

熔融珪酸塩は、ガラスとしての工業分野における興味のみならず、“マグマ”としてその高い流動性、反応性から地球惑星科学の分野においても惑星の進化、ダイナミクスに大きく関わる物質と考えられており、それらの物理化学的性質について多くの実験的研究が行われてきた。それらの研究結果から、熔融珪酸塩の性質は圧力によって非常に興味深い振る舞いを示すことが明らかにされてきた。また、水は地球という惑星を特徴づける代表的な物質であり、沈み込む海洋プレートによって絶えず地球内部へ供給されていると考えられている。こうして惑星内部へもたらされた水は、鉱物やその融体（マグマ）に様々な影響を与えることが知られている（例えば、融点降下、組成変化、粘性、弾性率低下、電気伝導度の上昇など）。地球内

部を構成する物質の化学組成を非常に単純化すると、 $\text{MgO-SiO}_2$ 系で近似することができる。この系に関する高圧熔融実験によると、水を含む場合（含水条件）とそうでない場合（無水条件）では、融点直上で生成される融液の化学組成は著しく異なり、含水条件においてのみ低圧力から高圧力になるに従って $\text{SiO}_2$ に富む組成から $\text{MgO}$ 成分に富む組成へと急激に変化する。この低圧下で生成される $\text{SiO}_2$ 成分に富んだ融液の生成に関するメカニズムは、水が珪酸塩融体中の珪酸塩のネットワーク構造を分断しながら溶け込むというメカニズムで説明されてきた（例えば、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Si}-\text{OH} \quad \text{HO}-\text{Si}-$ ）。実際 $\text{Si}-\text{OH}$ の構造単位はラマン分光法などによりその存在が明らかにされている（例えば、[1]）。一方、より高圧下で生成される $\text{MgO}$ 成分に富むマグマの生成メカニズムについてはよくわかっていなかった。しかし、比較的最近の核磁気共鳴による構造解析の結果によると、高圧下で合成された含水珪酸塩ガラス中に $\text{Mg}-\text{OH}$ という化学種が存在することが明

らかにされた<sup>[2]</sup>。興味深いことに、この化学種は融液中に存在する Si-OH 構造単位中の OH を取り去ることで形成されると考えられ、これにより高圧下で Si-O-Si-の珪酸塩ネットワーク構造が再形成されることが予想された。このような興味深い構造変化の予測がなされているにもかかわらず、含水珪酸塩融体の構造に関する高温高圧下におけるその場観察実験が行われることはなかった。そこで本研究では、上述のような構造変化が実際に圧力下で生じているのか、また含水珪酸塩融体の局所構造は圧力に対してどう変化するのかを調べるため、放射光 X 線を用いて含水 Mg 珪酸塩融体について高温高圧 X 線構造解析を行った。

## 2. 実験手法

本研究の実験試料は  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系の化学組成のうち上部マントルの主要構成鉱物である  $\text{MgSiO}_3$  (輝石組成),  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (橄欖石組成) およびその中間組成のもの三種類を  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の粉末を混合することで準備した。それぞれの含水量は 15.2, 20.4 および 18.3 重量パーセントである。高温高圧その場観察実験は、高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 PF-AR の NE5C ビームラインにおいて行った。高温高圧発生装置には MAX 80 マルチアンビル型高圧発生装置 (6 方向等方圧縮) を使用し、加熱体であるグラファイト管、試料容器を封入したボロン (+エポキシ樹脂) 製の立方体の圧力伝達媒体を静的な圧縮によって加圧した。高温高圧下での含水珪酸塩融体の試料容器には単結晶ダイヤモンド管と白金蓋を組み合わせた複合容器を使用し、揮発性成分の散逸と、高い X 線の透過性を両立させた。分析には白色の X 線を用いて、Ge 製半導体検出器によるエネルギー分散法による回折線の測定を行った。実験圧力は圧力標準物質である  $\text{MgO}$  の回折パターンを収集し、格子定数の変化から見積もった (回折角は  $8^\circ$  に固定)。融体の回折線の測定については、回折角 ( $2\theta$ ) を

