

# 学 位 論 文

## SiO<sub>2</sub> ガラスの圧縮・変形挙動から推定される ケイ酸塩メルトの密度・粘性の相転移的な圧力変化

(Phase-transition-like change in the density and viscosity of silicate melt  
inferred from the behavior of SiO<sub>2</sub> glass under high pressure)

平成 26 年 12 月 博士(理学)申請

東京大学大学院理学系研究科

地球惑星科学専攻

若 林 大 佑

## 要旨

最大に永久高密度化した  $\text{SiO}_2$  ガラスの圧縮曲線を、メタノール・エタノール混合液を圧力媒体としたダイヤモンドアンビル装置 (DAC) を用いて、室温において 9 GPa までの圧力領域で光学顕微鏡観察により測定した。加圧過程と減圧過程のデータは極めてよく一致し、最大に高密度化した  $\text{SiO}_2$  ガラスが弾性的に振る舞うことが確認された。圧縮曲線は、常圧の体積弾性率  $K_0 = 60.2 \text{ GPa}$  の 2 次の Birch-Murnaghan 状態方程式で十分正確に記述される (圧力微分  $K'_0 = 4$ )。この状態方程式を外挿すると、最大に高密度化した  $\text{SiO}_2$  ガラスの密度は、13 GPa 付近で通常のガラスを加圧した場合の密度に近づく。また、X 線回折とラマン散乱の高圧下その場測定により、回折パターンの第一ピーク位置および Raman メインバンド位置の圧力変化が、密度の圧力変化と類似していることが示された。文献からの情報とも併せると、室温では、9-13 GPa 程度の圧力領域で  $\text{SiO}_4$  四面体を基本単位とした中距離ネットワークの繋ぎ換え (永久高密度化) が進行すると推定される。

一軸圧縮状態にある  $\text{SiO}_2$  ガラスの塑性変形量を、DAC と光学顕微鏡を組み合わせ、室温において高圧下その場観察により測定した。 $\text{SiO}_2$  ガラスは、8-10 GPa 程度の圧力領域から塑性変形を開始し、20 GPa 程度まで割れることなく変形を続け、巨視的な偏差歪は 70%もの大きな値に達した。 $\text{SiO}_2$  ガラスが塑性変形を開始する圧力は、高密度化を開始する圧力に近い。また、回収試料に対する X 線回折測定の結果から、変形後の試料が最大に高密度化した状態にあり、ネットワーク構造にのみ 3%もの大きな微視的な偏差歪を残留させていることが判明した。これらの  $\text{SiO}_2$  ガラスの塑性変形および残留異方性は、圧力や応力の印加に伴う Si-O の共有結合の弱化や、Si-O-Si 結合角の減少によってネットワークの繋ぎ換えが促進されることに起因すると考えられる。

$\text{SiO}_2$  ガラスに関して得られた情報から、 $\text{SiO}_2$  メルトは、圧力の増加とともにネットワーク構造 (中距離構造)、配位数 (短距離構造) を順に相転移的に変化

させ、特に上部マントル深部（遷移層を含む）の圧力条件では、高密度化メルト相として振る舞うと推定される。8-18 GPa の圧力領域で  $\text{SiO}_2$  成分が高密度化した状態（相）にあることを仮定し、上部マントル深部において広い組成範囲のケイ酸塩メルトに適用可能でかつ単純な状態方程式の推定を試みた。本研究で提案する状態方程式は、これまでに報告されている大型プレスを用いて測定された 8-22 GPa の  $\text{SiO}_2$  成分を 35-55 mol%程度含む全ての密度データと整合的である。過去の研究で提案された状態方程式は文献ごとに大きく異なる。複数の状態（相）を単一の状態方程式で記述しているところに、その主な原因があると考えられる。

本研究で決定した状態方程式を用いて、ケイ酸塩メルトの密度に関する静的圧縮データと動的圧縮データの定量的な比較を行った。状態方程式は動的圧縮データを説明できず、静的圧縮データと動的圧縮データの間には系統的な食い違いがあることが明らかになった。動的圧縮データの温度については、文献によって見積もり方が異なり、そのため文献によって著しく異なっている。ケイ酸塩メルトの構造変化が相転移的であることを仮定して見積もった温度は、それらの見積もりの中間的な値を示す。リキダス温度を下回っていると推定されるデータも多く、試料の変質などの可能性がある。さらに、最近になって再解析の結果が報告された動的圧縮データには、元々のデータと大きく異なるものがある。したがって、動的圧縮データは、ケイ酸塩メルトが相転移的な構造変化を示すとする本研究のモデルを否定するものではない。

$\text{SiO}_2$  ガラスの高圧変形実験からは、中距離構造の変化が、ケイ酸塩メルトの粘性に影響を与えることが推定される。 $\text{SiO}_2$  成分に富むケイ酸塩メルトの粘性率が負の圧力依存性を示すことは古くから指摘されているが、それらの文献において提案されているモデルによって、本研究で発見された  $\text{SiO}_2$  ガラスの流動性の変化を説明することはできない。ケイ酸塩メルトの粘性の圧力変化についても、中距離構造の変化を考慮する必要がある。

上部マントルの圧力条件におけるケイ酸塩メルトの密度と粘性の圧力変化は、

中距離構造の変化という単純なモデルによって統一的に理解できると考えられる。

## Abstract

The compression behavior of fully densified  $\text{SiO}_2$  glass has been measured up to 9 GPa by using a diamond-anvil cell with a mixture of methanol-ethanol as a pressure medium at room temperature. Optical-microscope observations clarify that there is remarkable agreement between the volume data on compression and decompression; i.e., the fully densified glass behaves in an elastic manner. The compression curve can be expressed accurately enough by the second-order Birch-Murnaghan equation of state with a zero-pressure bulk modulus  $K_0 = 60.2$  GPa (and its pressure derivative  $K_0' = 4$ ). Extrapolating this equation of state to higher pressures, the density of the fully densified glass merges with that of ordinary glass (or former ordinary glass compressed to high pressures) at about 13 GPa. X-ray diffraction and Raman scattering measurements show that the first sharp diffraction peak and the main Raman band of the fully densified glass also merge with those of ordinary glass at the similar pressure range. Together with available literature information, it is presumed that the change in intermediate-range structure (permanent densification) takes place between 9 and 13 GPa at room temperature by the rearrangement of network of  $\text{SiO}_4$  tetrahedral units.

Shear flow of uniaxially compressed  $\text{SiO}_2$  glass has been measured in a diamond-anvil cell by optical-microscope observations at room temperature. Large shear flow began at 8-10 GPa and continued at least up to 20 GPa, where the macroscopic differential strain reached 70%. The onset-pressure condition of plastic deformation is close to that of permanent densification. X-ray diffraction measurements on recovered samples show that the samples after shear flow were in the fully densified state and showed a large microscopic differential strain of 3% only in the intermediate-range network

structure. These phenomena, large shear flow and residual structural anisotropy, may be attributable to the changes in the Si-O bond covalency and the Si-O-Si bond angle with pressure and stresses.

The experimental results of SiO<sub>2</sub> glass suggest that the phase-transition-like structural changes occur in SiO<sub>2</sub> melt with increasing pressure, i.e., the rearrangement of network (intermediate-range structure) and then the increase in coordination number of silicon (short-range structure). At the pressure range of the deep upper mantle (including the transition zone), SiO<sub>2</sub> melt is expected to behave as a single phase having a densified network structure. The equation of state of silicate melts in the deep upper mantle has been constructed based on the assumption that SiO<sub>2</sub> component in silicate melts is in its densified state (or phase) at pressures between 8 and 18 GPa. This equation of state is consistent with all the available density data of silicate melts with an SiO<sub>2</sub> content of about 35-55 mol% measured with large-volume presses at pressures between 8 and 22 GPa. There is a considerable discrepancy among the equations of state proposed so far. The main reason for the discrepancies seems to be that the compression behavior of multiple states (or phases) of silicate melts has been described in most cases with a single equation of state.

By using the equation of state determined in this study, the density data of silicate melts reported by static and shock compression have been compared quantitatively. The equation of state based on the static-compression data cannot explain the shock-compression data, and the systematic differences between them have been revealed. The shock temperatures were estimated with different methods among papers, and the reported values differed considerably from one another. The shock temperatures estimated by assuming phase-transition-like structural changes in melts lie between the

previous estimates. Many of them are well below the liquidus temperatures of each sample, suggesting that the sample state may have been altered during the shock compression. In addition, some of the shock-compression data reanalyzed in the recent paper differ considerably from the original. These results suggest that the shock-compression data do not have sufficient quality to discuss the model, in which silicate melts show phase-transition-like structural changes at high pressures.

The high-pressure deformation experiments suggest that the change in intermediate-range structure affects the viscosity of silicate melt. Although it has been pointed out that silica-rich silicate melts show a negative pressure dependence of viscosity, the mechanisms proposed so far cannot explain the change in plasticity of  $\text{SiO}_2$  glass found in this study. It is necessary to consider the change in intermediate-range structure in the discussion on the pressure dependence of viscosity of silicate melt.

The two important physical properties, density and viscosity, of silicate melt in the upper mantle can be explained within the same framework; i.e., phase-transition-like change in the intermediate-range structure.

## 目次

1. はじめに.....	1
2. SiO <sub>2</sub> ガラスの圧縮・変形挙動 .....	6
2.1. SiO <sub>2</sub> ガラスの密度の圧力変化 .....	6
2.1.1. 実験方法 .....	6
2.1.2. 結果と考察 .....	7
2.2. SiO <sub>2</sub> ガラスの流動性の圧力変化 .....	18
2.2.1. 実験方法 .....	18
2.2.2. 結果と考察 .....	20
3. ケイ酸塩メルトの密度・粘性の圧力変化 .....	31
3.1. ケイ酸塩メルトの相転移的な構造変化 .....	31
3.2. 上部マントル深部におけるケイ酸塩メルトの状態方程式 .....	34
3.2.1. 状態方程式（データとモデル） .....	34
3.2.2. 結果と考察 .....	37
3.3. 静的および動的圧縮データの系統的食い違い .....	48
3.3.1. 静的および動的圧縮データの比較 .....	48
3.3.2. 静的および動的圧縮データの信頼性 .....	48
3.4. ケイ酸塩メルトの粘性の圧力変化 .....	58
4. おわりに .....	60
謝辞 .....	62
引用文献 .....	63



## 1. はじめに

地球や惑星の内部のダイナミクスを理解する上で、ケイ酸塩メルトの密度と粘性の情報は極めて重要である。メルトと結晶の間の密度差は駆動力として、メルトの粘性は抵抗力として、マグマのダイナミクスに対して直接的な関わりを持っている。しかし、高圧高温下におけるメルトの密度および粘性の測定には大きな困難を伴う。これまでも高圧下その場測定が行われているが、情報は限定的である。ケイ酸塩メルトの密度に関しては、大型プレスを用いた浮沈法 [Agee and Walker, 1993] や吸収法 [Sakamaki et al., 2010]、衝撃圧縮による方法 [Rigden et al., 1984] によって報告されている。大型プレスを用いた方法は、測定可能な圧力領域が上部マントル条件に止まっている。一方で、衝撃圧縮による方法は、より高圧までの測定が可能である反面、特殊な実験技術が必要であり、普及していない。粘性に関しては、大型プレスを用いた落球法 [Kushiro et al., 1976] による報告があるが、測定可能な圧力や組成条件が限定される。密度や粘性といった物性は、構造の変化に敏感であると考えられる。広い圧力温度領域におけるケイ酸塩メルトの物性値を限られたデータから推定するためには、構造の変化が良く理解されている必要がある。

ガラスとメルトの構造は良く似ているため、ガラスを対象とした室温の実験からメルトの構造に関する情報を引き出すことができる [e.g., Wolf and McMillan, 1995; Funamori and Sato, 2010; Sanloup et al., 2013]。これまでも、ケイ酸塩ガラスを対象に、ラマン散乱 [Williams and Jeanloz, 1988]、X 線回折 [Meade et al., 1992] など、様々な方法によって、特に Si の配位数の変化に注目した研究が行われてきた。特に、ケイ酸塩ガラスの端成分である  $\text{SiO}_2$  ガラスに関しては、Sato and Funamori [2008b; 2010] によって高圧下その場密度測定とその場構造測定が行われ、Si の配位数の 4 から 6 への増加とそれに伴う密度変化が示された (図 1)。これらの結果から、ケイ酸塩メルトにおいても、上部マントルから下部マントルにかけて同様の配位数の変化とそれに伴う密度変化が起こると見込まれている [Funamori and Sato, 2010]。近年、高圧下その場 X 線回折実験によって玄武岩質メルトでも同様の構造変化が報告されており [Sanloup et al., 2013]、ガラスの実験によって得られた知見がメルトにおい

でも良く当てはまることが確認されている。ケイ酸塩メルトの配位数の変化とそれに伴う物性の変化については広く認知されつつある。

一方で、 $\text{SiO}_2$  ガラスでは、永久高密度化と呼ばれる現象が古くから知られている [Bridgman and Šimon, 1953]。これは、 $\text{SiO}_4$  四面体を基本単位とする中距離ネットワークの繋ぎ換えに起因すると考えられている。永久高密度化は、 $\text{SiO}_2$  ガラスに限らず、 $\text{MgSiO}_3$  ガラスや  $\text{CaSiO}_3$  ガラスでも起こることが報告されており [e.g., Shimoda et al., 2005; Gaudio et al., 2008; Sanchez-Valle and Bass, 2010]、 $\text{SiO}_2$  成分に富むケイ酸塩ガラスでは普遍的に起こる現象であると推察される。配位数の増加のような短距離構造の変化と同様に、永久高密度化に見られる中距離構造の変化もまた、ケイ酸塩メルトの密度や粘性に影響を与える可能性があるが、この点に焦点を当てた研究は少ない。

本研究では、ケイ酸塩メルトの中距離構造の変化に関する情報を得ることを目的に、ネットワークガラスの典型である  $\text{SiO}_2$  ガラス [Zachariasen, 1932] に注目した。ネットワーク構造（中距離構造）および配位数（短距離構造）の変化を相転移として捉えることを考える。100 GPa 程度の圧力領域までの  $\text{SiO}_2$  ガラスの挙動は、Si が 4 配位の状態の通常ガラスが、4 配位のままネットワーク構造が高密度化したガラス（高密度化ガラス）、さらに Si が 6 配位のガラス（6 配位ガラス）へと相転移していくとして理解できる（図 1）。

$\text{SiO}_2$  ガラスのネットワーク構造の変化に関しては、前世紀中頃の永久高密度化現象の発見以降 [Bridgman and Šimon, 1953]、数え切れないほどの研究が行われている。これまでに、圧力温度条件などの違いによって、最大 20%程度までの様々な高密度化率のガラスが合成されており [Mackenzie, 1963; Arndt and Stöffler, 1969; Rouxel et al., 2008]、通常ガラスと最大に高密度化したガラスの間には、無数の中間状態が存在すると考えられる。また、高圧下その場ブリルアン散乱 [Grimsditch, 1984] とその場ラマン散乱 [Champagnon et al., 2008; Vandembroucq et al., 2008] により、高密度化ガラスが弾性的に振る舞う（高密度化ガラス相として振る舞う）ことが示唆されている。分子動力学計算 [Huang and Kieffer, 2004] でも弾性的に振る舞うことが示唆されている。本研究では、最大に高密度化した  $\text{SiO}_2$  ガラスの圧縮曲線を加減圧の両過程で測定

することで、高密度化ガラスが弾性的に振る舞うことを確認し、高密度化ガラス相の状態方程式を決定した。また、補助的に測定した X 線回折とラマン散乱の結果とも併せて、高密度化ガラスの圧縮メカニズムや高密度化の起こる圧力条件などについて考察を行った。

SiO<sub>2</sub> ガラスは、高い共有結合性を持ち長距離の秩序を持たないため、脆性物質に分類される。しかし、SiO<sub>2</sub> ガラス（および SiO<sub>2</sub> を主成分とするガラス）には、古くから押し込み試験による微小な永久変形が報告されており [Taylor, 1949; Marsh, 1964]、永久高密度化によって説明されてきた [Ernsberger, 1968]。近年、微小スケールの実験技術の発展により、原子間力顕微鏡や電界放出形走査電子顕微鏡を用いた変形試験後の回収試料の詳細な観察が行われるようになった [Rouxel et al., 2010; Lacroix et al., 2012]。これらの先端的な高分解能観察技術は、永久高密度化による寄与を補正することで、ナノメートルスケールの剪断流動を示唆する結果を報告しているが、それ以上のスケールの変形にはクラックを伴う [Taylor, 1949; Marsh, 1964; Ernsberger, 1968; Rouxel et al., 2010; Lacroix et al., 2012]。また、分子動力学計算からは剪断流動後のガラスの構造に異方性が残留することが予見されている [Rountree et al., 2009]。本研究では、SiO<sub>2</sub> ガラスの一軸加圧実験を行い、光学顕微鏡によるオーバーミクロンスケールの剪断流動（巨視的歪）のその場観察と X 線回折による回収試料の構造とその異方性（微視的歪）の精密測定に成功した。これらの結果から、SiO<sub>2</sub> ガラスの塑性変形メカニズムについて考察し、ネットワーク構造の変化との関係を明らかにした。

以上の実験から、ネットワーク構造（中距離構造）の変化が SiO<sub>2</sub> ガラスの密度および流動性に大きな影響を与えることが明らかになった。SiO<sub>2</sub> ガラスに関して得られた知見から、ケイ酸塩メルトは、圧力の増加とともに中距離構造を相転移的に変化させ、上部マントル深部（遷移層を含む）の圧力条件では、高密度化した状態（相）にあると推定される。この推定に基づき、ケイ酸塩メルトに関する既存の密度および粘性率データの説明を試みた。

密度に関しては、推定された圧縮挙動を元に、上部マントル深部の圧力条件で広い組成範囲のケイ酸塩メルトに適用可能でかつ単純な状態方程式を決定した。

これまでも、様々な組成についてのケイ酸塩メルトの状態方程式が、大型プレスを用いた高圧下その場密度測定 [Agee and Walker, 1993; Suzuki et al., 1995; Agee, 1998; Suzuki et al., 1998; Ohtani and Maeda, 2001; Suzuki and Ohtani, 2003; Sakamaki et al., 2010; Jing and Karato, 2012] や衝撃圧縮ユゴニオ測定 [Rigden et al., 1988; Rigden et al., 1989; Miller et al., 1991; Asimow and Ahrens, 2010]、分子動力学計算 [Matsui, 1996; Stixrude and Karki, 2005; Guillot and Sator, 2007]、融解曲線からの推定 [Ohtani, 1983; Bottinga, 1985] など、様々な方法によって報告されている。また、広い組成範囲に適用することを目的として、文献のデータをコンパイルして推定された状態方程式も報告されている [Ghiorso, 2004; Jing and Karato, 2011; Jing and Karato, 2012]。これらの報告との比較を行って、中距離構造の変化を考慮することの必要性を明らかにすると共に、本研究で得られた状態方程式の妥当性について検証した。さらに、これらの比較の中で、静的圧縮によるデータと動的圧縮によるデータの間に、系統的な食い違いが存在することが判明した。動的圧縮による密度測定の結果 [Rigden et al., 1988; Rigden et al., 1989; Miller et al., 1991; Asimow and Ahrens, 2010] は単調な圧力変化を示しており、ケイ酸塩メルトの中距離構造が相転移的な変化を起こすとする本研究の推定と矛盾する。静的圧縮および動的圧縮によるデータそれぞれに含まれる誤差を見積もることによって、食い違いを生み出す原因について考察した。粘性に関しては、高圧下では自由体積の減少とともに粘性率が増加することが期待されるが、 $\text{SiO}_2$  成分に富むケイ酸塩メルトは粘性率が負の圧力依存性を示すことが古くから報告されていた [Kushiro et al., 1976]。この原因は、Al の配位数の増加にあるとする考え方が主流であるが [Waff, 1975; Kushiro et al., 1976]、その他にも幾つかの候補が挙げられており、現在でも議論が続いている。本研究の実験結果およびケイ酸塩メルトの圧縮挙動に関する推定に基づいて、粘性の圧力依存性について考察し、中距離構造の変化を考慮することの必要性を明らかにした。

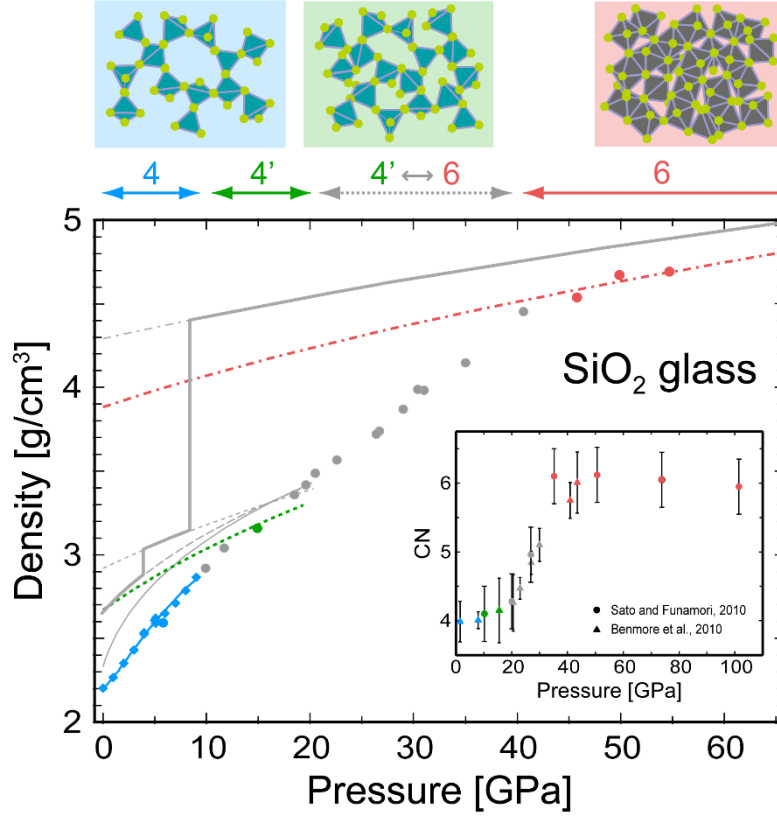


FIG. 1. Structural transformation of  $\text{SiO}_2$  glass.  $\text{SiO}_2$  glass transforms from ordinary glass (4) to densified glass (4') and then to sixfold-coordinated glass (6) with increasing pressure. The pressure dependence of density of  $\text{SiO}_2$  glass at room temperature is shown [Sato and Funamori, 2008b; Sato et al., 2011], together with that of  $\text{SiO}_2$  crystals (cristobalite, quartz, coesite, and stishovite). The pressure dependence of coordination number is shown in the inset. The coordination number remains four during the structural transformation from ordinary glass to densified glass.

## 2. SiO<sub>2</sub> ガラスの圧縮・変形挙動

### 2.1. SiO<sub>2</sub> ガラスの密度の圧力変化

#### 2.1.1. 実験方法

高密度化ガラスの合成は、物質・材料研究機構において、ベルト型装置 [Kanke et al., 2002] を用いて行った。直径 6.0 mm 厚さ 3.0 mm（もしくは厚さ 1.5 mm を 2 枚）の合成石英ガラス円盤を出発物質とし、10 GPa・873 K に 10 min 保持することで高密度化させた。複数回の合成実験を行ったが、全ての合成実験で試料は層状に割れ、大きな 2 個の塊（円盤）と小さな多数の欠片として回収された。回収した試料の密度は、大きな塊（円盤）に対して、純水（蒸留水）を媒液としてアルキメデス法により測定した。一方、高圧下その場測定には、小さく薄い欠片を試料として用いた。大きな塊（円盤）と小さな欠片が同じ状態であることはラマン散乱測定により確認した。

高密度化ガラスの体積、X 線回折、およびラマン散乱の高圧下その場測定には、ダイヤモンドアンビル装置 [Mao et al., 1979] を用いた。φ 600 μm のキュレットを持つアンビルとタングステンレニウムのガスケット、メタノール・エタノール圧力媒体（4:1 混合液）を用いて 9 GPa までの実験を行った。メタノール・エタノール圧力媒体は、今回の実験の圧力領域で静水圧性を保つ [Piermarini et al., 1973; Angel et al., 2007]。ヘリウム圧力媒体は、より高い圧力領域まで静水圧性を保つとされるが、ヘリウムがガラスの構造中に入り込む可能性があるために用いなかった [Sato et al., 2011; Shen et al., 2011]。圧力は、ルビー蛍光法 [Mao et al., 1986] を用いて決定した。試料の初期厚みは約 60 μm であり、実験の全過程で、光学顕微鏡観察により、アンビル間でブリッジングを起こしていない（直接、アンビルに挟まれていない）ことを確認した。これは、試料が 2.2 節で議論されるような応力の影響を受けていないことを示している。

静水圧性が保たれた条件下において、ガラスは等方的に収縮する。高密度化ガラス試料の体積変化  $V/V_0$  は、光学顕微鏡写真から判読した試料のサイズの変化から求めた [Meade and Jeanloz, 1987; Sato et al., 2011; Shen et al., 2011]。添え字の 0 は、常圧における値であることを表している。X 線回折測定は、高エ

エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設（KEK・PF）の BL-18C において、25 keV の単色 X 線を用いた角度分散法により実施した。検出器にはイメージングプレートを用いた。露光時間は、試料およびバックグラウンドについて、8 および 5 時間程度とした。常圧における X 線回折測定は別試料（上述の大きな塊の試料）に対して実施された。ラマン散乱測定は、488 nm の Ar イオンレーザーを励起光とし、150° 後方散乱配置、10 倍光学系およびロングパスフィルタ・焦点距離 500 mm のイメージング分光器・ペルチェ冷却 CCD からなる測定系を用いて実施した。バックグラウンドの測定を実施して補正を行った。

## 2.1.2 結果と考察

### (i) 圧縮曲線

高密度化ガラスの密度の圧力変化を図 2 に示す。常圧の値、 $2.67 \text{ g/cm}^3$  はアルキメデス法によって測定された。この値は、通常のガラスの密度の常圧での値、 $2.20 \text{ g/cm}^3$  に比べ 21%大きく、本実験で測定した試料は、最大に高密度化したガラスであるといえる。今回のアルキメデス法による常圧の密度測定には、 $\pm 0.05 \text{ g/cm}^3$  程度の誤差が含まれていると推定されるが、本論文の議論に大きな影響を与えるものではない。加圧過程と減圧過程のデータの一致は極めて良く、試料が弾性的に振る舞っていることを示している。データを Birch-Murnaghan 状態方程式 [Birch, 1952] にフィットすることで、常圧における体積弾性率  $K_0$  は 60.2 GPa と求められた。ここで、常圧における体積弾性率の圧力微分  $K'_0$  は 4 と仮定した（2 次の Birch-Murnaghan 状態方程式に相当）。この値は、弾性波速度測定からの値  $K_0 = 60\text{--}70 \text{ GPa}$  [Zha et al., 1994; El'kin et al., 2002; Rouxel et al., 2010] とよく一致する。わずかな違いは、 $K'_0$  が 4 よりもわずかに小さいことを示しているのかも知れない（等温弾性率と断熱弾性率の違いは無視できると仮定）。通常のガラスについては、弾性定数のソフト化により、4 次の Birch-Murnaghan 状態方程式で記述することも困難であると報告されているが [Meade and Jeanloz, 1987]、高密度化ガラスについては、2 次の Birch-Murnaghan 状態方程式で十分正確に記述される。

図 2 には、比較のため、通常のガラス [Meade and Jeanloz, 1987; Sato and

Funamori, 2008a; Sato and Funamori, 2008b; Sato et al., 2011] や結晶相 [Angel et al., 1997; Angel et al., 2001] の密度の圧力変化もプロットされている。6 配位のガラスは図の範囲外であるが、 $K_0 = 190 \text{ GPa}$ 、 $K'_0 = 4.5$  と報告されている [Sato and Funamori, 2008b]。高密度化ガラスが、通常のガラスと 6 配位のガラスの中間的な圧縮率を示すことは妥当な結果といえる。また、高密度化ガラスは、クォーツとコーサイトの中間的な圧縮率を示している。ガラス相は対応関係にある結晶相よりも圧縮率が大きいことが見込まれるので [Funamori and Sato, 2010]、高密度化ガラスは、コーサイト的なガラスと考えることができるのかも知れない。

中程度に高密度化したガラス（中間状態のガラス）については、圧縮曲線についての報告がある [El'kin et al., 2002; Yokoyama et al., 2010]。それらの報告では、異なる高密度化率の圧縮曲線が高圧領域で収束するように見える。しかし、我々の測定した圧縮曲線は、その収束領域（ $8 \text{ GPa} \cdot 2.85 \text{ g/cm}^3$ ）を通らない。El'kin et al. [2002]、Yokoyama et al. [2010] とともに、高圧下で昇温により高密度化させたガラスを温度一定（ $475\text{-}800 \text{ K}$ ）の減圧過程で測定している。それらの実験では、ガラスの構造（高密度化率）が一定でなかったものと推定される。El'kin et al. [2002] では、高圧領域の弾性率が異常に大きくなっており、その領域での測定時に、構造の変化が起こっていたことが強く示唆される。また、Yokoyama et al. [2010] では、弾性波速度測定の結果から圧縮曲線を推定しており、構造の変化の影響の可能性とともに、推定時の誤差が圧力とともに増加している点も問題である。比較的低い圧力領域の圧縮曲線を比較すると、今回の我々の測定も含め、高密度化率の増加とともに体積弾性率が増加している傾向が見られる。