$3^\circ$  から  $25^\circ$  の範囲のおよそ 10 点で収集し、できるだけ広い散乱ベクトル ( $Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\pi$ ,  $E$ ,  $\theta$ , はそれぞれ円周率, X 線のエネルギー, 回折角の半分) でのデータの収集を行った。得られたそれぞれの回折パターンの強度を規格化し、つなぎ合わせることで一つの X 線散乱強度曲線を得た。この X 線散乱強度曲線から非弾性散乱成分を除き、各組成についての原子散乱因子を用いて構造因子  $S(Q)$  を算出した。更に、構造因子をフーリエ変換し動径分布関数を導くことで実空間での局所構造に関する情報を得た。

## 3. 含水 Mg 珪酸塩融体の中距離秩序

図 1 に Mg 珪酸塩融体の構造因子の例を示す。主ピーク ( $\sim 4.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) より低散乱ベクトル側に珪酸塩融体、ガラス等の複雑系非晶質物質特有の第一ピークが見られた。このピークは FSDP (First Sharp Diffraction Peak) と呼ばれ、融体、ガラス中の網目構造を反映したピークと考えられている (例えば, [3])。特に今回の場合、珪酸塩の網目状構造と関係づけることができ、ピークの位置は網目構造の周期性に対

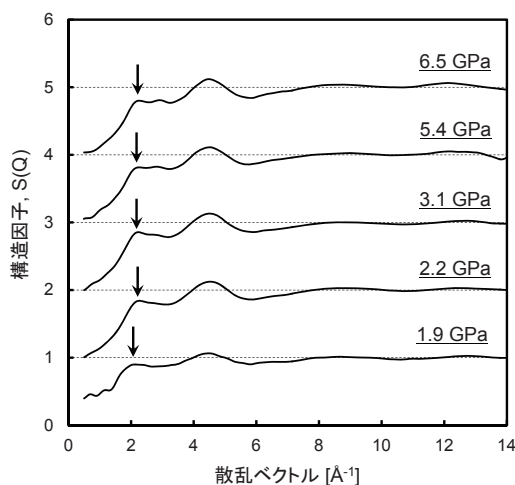


図 1  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgSiO}_3\text{-H}_2\text{O}$  融体の構造因子 図中の矢印は構造因子の第一ピーク (FSDP; First Sharp Diffraction Peak) のおおよその位置を示す。

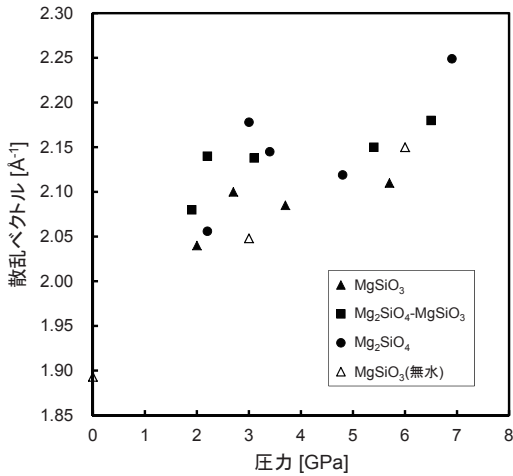


図2  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgSiO}_3\text{-H}_2\text{O}$  系融体および無水  $\text{MgSiO}_3$  融体（高圧データ：[4]，1気圧のデータ：[8]）のFSDP位置の圧力変化

応する。図2に各組成融体と無水  $\text{MgSiO}_3$  融体<sup>[4]</sup>のFSDPの位置の圧力変化を示す。無水のデータは圧力に対して単調に高散乱ベクトル側へピークがシフトしているのに対し、含水のものはそれとは異なる挙動を示し、全ての組成で同様の傾向を示した。その傾向とはつまり、約3 GPaまでは急激に高散乱ベクトル方向へシフトするが（散乱ベクトルの単位は実空間の距離の逆数なので、高散乱ベクトル側が短距離側に相当する）、3-5 GPaの圧力範囲では、圧縮されているにもかかわらず、ほとんどピーク位置の変化が見られず、逆に低散乱ベクトル側へシフトするという特異な挙動を示した。この3 GPaまでの領域における急激な高散乱ベクトル側へのシフトは、珪酸塩の網目構造が分断される形で水が溶け込んでいるため、珪酸塩の周期構造が短距離化していることを示している。一方、その更に高圧側におけるFSDPの反対方向へのシフトは、網目構造の周期性の長距離化を示しており、低圧領域とは異なる現象が起きていることが示唆される。この観測結果は、冒頭で述べた最近の研究結果によって発見された、新しい含水種（ $\text{Mg-OH}$ ）の影響が考えられる。もし、3 GPa以上の圧力条件下で  $\text{Si-OH}$