高密度化ガラスの圧縮曲線は、 $13 \text{ GPa}$  付近で通常のガラスを加圧した場合の密度のデータ [Sato and Funamori, 2008a; Sato and Funamori, 2008b] に近づく。この圧力は、室温での加圧によって  $\text{SiO}_2$  ガラスが最大に高密度化する圧力（高密度化が完了する圧力）に相当するものと推定される。一方、高密度化が開始する圧力は  $9 \text{ GPa}$  程度と考えられている [Grimsditch, 1984; Hemley et al., 1986; Meade and Jeanloz, 1987; Polsky et al., 1999; El'kin et al., 2002;



Champagnon et al., 2008; Vandembroucq et al., 2008]。したがって、9-13 GPa 程度の圧力領域で高密度化が進行し、それより高い圧力領域では、6 配位のガラスへの構造変化が開始する圧力まで、最大に高密度化したガラスが弾性的に振る舞うものと推定される。6 配位のガラスへの構造変化は、主に 20-35 GPa の圧力領域で進行するものと考えられている [Sato and Funamori, 2010]。Sato and Funamori [2008a; 2008b] のデータが、20 GPa 未満の圧力領域で高密度化ガラスの圧縮曲線よりも高密度になっていることは、Brazhkin [2009] の指摘通り、その圧力領域ではすでに 6 配位のガラスへの構造変化が開始していることを示すのかも知れない。SiO<sub>2</sub> ガラスの高密度化が起こる圧力領域については、非静水圧性が大きく影響することが知られている [Mackenzie, 1963]。6 配位のガラスへの構造変化についても同様なのかも知れない。

#### (ii) X 線回折・ラマン散乱

高密度化ガラスの X 線回折パターンと第一ピーク (FSDP) 位置の圧力変化を図 3 に、ラマン散乱スペクトルと Raman メインバンド位置の圧力変化を図 4 に示す。加減圧過程の前後の常圧におけるラマン散乱スペクトルが一致することも確認されており、試料が弾性的に振る舞うという密度測定の結果と整合的である。FSDP と Raman メインバンドは、それぞれ、SiO<sub>4</sub> 四面体の構成するネットワーク構造 (中距離構造) [e.g., Elliott, 1991; Mei et al., 2008] と 6 員環の振動モード [e.g., Galeener, 1979; Hemley et al., 1986] に対応すると考えられている。圧力の増加とともに、FSDP は高 Q 側に、Raman メインバンドは高波数側にシフトしている。これらのシフトは、圧力の増加とともに、ボイドが収縮することで、バルクとしての体積を減少させていることを示している [Inamura et al., 2004; Sato et al., 2011; Shen et al., 2011]。また、9 GPa の X 線回折パターンには、所謂、New Peak [Meade et al., 1992; Inamura et al., 2004; Funamori and Sato, 2008; Sato and Funamori, 2008b; Brazhkin, 2009; Funamori and Sato, 2009; Benmore et al., 2010; Sato and Funamori, 2010; Sato et al., 2011] が出現している。このパターンは、Sato and Funamori [2010] の 10 GPa のパターンと極めて良い一致を示している。Sato and Funamori

[2010] による X 線回折測定の結果は、Si の配位数の増加が 20 GPa 以上の圧力領域で起こることを示している。したがって、今回の場合も  $\text{SiO}_4$  四面体（短距離構造）への圧力の影響は大きくはないものと推定される。

FSDP 位置の圧力変化（図 3b）と密度の圧力変化（図 2）の類似性は高い。Sato and Funamori [2008a] および Benmore et al. [2010] による 30-40 GPa 程度の圧力領域からの減圧過程における測定や、Meade et al. [1992] および Sato and Funamori [2010] による強力な X 線照射によって構造が緩和したと推定される状態における測定は、最大に高密度化したガラスに対するデータと見なすことができる。最大に高密度化したガラスの FSDP 位置は、常圧において、 $1.83 \text{ \AA}^{-1}$  程度である。通常ガラスと最大に高密度化したガラスの FSDP 位置は、圧縮曲線の近づく 13 GPa 付近で、区別がつかなくなる。この結果は、Inamura et al. [2004] の高圧下における昇温による高密度化の X 線回折その場観察とも調和的である。一方、Raman メインバンド位置の圧力変化（図 4b）については、定性的な類似性はあるものの、区別がつかなくなる圧力が 7 GPa 程度であり、FSDP 位置や密度の場合の 13 GPa とは一致しない。しかし、この食い違いは、Raman メインバンドの位置を読み取る際に、通常ガラスで  $500 \text{ cm}^{-1}$  付近に見られる  $D_1$  バンドの影響を排除することが困難であることに起因する（図 4a 参照）。したがって、通常ガラスと最大に高密度化したガラスの Raman メインバンドも、本来は 13 GPa 付近で区別できなくなるものと推定される。これらの類似性は、通常ガラスと同様に、高密度化ガラスの圧縮もボイドの収縮に支配されていることを強く示唆するものである。

高圧合成された高密度化ガラスの Raman メインバンドのピーク位置を合成圧力の関数として図 5 に示す。文献に掲載されているスペクトル [Grimsditch, 1984; McMillan et al., 1984; Hemley et al., 1986; Susman et al., 1990; Sugiura and Yamadaya, 1992; Sugai and Onodera, 1996; Polsky et al., 1999; Poe et al., 2004; Rouxel et al., 2008; Champagnon et al., 2008] からピーク位置を読み取りコンパイルした結果と本研究の測定結果を比較したものである。この図からは、最大に高密度化したガラスのピーク位置は  $515 \text{ cm}^{-1}$  程度であり、本研究の試料が最大に高密度化したガラスであることが裏付けられる。本研究のデータ

を含め、赤色のシンボルは 800-1000 K 程度の高温で合成されたことを示しており、2-10 GPa 程度の圧力領域で高密度化が進行している。青色のシンボルは、室温において静水圧性の良い条件下で合成されたことを示しており、9-13 GPa 程度の狭い圧力領域で高密度化が進行している。これは、前段落の密度 (図 2)、FSDP 位置 (図 3b)、Raman メインバンド位置 (図 4b ; D<sub>1</sub> バンドの影響に注意) の圧力変化に関する議論と極めて良い一致を示す。紫色のシンボルは、室温において静水圧性の悪い条件下で合成されたことを示しており、静水圧性が高密度化に大きな影響を与えていることを示している。非静水圧性の影響により、高密度化の完了圧力が上昇するだけでなく、図 5 にはプロットされていないが (ラマン散乱測定は実施されていないが)、高密度化の開始圧力が低下することも報告されている [Mackenzie, 1963]。室温での加圧により高密度化したガラスと、本研究の試料のように高圧高温合成された高密度化ガラスに有意な違いは見られない。このことは、Inamura et al. [2007] の結論とも一致している。一方、より高い圧力から、つまり 6 配位のガラスを常圧に戻した場合には、少し異なる構造を持っている可能性がある。通常のガラスで 600 cm<sup>-1</sup> 付近に見られる D<sub>2</sub> バンドについては、ピーク位置がわずかに高波数側にシフトして、メインバンドに対する相対強度も少し増加している (例えば、図 4a と Hemley et al. [1986] の図 2 を比較せよ)。また、Sato and Funamori [2008a] では、30 GPa 領域から回収したガラスの密度と FSDP 位置を 2.74 g/cm<sup>3</sup> と 1.84 Å<sup>-1</sup> と報告している。

ピークが非対称であることなどにより、FSDP や Raman メインバンドのピーク位置の読み取りは、文献ごとに系統的に異なっている可能性がある。定量的な比較を行うためには、論文 (あるいは補助資料) 中に、パターンやスペクトルを提示することが重要である。本論文では、Raman メインバンドのピーク位置について、図 4b の Vandembroucq et al. [2008] を除き、全て文献に掲載されているスペクトルから、我々が読み取った極大値をプロットしている。図 4b の Vandembroucq et al. [2008] の常圧のデータは、図 5 の Champagnon et al. [2008] のデータと同一であると推察されるので、その違いは、読み取り方の違いに起因している。Mukherjee et al. [2001] は 20% の密度増を伴う SiO<sub>2</sub> ガ

ラスの 1 次転移を 4 GPa・950 K 領域で発見したと報告している。Mukherjee et al. [2001] の報告する高密度相の X 線回折パターンとラマン散乱スペクトルが、図 3 と図 4 に示されている高密度化ガラスのものとは全く異なっていることを指摘しておきたい。

### (iii) 高密度化プロセス

Vandembroucq et al. [2008] は、高密度化を圧力による塑性変形として捉えており、室温での高密度化を的確に説明している。SiO<sub>4</sub> 四面体の形成するネットワーク構造が弾性変形の限界を超えることで、繋ぎ換え（再組織化）が起こり塑性変形するというモデルである。Vandembroucq et al. [2008] は、異なる状態の高密度化ガラスを、そのガラスに印加された最高圧力を **fictive pressure** としてラベリングすることを提案している。しかし、前述の通り、温度や非静水圧性の違いによって、異なる圧力で同程度の高密度化が達成される。したがって、常圧における密度（**zero-pressure density**）でラベリングするほうが好ましい。図 2 において、9-13 GPa の間のある圧力まで加圧されたガラスは、その圧力密度点から、その中間状態のガラスの圧縮曲線に沿って減圧回収することが可能である。常圧に回収された時の密度が、そのガラスの **zero-pressure density** である。そのガラスを再加圧すると、同一の圧縮曲線に沿ってもともとの圧力密度点に戻る。さらに加圧すれば、高密度化率が上昇し、新しい **zero-pressure density** のガラスとして同様に振る舞う。13 GPa まで加圧すると最大に高密度化したガラスとなり、それ以上の高密度化は起こらない。

El'kin et al. [2002] は、高密度化を相転移のカイネティクス（ヒステリシス）の問題として捉えている。塑性変形は元に戻すことのできない過程であるが、El'kin et al. [2002] によくまとめられているように、高温においては、高密度化ガラスを通常のガラスに戻すことが可能である。ただし、ネットワークの繋ぎ換えが起こることによって高密度化するという点では、Vandembroucq et al. [2008] と同様である。また、分子動力学計算 [Trachenko and Dove, 2003; Huang and Kieffer, 2004] によれば、繋ぎ換えによって、SiO<sub>4</sub> 四面体の形成するリングの員数分布が変化することで高密度化が起こる。図 2 は、El'kin et al.

[2002] の図 4 に示される高密度化領域（相転移領域）とも良い一致を示している。この高密度化領域では、加熱によって、高密度化が進行し体積が減少する。幾つかの文献 [Huang and Kieffer, 2004; Yokoyama et al., 2010] では、これを負の熱膨張と呼んでいるが、誤解を招く表現である。ここでは、相転移現象によって密度が増加しているのであって、温度を下げても密度は低下しない。

高密度化を相転移と捉えて、中間状態について考察することは、現象を理解する上で役に立つ。結晶の場合、低圧相とも高圧相とも異なる中間相が出現することはあるが、連続的な中間状態はとりえない。また、カイネティクスの問題は、低圧相と高圧相の量比として測定される。液体の場合、有名な 2 種モデル [e.g., Rapoport, 1967; Funamori and Sato, 2010] では、結晶と同様に低圧相と高圧相の量比の変化として記述される。また、連続的な中間状態をとることも許される。しかしながら、いずれの場合も、通常、カイネティクスは問題とならず、構造は圧力とともに変化するので、中間状態が弾性的に振る舞うことはない。したがって、連続的な中間状態を有し、それが弾性的に振る舞うということは、ガラスに特有の現象といえる。永久高密度化現象のより完全な理解のためには、中間状態についての詳細な高圧下その場実験が望まれる。

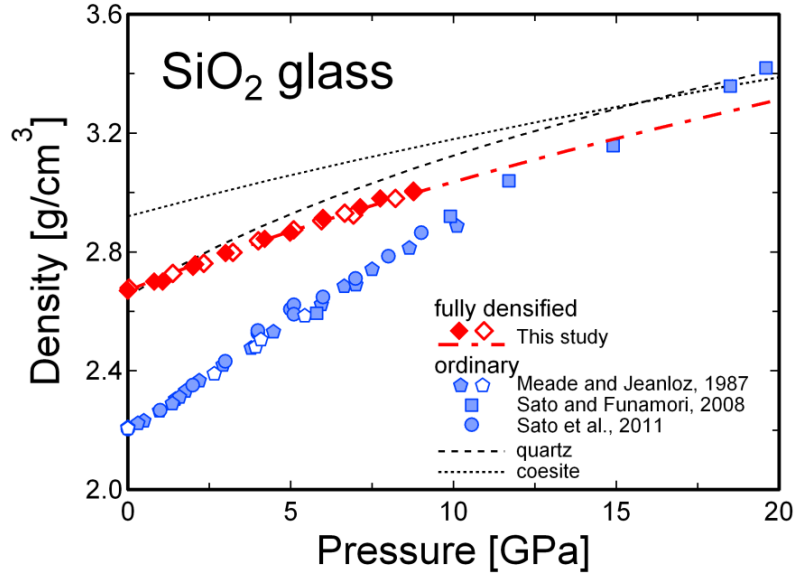


FIG. 2. Pressure dependence of the density of fully densified  $\text{SiO}_2$  glass at room temperature. The pressure dependence of the densities of ordinary  $\text{SiO}_2$  glass [Meade and Jeanloz, 1987; Sato and Funamori, 2008a; Sato and Funamori, 2008b; Sato et al., 2011] and crystalline phases of  $\text{SiO}_2$ , quartz and coesite [Angel et al., 1997; Angel et al., 2001], is also shown for comparison. Red and blue symbols represent the data on compression and white symbols represent the data on decompression. All the data for  $\text{SiO}_2$  glass were measured with a mixture of methanol-ethanol as a pressure medium except for the data shown as squares (measured without a pressure medium). The dashed-dotted line represents the equation of state of fully densified  $\text{SiO}_2$  glass ( $K_0 = 60.2$  GPa and  $K_0' = 4$ ).

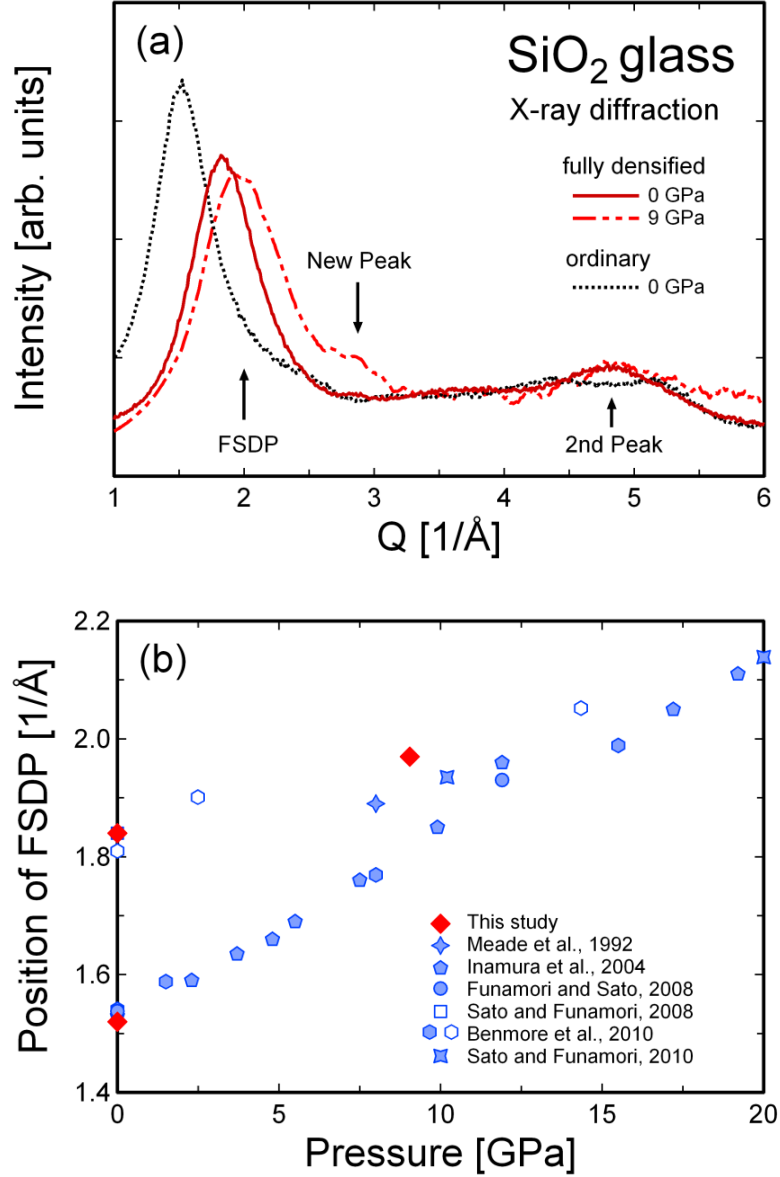


FIG. 3. X-ray diffraction patterns and the pressure dependence of the FSDP position of fully densified  $\text{SiO}_2$  glass at room temperature. The pattern of ordinary  $\text{SiO}_2$  glass at ambient pressure is shown for comparison. The FSDP positions read from the patterns in (a) are shown as red symbols in (b). Blue and white symbols in (b) represent the literature data on compression and decompression, respectively, which were measured in experiments on ordinary  $\text{SiO}_2$  glass as a starting material [Meade et al., 1992; Inamura et al., 2004; Funamori and Sato, 2008; Sato and Funamori, 2008a; Benmore et al., 2010; Sato and Funamori, 2010].

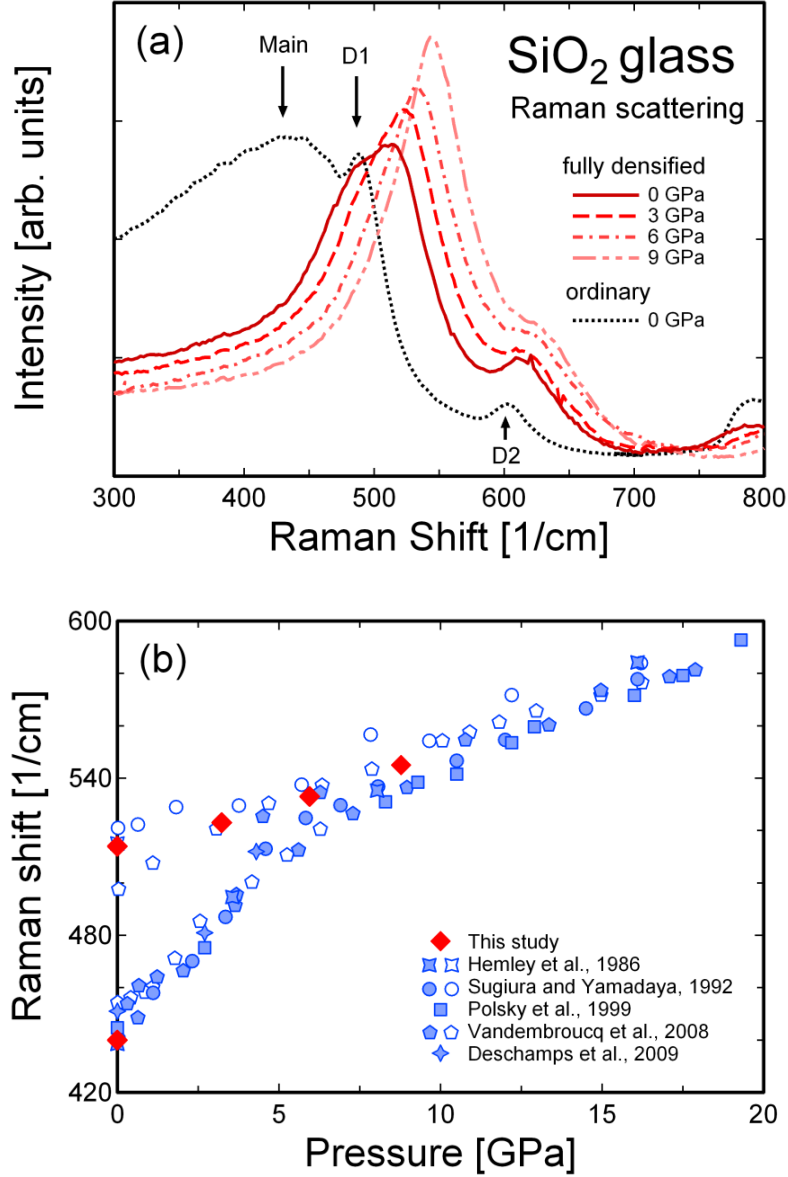


FIG. 4. Raman spectra and the pressure dependence of the main Raman band position of fully densified  $\text{SiO}_2$  glass at room temperature. The spectrum of ordinary  $\text{SiO}_2$  glass at ambient pressure is shown for comparison. High-pressure in-situ Raman scattering measurements were carried out on decreasing pressure from 9 GPa. The main Raman band positions read from the spectra in (a) are shown as red symbols in (b). Blue and white symbols in (b) represent the literature data on compression and decompression, respectively, which were measured in experiments on ordinary  $\text{SiO}_2$  glass as a starting material [Hemley et al., 1986; Sugiura and Yamadaya, 1992; Polsky et al., 1999; Vandembroucq et al., 2008; Deschamps et al., 2009].



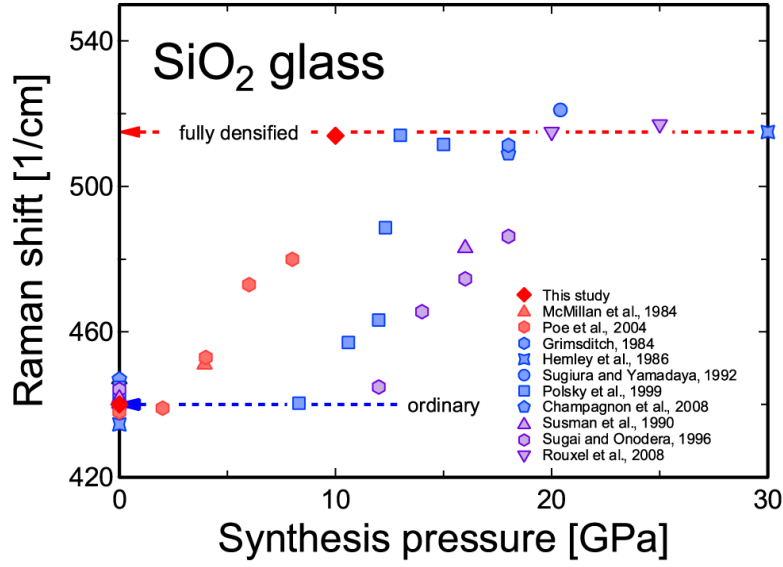


FIG. 5. Main Raman band position of densified SiO<sub>2</sub> glass at ambient conditions as a function of synthesis pressure. The position of ordinary SiO<sub>2</sub> glass is also shown for comparison. Red symbols represent the data of densified SiO<sub>2</sub> glass synthesized at high temperatures of 800-1000 K. Blue and purple symbols represent the data of densified SiO<sub>2</sub> glass synthesized at room temperature under hydrostatic and nonhydrostatic conditions, respectively. The data from the papers which show Raman spectra and details of synthetic conditions [Grimsditch, 1984; McMillan et al., 1984; Hemley et al., 1986; Susman et al., 1990; Sugiura and Yamadaya, 1992; Sugai and Onodera, 1996; Polsky et al., 1999; Poe et al., 2004; Rouxel et al., 2008; Champagnon et al., 2008] were compiled by reading peak positions from the spectra.

## 2.2. SiO<sub>2</sub> ガラスの流動性の圧力変化

### 2.2.1. 実験方法

高圧変形実験は、ダイヤモンドアンビル装置 [Mao et al., 1979] を用いて全て室温で実施した。20 GPa (Run 1)、12 GPa (Run 2)、6 GPa (Run 3) を最高圧力とする 3 回の実験の全てで、 $\phi$  600  $\mu\text{m}$  のキュレット径のアンビルを用いた。出発試料には、直径 150  $\mu\text{m}$  のワイヤー状に加工された SiO<sub>2</sub> ガラス（純度 99.99%、FHP Engineering Limited 製）を用いた。このワイヤーを切断し研磨することで、希望の厚みの円盤型の試料を作成した。厚みは、Run 1 および 2 では 50  $\mu\text{m}$ 、Run 3 では 75  $\mu\text{m}$  とした。タングステンレニウムのガスケットは、初期厚み 200  $\mu\text{m}$  から 90  $\mu\text{m}$  まであらかじめ凹ませた上で、試料室として直径 250-260  $\mu\text{m}$  の穴をレーザー加工によって開けた。試料室に試料とルビーボールをセットした後、アルゴンガスを液体窒素で冷却して液化させ、圧力媒体として充填した。ルビーは、圧力決定に用いられた [Mao et al., 1986]。試料室の断面を図 6 に示す。全ての Run において、等方圧縮状態で加圧が開始され、ある圧力以上で、直接、試料が上下のアンビルに挟まれて一軸圧縮状態となる。詳しくは後述するが、初期厚みの違いから、Run 1 および 2 では 6-8 GPa、Run 3 では 2-3 GPa 程度で一軸圧縮状態となった。

2.1 節と同様に、各圧力点で光学顕微鏡写真を撮影することで、試料のサイズの変化を測定した。加圧軸方向および動径方向（加圧軸に垂直な方向）の歪  $\epsilon_z$  および  $\epsilon_r$  は以下のように定義される。

$$\epsilon_z = \frac{z - z_0}{z_0}, \quad \epsilon_r = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (1)$$

ここで、 $z$  と  $l$  は、それぞれ加圧軸方向と動径方向の長さを表している。添え字の 0 は、常圧における値であることを表している。変形が加圧軸に対して対称であるとする、加圧軸方向の長さの変化  $z/z_0$  は、以下のように計算される。

$$\frac{z}{z_0} = \frac{\rho_0}{\rho} \left( \frac{l}{l_0} \right)^{-2} \quad (2)$$

ここで、 $\rho$  は密度を表す。これらの式から、巨視的な偏差歪  $\Delta\epsilon_{\text{macro}}$  を次式で定義した。

$$\Delta \epsilon_{\text{macro}} = \epsilon_r - \epsilon_z = \frac{1}{l_0} - \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right) \left( \frac{1}{l_0} \right)^{-2} \quad (3)$$

動径方向の長さの変化  $l/l_0$  は、各圧力点で撮影された写真から読み取り、密度変化  $\rho/\rho_0$  は、文献値 [Sato et al., 2011] および 2.1 節の結果を仮定した。

回収された試料に対する X 線回折測定は、KEK・PF の AR-NE1A において、50 keV の単色 X 線とイメージングプレートを用いて角度分散法により実施された。X 線回折実験の配置を図 7 に示す。破壊した状態で回収された試料の最も大きな欠片 (図 8) を針の先に接着し、動径方向から X 線を入射して測定を行った。同程度の大きさの出発試料 (標準試料) に対する測定と試料なしのバックグラウンドの測定を行い、システムの較正を行った。典型的な露光時間は、試料の測定とバックグラウンドの測定とも 10 時間程度であった。

構造の一軸性を仮定すると、加圧軸方向からの角度  $\psi$  (図 7) の関数である構造因子  $S(\mathbf{Q}, \psi)$  は球面調和関数  $Y_l^m(\psi)$  で展開され (2 次までで打ち切り)、以下の式により二体分布関数と結びつけられる [Suzuki et al., 1987]。

$$S(\mathbf{Q}, \psi) - 1 = S_0^0(\mathbf{Q}) + S_2^0(\mathbf{Q}) Y_2^0(\psi) \quad (4)$$

$$g(r, \psi) - 1 = g_0^0(r) + g_2^0(r) Y_2^0(\psi) \quad (5)$$

$$g_l^m(r) = \frac{(i)^l}{2n_0\pi^2} \int S_l^m(\mathbf{Q}) j_l(Qr) Q^2 d\mathbf{Q} \quad (6)$$

ここで、 $n_0$  は原子数密度、 $j_l$  は球ベッセル関数を表している。

二次元検出器 (イメージングプレート) に記録された強度データについては、バックグラウンドおよび非干渉性散乱の寄与を補正し、検出器上の方位角  $\chi$  (図 7) に対して  $\pm 2.5^\circ$  の領域で積分することで、二次元の構造因子  $S(\mathbf{Q}, \chi)$  に変換した。得られた  $S(\mathbf{Q}, \chi)$  が式 4 のように展開できると仮定して、 $S_0^0(\mathbf{Q})$  と  $S_2^0(\mathbf{Q})$  を見積った。ここで、 $\cos\psi = \cos\chi\cos\theta$  ( $2\theta$  は散乱角) が用いられている。 $S_0^0(\mathbf{Q})$  と  $S_2^0(\mathbf{Q})$  は、それぞれ、方位角に関する平均構造 (等方的な成分) と、平均からのずれに相当する構造 (異方的な成分) に対応している。二体分布関数  $g_0^0(r)$  と

$g^0_2(\mathbf{r})$ は、式 6 によって構造因子と結ばれている。二体分布関数を得る際の解析には、Sato et al. [2010] の方法を用いている。積分には、 $Q < 15 \text{ \AA}^{-1}$  の領域のデータが用い、終端関数としてフェルミ型の関数を採用した。ただし、 $S^0_2(Q)$ の低  $Q$  領域の補完は、 $S^0_2(0) = 0$  に滑らかに繋がるように、 $g^0_2(\mathbf{r})$ の補正は、 $g^0_0(\mathbf{r})$ と同様に  $g^0_0(\mathbf{r})$ の第一ピークの内側で  $g^0_2(\mathbf{r}) = 0$  となるように行われた。