に変わり、 $\text{Mg-OH}$ の含水種の影響が支配的になれば、低圧力領域で生成された融体中の  $\text{Si-OH}$  から  $\text{Mg}$  成分へ  $\text{OH}$  が取り去られ、再び珪酸塩の網目構造が卓越し始めると予想される。その結果、融体中の珪酸塩の網目構造が長距離化する可能性がある。実際に、 $\text{H}_2\text{O}$  流体相中に溶け込む珪酸塩成分の圧力変化は3 GPa付近から急激に  $\text{MgO}$  成分を溶かし込み始めるという結果もあり<sup>[5]</sup>，今回の実験結果およびその解釈と整合的と言える。

#### 4. 含水 $\text{Mg}$ 珪酸塩融体の局所構造の圧力変化

図3に示した動径分布関数（ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgSiO}_3\text{-H}_2\text{O}$  組成融体の例）より融体の局所構造に関する情報（融体の構成原子間距離等）を得ることができる。目立ったピーク形状の変化は  $\text{O-O}$  や第二近接（ $\text{Si-(O-)Si}$ ， $\text{Si-(O-)Mg}$ ）に見られ、珪酸塩融体の基本構造単位である  $\text{SiO}_4$  四面体中の  $\text{Si-O}$  についてのピーク形状に大きな変化は見られなかった。しかしながら、 $\text{Si-O}$  ピークの位置（ $\text{Si-O}$  原子間距離）の圧力変化をプロットすると、概ね全ての組成で圧力とともに長距離側へとシフトすることがわかった（図4）。本来、加圧によって縮むべきものが伸

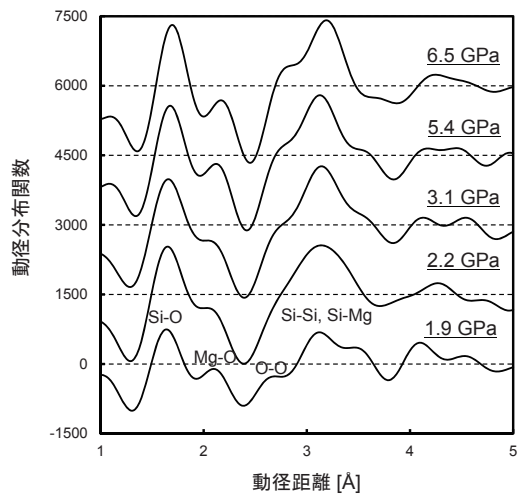


図3  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgSiO}_3\text{-H}_2\text{O}$  組成融体の動径分布関数

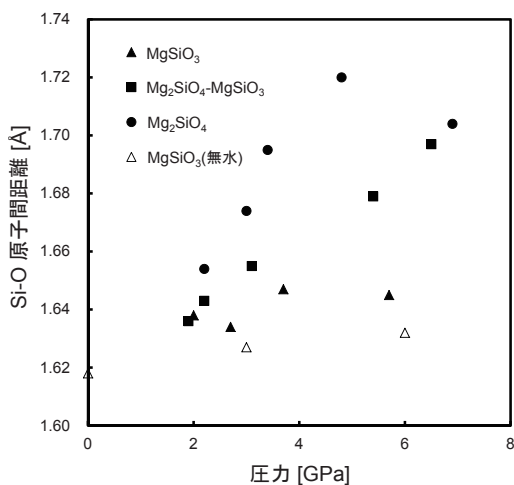


図4 Si-O 結合距離の圧力変化 (MgSiO<sub>3</sub>: 高压データ [4], 1 気圧のデータ [8])