構造因子の第一ピーク (FSDP) は、 $\text{SiO}_4$  四面体で構成されたネットワーク構造に起源を持つと考えられている [e.g., Elliott, 1991; Mei et al., 2008]。ネットワーク構造の微視的な偏差歪  $\Delta\epsilon_{\text{FSDP}}$  は、ピーク位置  $Q_{\text{FSDP}}(\psi)$  より次式を用いて計算される [Sato et al., 2013]。

$$\Delta\epsilon_{\text{FSDP}} = \frac{Q_{\text{FSDP}}(0^\circ) - Q_{\text{FSDP}}(90^\circ)}{Q_{\text{FSDP}}(54.7^\circ)} \quad (7)$$

ここで、 $Q_{\text{FSDP}}(54.7^\circ)$  は、FSDP の平均的な位置を示している。

### 2.2.2. 結果と考察

ダイヤモンドアンビル装置により 20 GPa まで加圧された試料 (Run 1) の形状の変化を図 8 に示す。低圧領域では等方圧縮状態であるが、高圧領域では一軸圧縮状態となっている。図 8 からは、上下のアンビルに挟まれて一軸圧縮状態になった試料が 20 GPa まで破壊することなく、ミクロンスケールで大きく変形していることが見てとれる。巨視的な偏差歪  $\Delta\epsilon_{\text{macro}}$  の圧力変化を図 9 に示した。Run 1 と 2 では、8 GPa 程度から極めて大きく塑性変形していることが分かる。脆性物質とは思えない驚くべき変形挙動である。一軸圧縮条件は、 $\Delta\epsilon_{\text{macro}}$  が 0 から外れ始めた圧力から成立していると考えられる (式 3)。Run 1 と 2 では、6-8 GPa 程度で一軸圧縮状態になった直後に、急激に塑性変形が進んでいる。一方、Run 3 では、2-3 GPa 程度で一軸圧縮状態になっているが、6 GPa まで弾性変形しか起こしていない。これは、8 GPa 程度以上では剪断流動が起りやすくなっていることを示していると考えられる。Run 1 と 2 は、ともに 4-6 GPa 程度まで減圧したところで破壊した。後述するように、減圧過程では、剪断流動が起りにくくなるのに加え、動径方向からの封圧が減少する。

偏差応力の増大と破壊強度の減少のために破壊したものと考えられる。

X線回折により求められた 20 GPa からの回収試料 (Run 1) の構造因子  $S(Q, \psi)$  および二体分布関数  $g(r, \psi)$  を図 10 に示す。また、ネットワーク構造との関連が深いとされる構造因子の FSDP および二体分布関数の  $3 \text{ \AA}$  付近のピークを拡大して図 11 に示す。FSDP の位置には顕著な方位依存性が見られ、ネットワーク構造に  $\Delta\epsilon_{\text{FSDP}} = 0.028$  もの大きな偏差歪が残留している。二体分布関数には、ネットワーク構造の Si-Si 距離に対応するピーク ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ) 以降に比較的大きな異方性が見られる。一方で、構造因子の高  $Q$  領域には顕著な方位依存性はなく、 $\text{SiO}_4$  四面体の Si-O 結合に対応する二体分布関数の第一ピークにも大きな異方性は見られない。FSDP の平均的な位置 (厳密には  $Q_{\text{FSDP}}(54.7^\circ)$  もしくは  $1+S_0(Q)$  のピーク位置) は、2.1 節の結果から、この回収試料が最大に高密度化した状態にあることを示唆している。FSDP の強度には僅かな方位依存性が見られるが、加圧軸方向でネットワーク構造の乱れ (周期性の乱れ) が大きいことを示しているのかも知れない。なお、Run 2 の回収試料の結果は Run 1 と一致し、Run 3 の回収試料の結果は出発試料と一致した。塑性変形した試料のネットワーク構造のみに大きな微視的な偏差歪  $\Delta\epsilon_{\text{FSDP}}$  が残留することが明らかになった。しかし、 $\Delta\epsilon_{\text{macro}}$  は、 $\Delta\epsilon_{\text{FSDP}}$  よりも更に 1 桁大きい。したがって、異方的な高密度化 [Sato et al., 2013] だけで巨視的な偏差歪を説明することはできず、今回の変形実験で極めて大きな剪断流動が起こったことの決定的な証拠が得られたことになる。

$\text{SiO}_2$  ガラスが塑性変形を開始した圧力は、永久高密度化の開始する圧力に近く、両者が同じ機構、すなわちネットワークの繋ぎ換えを介して起こることが示唆される。12 GPa と 20 GPa から回収された試料 (Run 1 と 2)、および先行研究 [Sato et al., 2013] で 60 GPa から回収された試料 (FSDP のみ測定) には、いずれも 20% 程度の永久高密度化と 3% 程度のネットワーク構造の残留偏差歪が見られた。したがって、 $\text{SiO}_2$  ガラスに印加された圧力と応力は、ネットワークの繋ぎ換えを介する相転移と剪断流動によって緩和され、最大 20% までの永久高密度化と最大 3% までのネットワーク構造における永久偏差歪を生み出すものと考えられる。2.1 節で議論したように、永久高密度化は、静水圧性が高い

場合、9 GPa から 13 GPa 程度の狭い圧力領域で進行するが、非静水圧性の存在により、より低い圧力領域で開始し、より高い圧力領域で終了すると考えられる（図 5）。今回の実験では、一軸圧縮であったにもかかわらず、12 GPa から回収された試料は、すでに永久高密度化を完了していた。より高い圧力領域まで完了しない実験との最大の相違点は大きな剪断流動の有無である。大きな剪断流動は大規模なネットワークの繋ぎ換えを伴うため、永久高密度化も促進されるものと考えられる。こうした描像は、SiO<sub>2</sub> ガラスの降伏条件を圧力とミーゼス応力の二変数関数として記述する提案 [e.g., Kermouche et al., 2008; Lacroix et al., 2012] とも整合的である。

高密度化ガラスと通常のガラスの二体分布関数を図 12 に示す。高密度化ガラスの Si-O 結合距離 (1.620 Å) は、通常のガラス (1.606 Å) に比べて長く、共有結合性が弱まっていることが示唆される。この共有結合性の弱化によって大きな剪断流動が可能になるものと考えられる。実際、ナノスケールの押し込み試験では、他の組成の共有結合性の低いガラスで剪断流動が起こりやすいことや通常のガラスに比べて高密度化ガラスで剪断流動が起こりやすいことなどが報告されている [Rouxel et al., 2010]。また、10-20 GPa 程度の圧力領域での高密度化ガラスの強度は、常圧での通常のガラスの強度の半分程度であり [Meade and Jeanloz, 1988; Sato et al., 2013]、剪断流動が起こりやすいことと整合的である。高密度化ガラスの Si-Si 距離は、通常のガラスに比べて短くなっており（図 12 の ~3 Å のピークを参照）、Si-O-Si 結合角が小さくなっていることが示唆される。中性子回折による測定でも同様の結果が報告されている [Susman et al., 1991]。今回の実験の圧力範囲では、SiO<sub>4</sub> 四面体から SiO<sub>6</sub> 八面体への基本構造（短距離秩序）の変化、すなわち Si の配位数の有意な増加は起こらないものの [Sato and Funamori, 2008b; Sato and Funamori, 2010]、Si-O-Si 結合角の減少により、5 配位や 6 配位の中間状態を介したネットワークの繋ぎ換え [Stolper and Ahrens, 1987; Tsuneyuki and Matsui, 1995] が起こりやすくなっているものと考えられる。減圧時には、Si-O-Si 結合角が増加して繋ぎ換えが起こりにくくなり、前述のように、破壊（図 8）の一因になるとともに、永久高密度化と永久偏差歪の成因となるものと考えられる。こうした描像は、ネットワ

ーク構造の組み換え後の状態が回収された試料に凍結されることをカイネティクスの問題 [El'kin et al., 2002] と捉えることとも矛盾しない。

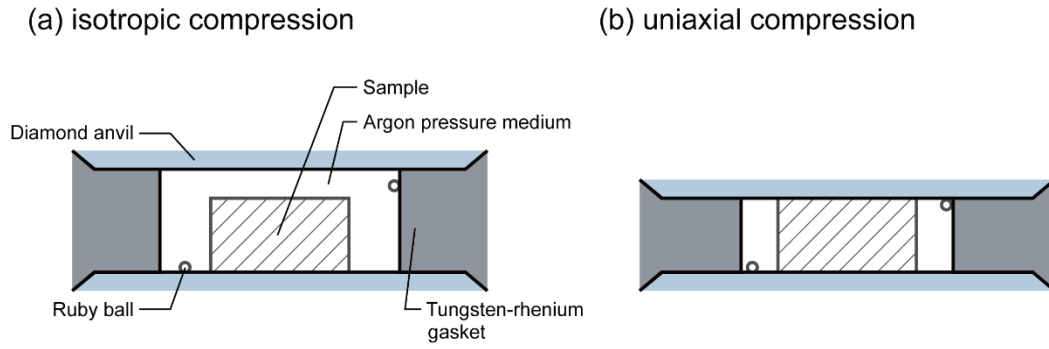


FIG. 6. Schematic illustrations of the cross section of the sample chamber in high-pressure macroscopic strain measurement. The sample is compressed isotropically at low pressures as shown in (a) and then compressed uniaxially at high pressures as shown in (b).



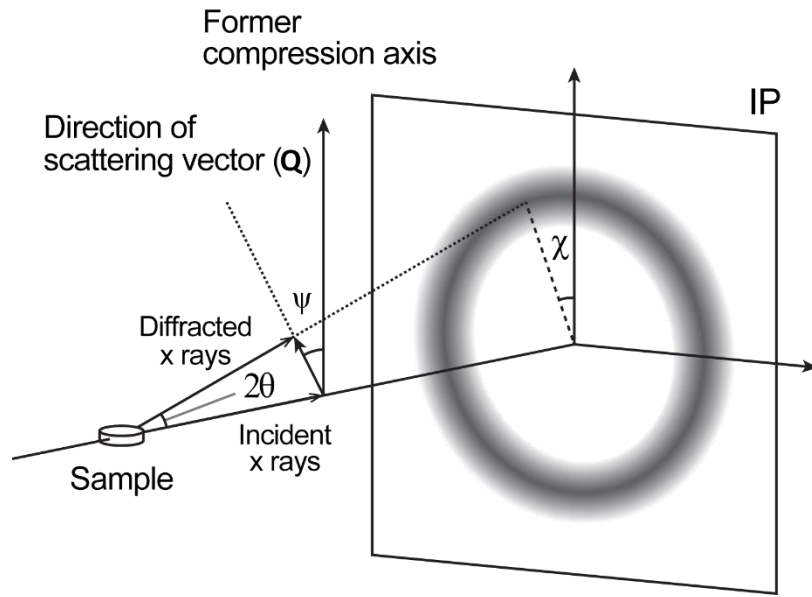
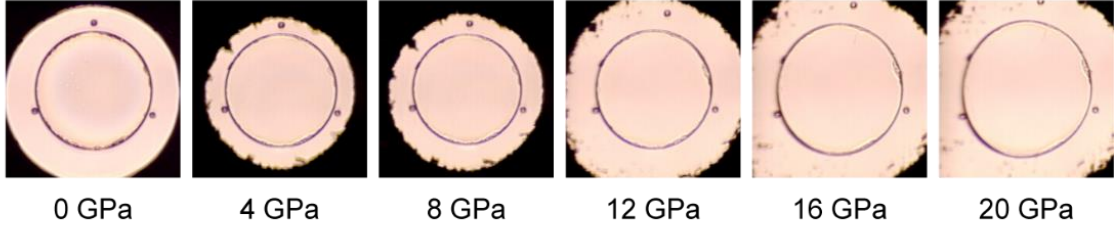


FIG. 7. X-ray diffraction geometry (modified from Sato et al., 2013). There is a relation of  $\cos\psi = \cos\chi\cos\theta$ .

(a) Compression



(b) Decompression

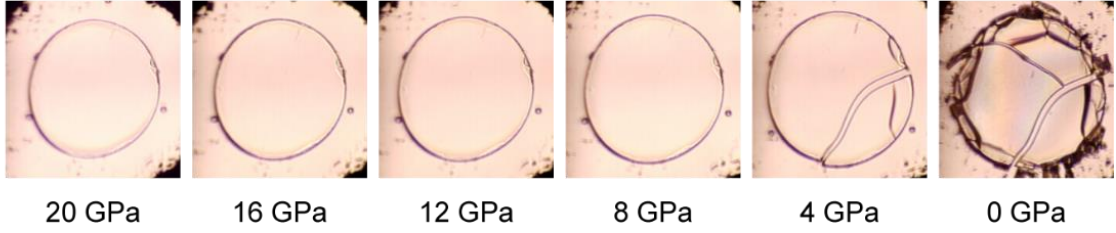


FIG. 8. Pressure dependence of the sample size of SiO<sub>2</sub> glass. The optical-microscope images of the disk-shaped sample having an initial diameter of  $\sim 150$   $\mu\text{m}$  are shown in a sequence of (a) compression and (b) decompression. Ruby balls (three small spheres) and a fraction of gasket (black area) are seen together with the sample. The sample was in air at zero pressure and in an argon pressure medium at the other pressures. The sample size (in the radial direction) first decreased with increasing pressure under isotropic compression and then increased under uniaxial compression. The sample deformed largely without fracturing under uniaxial compression to 20 GPa. Finally, the sample was fractured after the further increase in size on decompression.

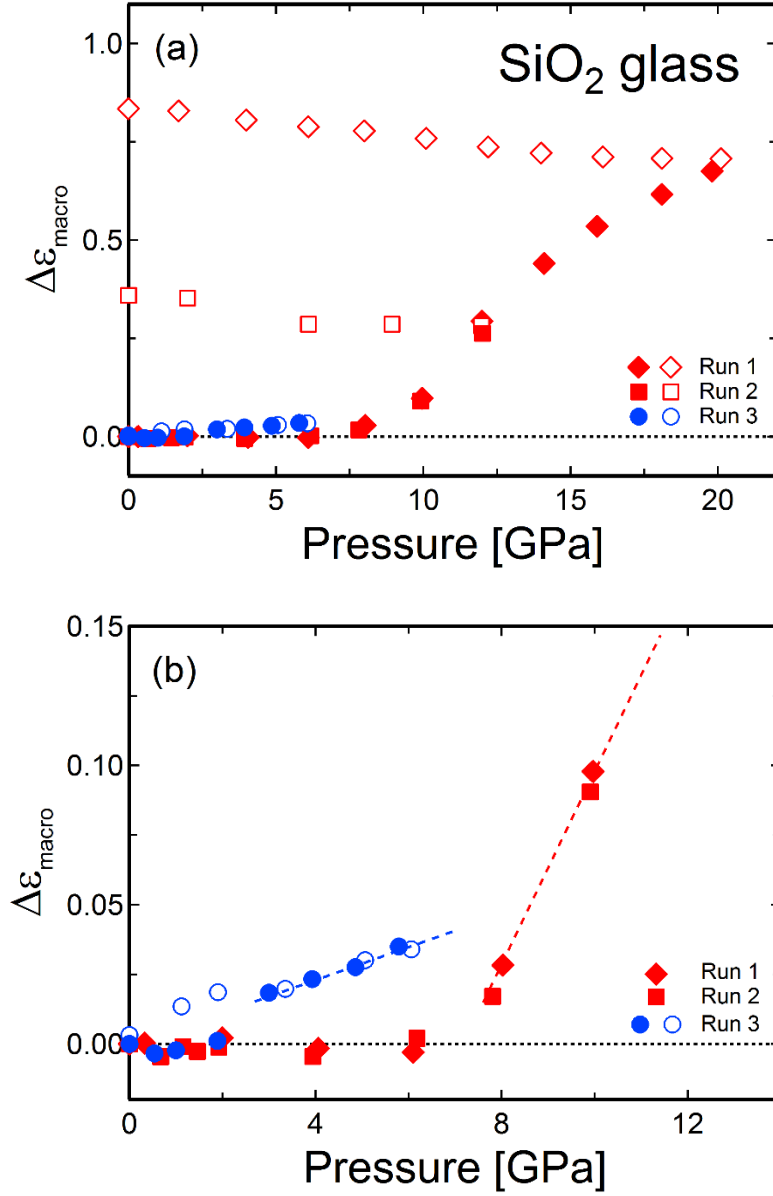


FIG. 9. Pressure dependence of the macroscopic differential strain of  $\text{SiO}_2$  glass. The solid and open symbols represent the data on compression and decompression, respectively. The low-pressure range in (a) is magnified in (b). On compression, the differential strain deviated from zero at around 6-8 GPa in runs 1 and 2 and at around 2-3 GPa in run 3, suggesting that uniaxial conditions were achieved at these pressures. Large plastic deformation was observed in runs 1 and 2 above 8-10 GPa up to 20 GPa, while only elastic deformation was observed in run 3 up to 6 GPa. The dotted lines are guides for the eyes.

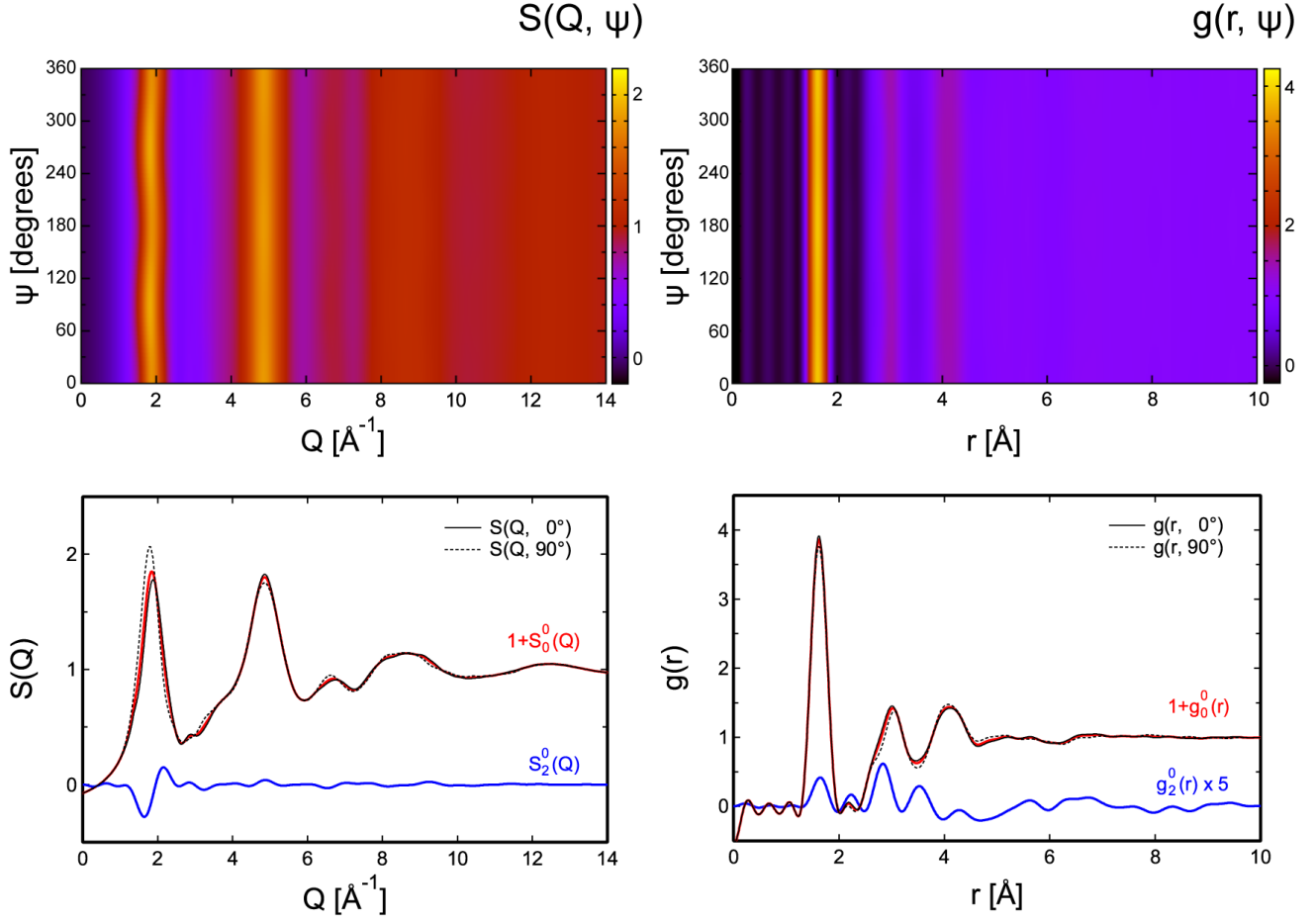


FIG. 10. Structure factor  $S(Q, \psi)$  and pair distribution function  $g(r, \psi)$  of plastically deformed  $\text{SiO}_2$  glass. The upper column shows the azimuthal dependence of structure factor and pair distribution function. The black solid and dotted lines in the lower column represent the structure factor and pair distribution function in the former compression axis and radial direction, respectively. The position of the first sharp diffraction peak of the structure factor shows significant anisotropy (see Fig. 11). This peak is considered to be associated with the network structure consisting of  $\text{SiO}_4$  tetrahedra, and therefore the anisotropy indicates that a large differential strain, as much as  $\sim 3\%$ , remained in the network structure of the recovered sample. On the other hand, the structure factor at a higher- $Q$  range does not show any significant anisotropy as seen in the first peak, indicating that a differential strain did not remain in the basic structural unit of  $\text{SiO}_4$  tetrahedron.

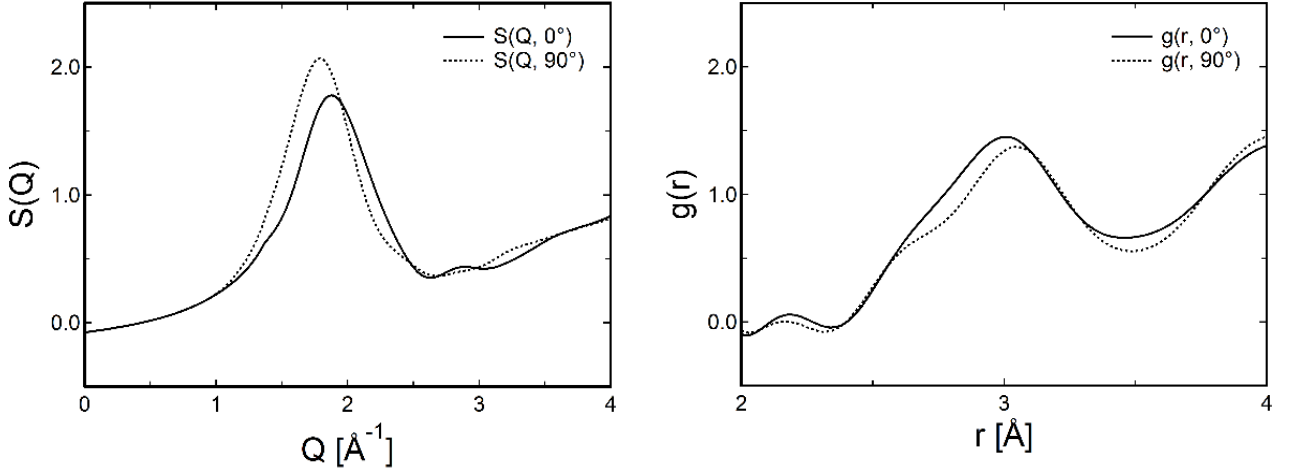


FIG. 11. Magnified views of the first sharp diffraction peak of structure factor (left) and the peak at  $\sim 3$  Å of pair distribution function (right) in the lower column of Fig. 10. These peaks are considered to be associated with the network structure consisting of  $\text{SiO}_4$  tetrahedra and the Si-Si distance, respectively. The discrepancies in the peak positions between in the former compression axis ( $0^\circ$ ) and radial direction ( $90^\circ$ ) indicate that a significant anisotropy remains in the intermediate-range structure of the recovered sample.

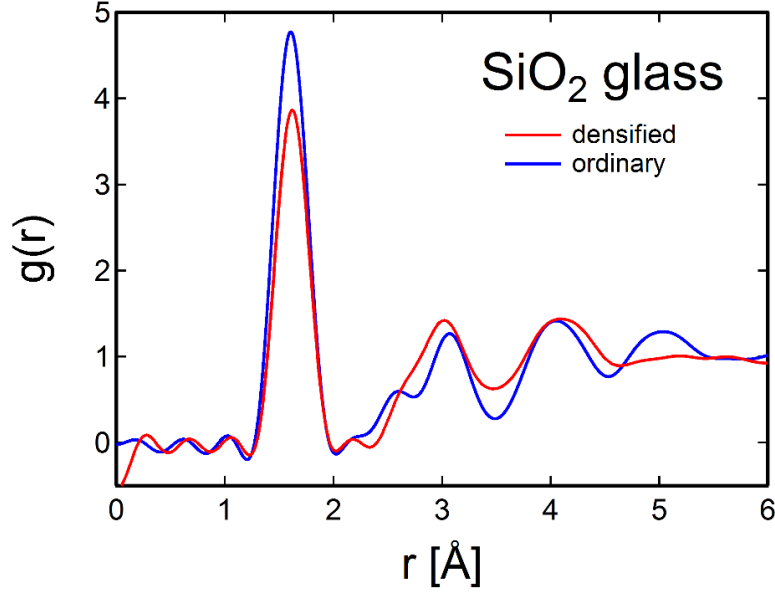


FIG. 12. Pair distribution function of densified and ordinary glasses. The term  $1+g_0^0(r)$ , which is independent of azimuth angle, of the sample in the fully densified state after plastic deformation (the same as shown in Fig. 10) is compared with that of starting material. The Si-O bond length, corresponding to the first peak, is longer in densified glass than in ordinary glass, suggesting the weakening of the bond in densified glass. Also, the Si-Si distance, corresponding to the peak at  $\sim 3$  Å, is shorter in densified glass, suggesting the decrease in Si-O-Si bond angle. The difference in height of the first peak is due to the difference not in coordination number but in number density (Eq. 6).

### 3. ケイ酸塩メルトの密度・粘性の圧力変化

#### 3.1. ケイ酸塩メルトの相転移的な構造変化

室温における 100 GPa 程度の圧力領域までの  $\text{SiO}_2$  ガラスの圧縮挙動は、以下のようにまとめられる。(1) 常圧から 9 GPa 程度までは通常ガラス相として弾性的に圧縮される。(2) 9 GPa から 13 GPa 程度の圧力領域で  $\text{SiO}_4$  四面体の形成するネットワーク (中距離構造) の繋ぎ換えが起こり、高密度化が進行する。

(3) 13 GPa から 20 GPa 程度の圧力領域では、高密度化ガラス相として弾性的に圧縮される。(4) 20 GPa から 35 GPa 程度の圧力領域で Si の配位数 (短距離構造) が 4 から 6 へ変化する。(5) 35 GPa 程度以上の圧力領域では 6 配位ガラス相として弾性的に圧縮される。

しかしながら、構造が変化 (相転移) する圧力領域は、非静水圧性やカインेटイクスの問題によって影響を受ける。非静水圧条件の存在する場合には転移に要する圧力幅が拡大し、カインेटイクスが問題になる場合には転移が遅れる。高温の場合には、非静水圧性やカインेटイクスの影響は小さくなるため、 $\text{SiO}_2$  ガラスのネットワーク構造の変化はより低い圧力領域で進行すると推定される。実際、高温において、ネットワーク構造に由来するとされる X 線回折の第一ピーク位置が、3 GPa から 7 GPa 程度の圧力領域で急激に高波数側へシフトすることが報告されている [Inamura et al., 2004]。一方、(4) の Si の配位数の変化は、非静水圧性やカインेटイクスの影響が小さい場合についての報告である [Sato and Funamori, 2010]。これらは、室温における各非晶質相の相対的な安定領域が、図 13 の非晶質相の密度曲線の内、実線で示された部分のようになることを示唆している。

ガラスの場合と異なり、メルトの場合には、非静水圧性によって構造変化に要する圧力幅が拡大するようなことはない。しかし、物質はギブスの自由エネルギー  $G = U + PV - TS$  が最小となるように振る舞うため、高温では  $-TS$  の項が無視できない (U : 内部エネルギー、P : 圧力、V : 体積、T : 温度、S : エントロピー)。この  $-TS$  項の効果によって変化の起こる圧力幅が拡大する可能性がある。すなわち、メルト中では、低压相的な構造と高压相的な構造が共存することで自由エネルギーを減少させる可能性がある (二種モデル [e.g., Rapoport,

1967; Funamori and Sato, 2010])). 以上を総合すると、 $\text{SiO}_2$  メルトは図 13 のような圧縮挙動を示すと推定される。室温において熱力学的に安定な結晶相が、圧力の増加とともに、クォーツから、コーサイト、スティショバイトへと転移していくように、 $\text{SiO}_2$  メルトもまた、通常メルト相から、高密度化メルト相、6 配位メルト相へと転移していく。上部マントル深部の圧力条件においては、高密度化メルト相として振る舞うと推定される。

永久高密度化現象は、 $\text{MgSiO}_3$  や  $\text{CaSiO}_3$  の組成のガラスにおいても報告されている [e.g., Shimoda et al., 2005; Gaudio et al., 2008; Sanchez-Valle and Bass, 2010]。高密度化に伴って一部の Si の配位数が増加するとの報告もあるが、ほとんどは 4 配位のままであり、これらのガラスの高密度化も、 $\text{SiO}_2$  の場合と同様に、ネットワーク構造の変化が主要因であると考えられる [Shimoda et al., 2005; Shimoda and Okuno, 2006; Gaudio et al., 2008]。また、 $\text{MgSiO}_3$  や  $\text{CaSiO}_3$  の組成のメルトの構造因子には、 $\text{SiO}_2$  ガラスに見られるようなネットワーク構造の存在を示唆する第一ピークが存在し、圧力の増加に伴って急激に高波数側へシフトすることが報告されている [Funamori et al., 2004]。従って、 $\text{SiO}_2$  成分を多く含むケイ酸塩メルトの密度曲線は、図 13 と類似な圧力変化を示すと推定される。