びるという現象は、一見矛盾しているかのよう  
に思われるが、これについての大きな原因の一  
つとして考えられるのは、Si<sup>4+</sup>の圧力による高  
配位数化である。例えば、SiO<sub>2</sub>quartz の場合、  
常圧条件からおよそ 9 GPa まで Si<sup>4+</sup>は 4 配位  
の状態 (SiO<sub>4</sub> 四面体) にあるが、それより高压  
力の条件では 6 配位状態 (八面体構造) の  
stishovite へと相転移することが知られてい  
る。この相変化について Si-O 結合距離に注目  
すると、quartz のときおよそ 1.6 Å であるの  
に対し、stishovite では約 1.75 Å と長距離化  
を起こしている。このような相変化は、固体-  
固体反応の場合、不連続的に起こるが、構造に  
揺らぎの許される融体では遷移的に起きるた  
め、結合の長距離化もそれに応じて連続的に生  
じる。また更に、今回の結果では Si-O 結合距  
離の圧力変化の化学組成による違いについても  
明瞭な違いを見ることができた。図 4 に示され  
るように、MgO 成分に富む融体ほど、圧力に  
よる Si-O 結合距離の長距離化が顕著にみられ  
る。一気圧の条件下では、SiO<sub>2</sub>-MgO 系いずれ  
の組成を持つガラス、融体も SiO<sub>4</sub> 四面体の結  
合距離は約 1.6 Å を示し、Si<sup>4+</sup>の配位数はほぼ  
4 であることが明らかにされている (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>  
ガラス: [6], MgSiO<sub>3</sub> ガラス: [7], MgSiO<sub>3</sub>

融体: [8])。ところが、圧力による構造変化の  
振る舞いは、それぞれの組成で大きく異なるこ  
とが見て取れる。また、今回の結果と無水  
MgSiO<sub>3</sub> 組成の結果<sup>[4]</sup>を比較することで水の影  
響も知ることができる。含水の融体では、Si-  
O 結合距離はわずかに延びているものの、圧力  
による長距離化については無水と概ねよく似た  
傾向を示しており、今回調べた組成の融体で  
は、H<sub>2</sub>O 成分より MgO 成分の方がより局所構  
造に大きな影響を及ぼすことが示唆される。

## 5. まとめ

本研究では、これまで調べられる事のなかつ  
た圧力下での含水 Mg 珪酸塩融体の構造を放射  
光 X 線回折によって「その場」で調べた。構  
造因子中の第一ピーク (FSDP) から推測され  
る含水 Mg 珪酸塩融体の中距離秩序は、およそ  
3 GPa を境に短距離化から長距離化するという  
特異な挙動を示した。これは、融体中の主要な  
含水種が Si-OH から Mg-OH へと圧力によっ  
て変化したことが原因であると予想される。珪  
酸塩融体、ガラスの基本構造単位である SiO<sub>4</sub>  
四面体中の Si-O 結合距離の圧力変化は、MgO  
含有量によって大きく異なる挙動を示し、  
MgO の量に伴い圧力によって大きく長距離化  
を起こすことがわかった。この長距離化の大き  
な原因の一つとして SiO<sub>4</sub> 四面体の高配位数化  
が考えられる。一方、Si-O 結合距離の水の影  
響については、目立った傾向の変化は見られな  
かった。従って、Mg 珪酸塩融体の構造に及ぼ  
す水の影響に関しては、局所構造よりも中距離  
構造に大きな影響を与えると考えられる。

## 謝辞

本実験は高エネルギー加速器研究機構による  
承認に基づき、共同利用研究課題 (proposal  
No. 2004 G 047, 2006 G 037) として行われた。  
また、本研究は日本学術振興会特別研究員研究  
奨励金の補助のもと進められた。

## 参考文献

- [1] P. F. McMillan and R. J. Remmele, *Am. Min.*, 71, 772-778 (1986)
- [2] X. Xue and M. Kanzaki, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 5027-5057 (2004)
- [3] S. R. Elliot, *Phys. Rev. Lett.*, 67, 711-714 (1991)
- [4] N. Funamori, S. Yamamoto, T. Yagi, T. Kikegawa, *J. Geophys. Res.*, 109, B 03203 (2004)
- [5] T. Kawamoto, K. N. Matsukage, K. Mibe, M. Issiki, K. Nishimura, N. Ishimatsu, S. Ono, *Am. Min.*, 1433-1477 (2004)
- [6] S. Kohara, K. Suzuya, K. Takeuchi, C. -K. Loong, M. Grimsditch, L. K. R., Werber, J. A. Tangeman, T. S. Key, *Science*, 303, 1649-1652 (2004)
- [7] S. Kohara, J. Akolab, H. Moritae, K. Suzuya, J. K. R. Weberg, M. C. Wilding, C. J. Benmore *PNAS*, 1104692108 (2011)
- [8] Y. Waseda, J. M. Toguri, in *Dynaimc Processes of Material Transport and Transformation in the Earth's Interior*, edited by F. Marumo, pp. 37-51, *Terra Sci.*, Tokyo (1990)