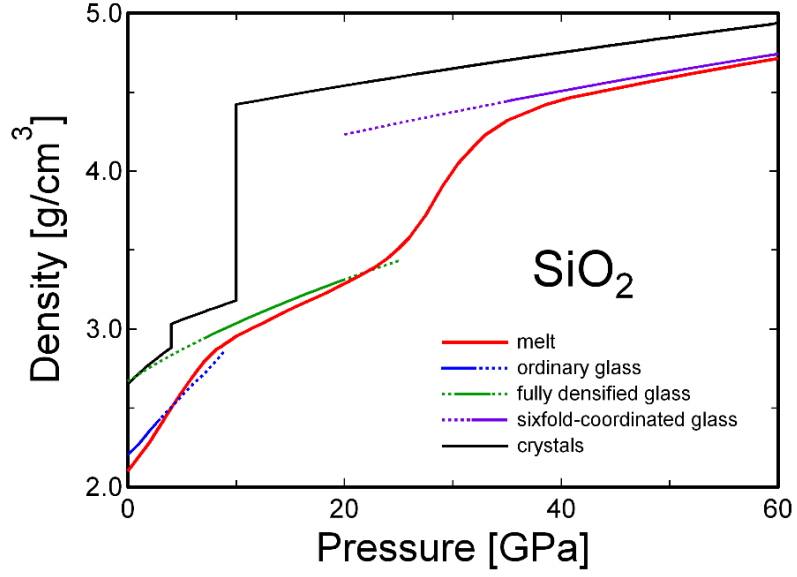


FIG. 13. Possible pressure dependence of the density of  $\text{SiO}_2$  melt at high temperatures inferred from the behavior of  $\text{SiO}_2$  glass. The curves for crystals represent the densities of thermodynamically stable phases at room temperature (quartz [Angel et al. 1997], coesite [Angel et al. 2001], and stishovite [Andraut et al. 2003] with increasing pressure). The densities of glasses at room temperature are shown at the pressure ranges where each glass behaves in an elastic manner (as a metastable phase). The solid part of curves denotes that the glass is relatively stable compared to the other glasses. The pressure-density curve of silicate melts with a relatively high  $\text{SiO}_2$  content seems to show the similar feature to that of  $\text{SiO}_2$  melt.

### 3.2. 上部マントル深部におけるケイ酸塩メルトの状態方程式

#### 3.2.1. 状態方程式（データとモデル）

現在までに報告されているケイ酸塩メルトの密度データを元に、上部マントル深部の圧力条件における状態方程式の推定を試みた。図 13 から、8 GPa から 18 GPa の圧力領域において、SiO<sub>2</sub> 成分は高密度化した状態（相）にあると仮定し、大型プレスを用いた浮沈法により測定された密度データ [Agee and Walker, 1993; Suzuki et al., 1995; Suzuki et al., 1998; Ohtani and Maeda, 2001; Suzuki and Ohtani, 2003; Jing and Karato, 2012] をコンパイルして用いた。表 1 に示したように、いずれのデータも、97 wt%以上が SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、MgO、CaO の 5 つの成分で占められている。

表 1 のデータを最小自乗フィットさせるモデルとして、n の Birch-Murnaghan 状態方程式 [Birch, 1952] に、熱圧力を導入したものを用いた。熱圧力は温度の 1 次式と考えて、その係数は圧力温度に依存しないことを仮定した [Anderson, 1984]。

$$P = \frac{3}{2} K_{0,T_0} \left\{ \left( \frac{V_{0,T_0}}{V_{P,T}} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_{0,T_0}}{V_{P,T}} \right)^{\frac{5}{3}} \right\} + \alpha_{0,T_0} K_{0,T_0} (T - T_0) \quad (8)$$

ここで、V はモル体積、K は体積弾性率、 $\alpha$  は熱膨張率であり、1 番目の添字は圧力、2 番目の添字は温度を示している。基準となる温度  $T_0$  は表 1 のデータの平均的な温度である 2500 K とした。また、常圧の温度  $T_0$  におけるモル体積は、常圧の 1773 K におけるモル体積および熱膨張率を用いて計算した。

$$V_{0,T_0} = V_{0,T_1} \exp \left( \int_{T_1}^{T_0} \alpha_{0,T} dT \right) \quad (9)$$

ここで、 $T_1 = 1773$  K である。熱膨張率の温度依存性として以下のモデル [Holland and Powell, 1998] を用いた。

$$\alpha_{0,T} = \alpha_{0,T_1} \left( 1 - \frac{10}{\sqrt{T}} \right) / \left( 1 - \frac{10}{\sqrt{T_1}} \right) \quad (10)$$

組成に関しては、任意の組成のケイ酸塩メルトのモル体積を、次式によって表現する標準的なモデル [e.g., Lange and Carmichael, 1987; Ghiorso, 2004; Jing

and Karato, 2011; Jing and Karato, 2012] を用いた。

$$V_{0,T_1} = \sum_i X_i V_{0,T_1,i} \quad (11)$$

ここで、 $X_i$  は成分  $i$  のモル分率である。また、 $V$  の 3 番目の添字は成分を示す（以下、 $K$  と  $\alpha$  についても同様）。モル体積（厳密には部分モル体積）はケイ酸塩メルトの組成に依存しないと仮定されている。式 11 を温度および圧力で微分すれば、以下の式が得られる。

$$\alpha_{0,T_1} V_{0,T_1} = \sum_i X_i \alpha_{0,T_1,i} V_{0,T_1,i} \quad (12)$$

$$\frac{V_{0,T_0}}{K_{0,T_0}} = \sum_i X_i \frac{V_{0,T_0,i}}{K_{0,T_0,i}} \quad (13)$$

以上から、常圧の温度  $T_1$  における各成分のモル体積と熱膨張率、および常圧の温度  $T_0$  における各成分の体積弾性率が与えられれば、任意の組成のケイ酸塩メルトの状態方程式を記述することができる。また、それぞれの組成の平均分子量を用いれば、モル体積は密度に換算できる。平均分子量は、各成分の分子量を用いて、以下のように算出される。

$$M = \sum_i X_i M_i \quad (14)$$

限られた実験データから全ての成分のパラメータを決定することは難しい。そこで、(I)  $\text{SiO}_2$  メルト成分が高密度化した状態にあること (II) 各成分間の常圧における体積弾性率の比はガラスの場合と同じであることの 2 点を仮定した。密度や体積弾性率のような静的な物性は、物質の構造に強く依存する。メルトとガラスは構造が類似しているため [e.g., Waseda and Toguri, 1977; Wolf and McMillan, 1995; Mei et al., 2007; Funamori and Sato, 2010]、(II) の仮定をおいた。以下に議論するように、その他にも幾つかの仮定をおくことで独立なパラメータの数を 3 個に減らした。 $\text{SiO}_2$  成分のモル体積と熱膨張率、体積弾性率を決定することで、他の成分のパラメータを記述することができる。なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分と  $\text{FeO}$  成分、 $\text{CaO}$  成分は、上部マントルにおいて、比較的少量しか存在しない [e.g., Ringwood, 1975]。実際、本研究で用いたケイ酸塩メルトの密度データでも  $\text{SiO}_2$  および  $\text{MgO}$  が主成分であり、両成分に適用された (I) と (II) が

最も大きな仮定となっている。以下に、成分ごとにどのような仮定をおいたかを示す。

**SiO<sub>2</sub> 成分：** 前述の通り、高密度化した SiO<sub>2</sub> 成分のモル体積、熱膨張率および体積弾性率をフリーパラメータとした。

**MgO 成分・FeO 成分・CaO 成分：** モル体積と熱膨張率については、Lange and Carmichael [1987] で報告されている値を用いた。(Mg,Fe)O 組成の仮想的なガラスを考えた場合、その体積弾性率は、118 GPa と見積もられている [Funamori and Sato, 2010]。一方で、高密度化 SiO<sub>2</sub> ガラスの体積弾性率は、2.1 節より 60 GPa である。(II) の仮定から、(Mg,Fe)O メルトの体積弾性率は、高密度化 SiO<sub>2</sub> メルトの 2 倍に相当するとした。また、CaO 成分の体積弾性率は MgO 成分と等しいと仮定した。

$$K_{0,T_0,MgO} = K_{0,T_0,FeO} = K_{0,T_0,CaO} = 2K_{0,T_0,SiO_2} \quad (15)$$

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分：** ケイ酸塩メルトに含まれる Al は、圧力の増加とともに配位数を増加させることが知られている [Waff, 1975; Wolf and McMillan, 1995]。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分については、上部マントル深部の圧力条件では、MgSiO<sub>3</sub> ペロフスカイトのメルトと同様に振る舞うと仮定し、MgO 成分と 6 配位の SiO<sub>2</sub> 成分の和として記述した [Funamori and Sato, 2010]。室温における 6 配位の SiO<sub>2</sub> ガラスの密度と体積弾性率は、それぞれ 3.88 g/cm<sup>3</sup>、190 GPa と報告されている [Sato and Funamori, 2008b]。(II) の仮定を適用し、6 配位メルトの体積弾性率は、高密度化 SiO<sub>2</sub> メルトの 3 倍に相当するとした。高密度化 SiO<sub>2</sub> ガラスの密度は、2.1 節より 2.67 g/cm<sup>3</sup> である。体積弾性率と同様に考えて、6 配位の SiO<sub>2</sub> メルトの密度は、高密度化 SiO<sub>2</sub> メルトの 1.5 倍に相当すると仮定した。また、6 配位の SiO<sub>2</sub> 成分と高密度化した SiO<sub>2</sub> 成分では、熱膨張率と体積弾性率の積が等しいと仮定した。従って、体積弾性率の比から、6 配位の SiO<sub>2</sub> メルトの熱膨張率は、高密度化 SiO<sub>2</sub> メルトの熱膨張率の 1/3 となる。以上の仮定から、式 11-13 を用いれば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分のモル体積と熱膨張率、体積弾性率は、以下のように表現できる。

$$V_{0,T_1,Al_2O_3} = V_{0,T_1,MgO} + \frac{2}{3} V_{0,T_1,SiO_2} \quad (16)$$

$$\alpha_{0,T_1,Al_2O_3} V_{0,T_1,Al_2O_3} = \alpha_{0,T_1,MgO} V_{0,T_1,MgO} + \frac{2}{9} \alpha_{0,T_1,SiO_2} V_{0,T_1,SiO_2} \quad (17)$$

$$\frac{V_{0,T_0,Al_2O_3}}{K_{0,T_0,Al_2O_3}} = \frac{V_{0,T_0,MgO}}{K_{0,T_0,MgO}} + \frac{2}{9} \frac{V_{0,T_0,SiO_2}}{K_{0,T_0,SiO_2}} \quad (18)$$

前述のように  $Al_2O_3$  成分は少量であるため、これらの仮定は、結果には大きく影響しない。

### 3.2.2. 結果と考察

上部マントル深部の圧力条件下におけるケイ酸塩メルトの状態方程式のパラメータの推定結果を表 2 に示す。

カンラン岩質メルトと玄武岩質メルトについて計算された 2000 K、2500 K、3000 K の密度曲線を密度データとともに図 14 に示す。便宜のため、表 2 のパラメータから計算されたこれらのメルトの状態方程式のパラメータを表 3 に記載する。図 14 に示されたデータの元々の組成は全てのデータで完全には一致してはいない (表 1)。そこで、図 14 では、組成のわずかな違いは密度の変化量  $\rho/\rho_0$  に影響しないという仮定に基づいて、組成についての補正を行った。具体的には、密度データ  $\rho$  に対して、それぞれの組成の常圧における密度  $\rho_0$  と基準の組成の常圧における密度  $\rho_0'$  を表 2 のパラメータを用いて計算し、 $\rho' = \rho \cdot \rho_0'/\rho_0$  を補正後の密度データとした。なお、カンラン岩質メルトと玄武岩質メルトについて、それぞれ Agee and Walker [1993] と Ohtani and Maeda [2001] で報告されている組成を基準とした (表 3 でも同様)。橙色のシンボルは、状態方程式の推定に用いたデータ [Agee and Walker, 1993; Suzuki et al., 1995; Suzuki et al., 1998; Ohtani and Maeda, 2001; Suzuki and Ohtani, 2003] を示している。これらのデータは、熱膨張 (あるいは熱圧力) を考慮すれば、推定された状態方程式で良く記述されている。

圧力と密度について、実験値と表 2 のパラメータからの計算値の残差を図 15 に示す。塗りつぶされたシンボルは推定に用いた全データ [Agee and Walker,

1993; Suzuki et al., 1995; Suzuki et al., 1998; Ohtani and Maeda, 2001; Suzuki and Ohtani, 2003; Jing and Karato, 2012] を示しており、圧力の残差の平均は 0.4 GPa、密度の残差は最大で 0.05 g/cm<sup>3</sup> (1.4%) である。白抜きのシンボルで示されたデータ [Suzuki et al., 1995; Suzuki and Ohtani, 2003] は、Si の配位数の変化が開始している可能性があるという理由から推定には用いられなかったが、本研究の状態方程式によって、他のデータと同程度に説明可能であることが分かる。

図 15 に示された残差には、明瞭な組成依存性は見られない。これは、3.2.1 節で設定した各種の仮定が、表 1 のデータの質と量に対して、妥当であったことを示唆するものである。パラメータ数に対してデータ数が十分でない場合には、しばしば、オーバーフィットが問題となる [e.g., Efron and Tibshirani, 1991]。本研究では、調整可能なパラメータ数を 3 つに限定し、また、実際にオーバーフィットを起こしていないことを確認した。すなわち、表 1 から任意に 2/3 のデータを選んでパラメータを決定した場合に、その結果が、表 2 と標準偏差の範囲内で一致し、また、残りの 1/3 のデータが、図 15 と同様に、十分に良く説明されることを確認した。

本研究では、8 GPa から 18 GPa の圧力領域において SiO<sub>2</sub> 成分は高密度化した状態 (相) にあるという仮定の下に、ケイ酸塩メルトの状態方程式を推定した。図 14 の青色のシンボルは、高密度化が完了していない、または、Si の配位数の変化が開始している可能性のある圧力領域のデータ [Suzuki et al., 1995; Agee, 1998; Suzuki and Ohtani, 2003; Sakamaki et al., 2010; Sakamaki et al., 2013] を示している。実際、8 GPa より低い圧力領域における急激な密度増加からは、高密度化が進行している (ネットワーク構造の変化が起こっている) 可能性が強く示唆される (図 14)。従って、本来、この領域の密度を状態方程式により記述することはできない。仮に多くのパラメータをとることで、見かけ上、密度を再現できたとしても、密度の圧力や温度の微分である体積弾性率や熱膨張率に物理的な意味を持たせることはできない (例えば、密度と体積弾性率からバルク音速を求めることはできない)。一方、前述のように、本研究で得られた状態方程式は、結果的に、18 GPa より高い圧力領域 (22 GPa まで) のデータとも整合

的であった（図 14、図 15）。これは、22 GPa 程度まで Si の配位数の変化が殆ど起こっていないことを示しているのかも知れない。実際、高圧下その場ラマン散乱実験から、MgO 成分の多いケイ酸塩ガラスでは Si の配位数の変化がより高い圧力領域で開始すると指摘されている [Shim and Catalli, 2009]。以上により、本研究で提案する状態方程式は、8 GPa から 22 GPa までの圧力範囲で、SiO<sub>2</sub> 成分が 35-55 mol%程度のケイ酸塩メルトに適用可能であると考えられる（表 2、表 3）。

MgSiO<sub>3</sub> メルトについて計算した 2000 K、2500 K、3000 K における密度曲線を、融解曲線からの推定 [Ohtani, 1983; Bottinga, 1985] や分子動力学計算による報告 [Matsui, 1996; Stixrude and Karki, 2005] とともに図 16 に示す。実線で示された部分は、それぞれの曲線の根拠となるデータが存在する領域を示している。融解曲線からの推定 [Ohtani, 1983; Bottinga, 1985] や分子動力学の計算 [Matsui, 1996; Stixrude and Karki, 2005] による状態方程式では、体積弾性率の圧力微分の値は 6-10 と大きい。これは、圧力の増加に伴って、高圧下で急激に硬くなることを意味しており、上部マントル深部の圧力条件下において体積弾性率の大きい高密度化メルト状態（相）にあるとする本研究のモデルと、傾向として一致している。しかし、外挿領域を含めて比較すると、それらの曲線は文献ごとに大きくばらついている。その原因の一部は、それらの研究では、複数の状態（相）の圧縮挙動を単一の状態方程式で表現していることにあると推定される。ケイ酸塩メルトの状態方程式の議論には、図 13 に示したような構造変化を考慮する必要があることが強く示唆される。

さらに、図 16 の Stixrude and Karki [2005] と本研究の食い違いは、彼らの計算結果が表 1 のデータと整合的でないことも意味する。また、衝撃圧縮実験による密度測定の結果 [Rigden et al., 1988; Rigden et al., 1989; Miller et al., 1991; Asimow and Ahrens, 2010] も Stixrude and Karki [2005] と類似の傾向を示し、表 1 のデータと整合的でない。それらの研究では、マントルの全圧力領域における構造の連続的な変化（配位数の連続的な増加）が主張されている。本研究の議論のよりどころとした静的圧縮実験のデータと衝撃圧縮実験のデータの不整合の原因については、3.3 節で詳しく述べる。

広い組成範囲に適用することを目的としたケイ酸塩メルトの状態方程式は、これまでも提案されている [Ghiorso, 2004; Jing and Karato, 2011; Jing and Karato, 2012]。Ghiorso [2004] では、高压下における密度データその他、融解曲線や分子動力学計算、常圧における密度および弾性波速度など、様々なデータを用いて、各成分のモル体積の圧力 4 階微分までを求めている。しかし、高压下において密度データを十分に説明できていないことが指摘されている [Guillot and Sator, 2007]。さらに、 $\text{Na}_2\text{O}$  成分や  $\text{K}_2\text{O}$  成分のモル体積の圧力 2 階微分が、他の成分に対して 10 倍以上の値を持っており、少量でも状態方程式に大きく影響する点にも問題がある。Jing and Karato [2011, 2012] では、高压下における密度データや常圧における弾性波速度データから状態方程式を推定している。本研究のモデルと同程度に密度データを説明できているが、状態方程式の形が煩雑で、提示された方程式とパラメータから密度を計算することは容易ではない（特に、Jing and Karato [2011] だけの情報で計算することは極めて困難である）。また、彼らは、圧力に対して連続的に構造が変化するようなモデルを用いており、その構造の変化は配位数の変化に対応していると解釈している。その点では、前述の分子動力学計算 [Stixrude and Karki, 2005] や衝撃圧縮実験 [Rigden et al., 1988; Rigden et al., 1989; Miller et al., 1991; Asimow and Ahrens, 2010] と同様である。しかし、Jing and Karato [2011] は、40 GPa を境に低压領域と高压領域の二つの圧力領域で 2 種類のパラメータセット（状態方程式）を提示しており、マントルの全圧力領域の密度データを統一的に説明することは出来ていない。

表 2 に示した各パラメータの推定結果と常圧での測定値が一致している必然性はない。 $\text{SiO}_2$  成分（と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分）については、常圧の構造とは異なるという仮定のもとに得られた推定結果である。表 2 の  $\text{SiO}_2$  成分のモル体積は、Lange and Carmichael [1987] で報告されたモル体積に対して 17% の高密度化率に相当する。これは、 $\text{SiO}_2$  ガラスにおいて、通常ガラス相に対する高密度化ガラス相の高密度化率が 20% 程度であることと整合的である。Lange and Carmichael [1987] は、常圧における通常の  $\text{SiO}_2$  成分の熱膨張率として、他の成分と比較して極めて小さい値を報告している。また、常圧における  $\text{SiO}_2$  メルトの高温下



その場ブリルアン散乱実験からは、高温ほど体積弾性率が大きくなるという結果も報告されている [Polian et al., 2002]。これらは、 $\text{SiO}_2$  成分が既に常圧において高密度化に伴う構造の変化を開始している可能性を示唆している。このことが、 $\text{SiO}_2$  ガラスの場合（常圧では高密度化は開始していない）との高密度化率のわずかな違いを生み出しているのかも知れない。また、そのような複雑な状態における多成分系ケイ酸塩メルトの弾性波速度と密度の測定の結果から求められた各成分の体積弾性率の値の信頼性は十分でない。

推定に用いたデータは、2500 K を中心に  $\pm 300$  K の範囲にしか存在しない。従って、これらのデータのみから状態方程式の温度依存性について議論することは困難である。実際、表 2 において、熱膨張率の標準偏差は大きい。また、 $\text{SiO}_2$  成分の熱膨張率が他の成分に対して著しく小さくなっているが、これは 15 GPa 付近の玄武岩質メルトの二つのデータによるところが大きい（温度の違いに対して密度の違いが小さい）。仮にこれらのデータを外したとしても、 $\text{SiO}_2$  成分のモル体積を  $22.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 、熱膨張率を  $6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、体積弾性率を 38 GPa としたパラメータセットによって、全ての密度データを比較的良く説明することができる（その他のパラメータは式 15-18 を用いて計算することができる）。

これまでの研究では、ネットワーク構造の変化は考慮せずに、常圧から高圧までの広い圧力領域のデータを全て用いて状態方程式を推定している。これに対して、本研究では、単一の状態（相）として振る舞うと推定される圧力領域のデータのみを用いているため、表 2 の各パラメータの信頼性は、これまでの報告に比べて高いものと考えられる。また、上部マントル深部の圧力条件下におけるケイ酸塩メルトの密度については、それらのパラメータによって記述される状態方程式を用いることで良く再現することができる。しかし、データが十分でないため、密度の圧力微分と温度微分、すなわち、体積弾性率と熱膨張率について、過度に定量的な議論をすることは危険である。上部マントル深部の圧力条件下におけるケイ酸塩メルトの状態方程式のより正確な推定のためには、より詳細なケイ酸塩メルトの構造変化に関する情報と、より広い温度組成領域での豊富な密度データが望まれる。

Table 1. High-pressure density data of silicate melts with densified intermediate-range structure.

P	T	$\rho$	Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Total <sup>a</sup>	Refs.
[GPa]	[K]	[g/cm <sup>3</sup> ]		[mol%]	[mol%]	[mol%]	[mol%]	[mol%]	[wt%]	
14.9	2473	3.52	Basaltic	55.2	10.0	8.9	12.5	13.4	97.3	1
15.1	2773	3.50	Basaltic	55.2	10.0	8.9	12.5	13.4	97.3	1
8.8	2173	3.37	Komatiitic	42.5	3.0	8.0	40.7	5.7	97.4	2
8.2	2273	3.22	Peridotitic	38.3	1.7	5.2	52.2	2.5	97.4	2
16.3	2543	3.56	Peridotitic	36.6	1.9	11.2	43.7	6.7	100	3
8.0	2253	3.34	Peridotitic	38.3	3.5	12.2	40.9	5.2	100	4
16.0	2603	3.56	Peridotitic	38.3	3.5	12.2	40.9	5.2	100	4
13.1	2303	3.42	Peridotitic	38.8	1.4	7.5	49.2	3.1	100	5
14.5	2773	3.49	Picritic	46.8	4.4	13.4	26.4	8.9	99.0	1
10.5	2473	3.49	Ultramafic <sup>b</sup>	33.7	1.9	18.8	34.8	10.8	98.8	6
12.9	2398	3.51	Ultramafic <sup>b</sup>	33.9	2.0	14.5	37.4	12.2	98.9	6
14.6	2473	3.52	Ultramafic <sup>b</sup>	34.2	1.9	10.9	40.0	12.9	97.9	6

References: 1, Ohtani and Maeda [2001]; 2, Agee and Walker [1993]; 3, Suzuki et al. [1995]; 4, Suzuki et al. [1998]; 5, Suzuki and Ohtani [2003]; 6, Jing and Karato [2012].

<sup>a</sup>Total of the five components in weight percent.

<sup>b</sup>No specific name of rocks for these samples.

Table 2. Parameters for the equation of state of silicate melts<sup>a</sup>.

Component	$M_i$ [g/mol]	$V_{0,T_1,i}$ [cm <sup>3</sup> /mol] ( $T_1 = 1773$ K)	$\alpha_{0,T_1,i}$ [10 <sup>-5</sup> /K] ( $T_1 = 1773$ K)	$K_{0,T_0,i}$ [GPa] ( $T_0 = 2500$ K)
SiO <sub>2</sub>	60.1	23.1 <sup>b</sup>	2 <sup>b</sup>	41 <sup>b</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102	27.1	10	98
FeO	71.8	13.97 <sup>c</sup>	20.9 <sup>c</sup>	82
MgO	40.3	11.73 <sup>c</sup>	22.3 <sup>c</sup>	82
CaO	56.1	16.85 <sup>c</sup>	17.3 <sup>c</sup>	82

<sup>a</sup>Densities of silicate melts with an SiO<sub>2</sub> content of about 35-55 mol% can be calculated by using Eqs. 8-14 in the text at pressures between 8 and 22 GPa.

<sup>b</sup>Standard deviations of  $V_{0,T_1,\text{SiO}_2}$ ,  $\alpha_{0,T_1,\text{SiO}_2}$ , and  $K_{0,T_0,\text{SiO}_2}$  are  $\pm 0.6$  cm<sup>3</sup>/mol,  $\pm 4 \times 10^{-5}$  K<sup>-1</sup>, and  $\pm 4$  GPa, respectively.

<sup>c</sup>Lange and Carmichael [1987].

Table 3. Parameters for the equation of state of peridotitic and basaltic melts<sup>a</sup>.

Composition	M [g/mol]	$V_{0,T_0}$ [cm <sup>3</sup> /mol] ( $T_0 = 2500$ K)	$K_{0,T_0}$ [GPa] ( $T_0 = 2500$ K)	$\alpha_{0,T_0} K_{0,T_0}$ [GPa/K] ( $T_0 = 2500$ K)
Peridotitic <sup>b</sup>	51.0	18.0	54	0.0062
Basaltic <sup>c</sup>	62.3	21.6	52	0.0040

<sup>a</sup>Densities of peridotitic and basaltic melts can be calculated by using Eq. 8 in the text at pressures between 8 and 22 GPa.

<sup>b</sup>Agee and Walker [1993]. See Table 1.

<sup>c</sup>Ohtani and Maeda [2001]. See Table 1.

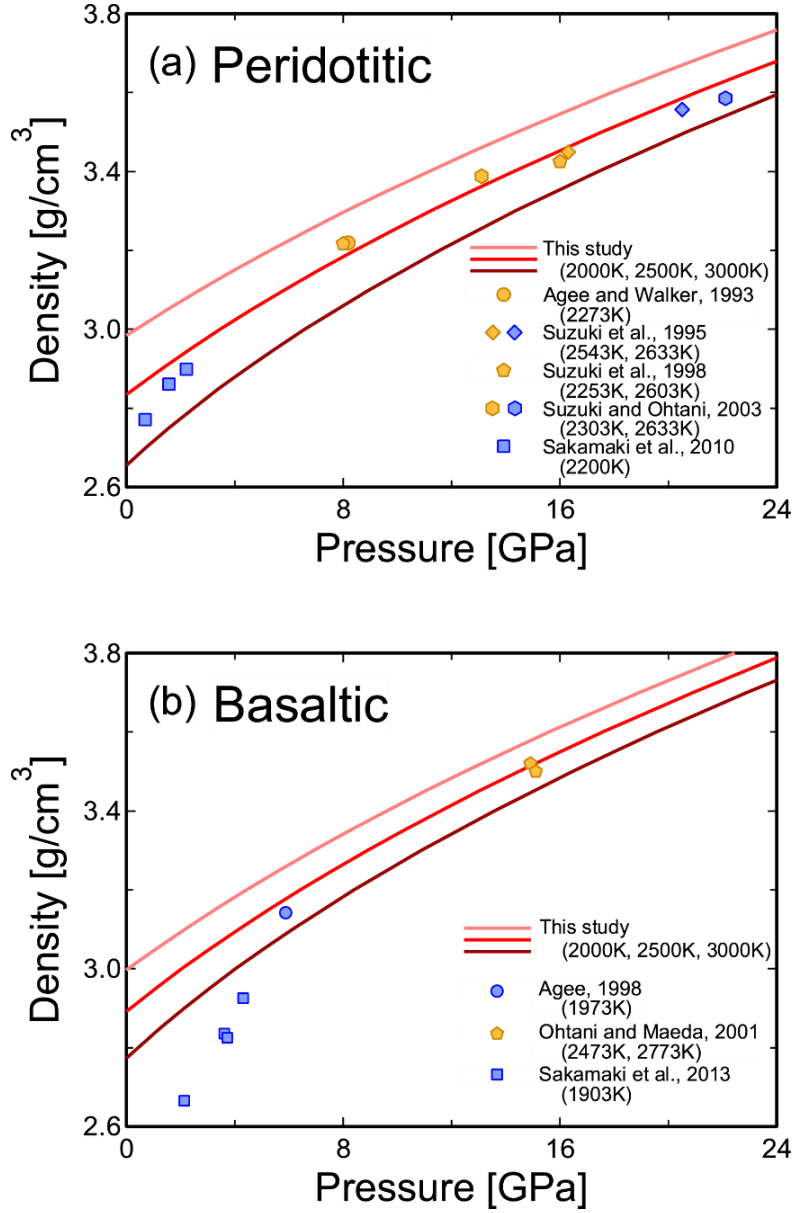


FIG. 14. Pressure dependence of the densities of peridotitic and basaltic melts at 2000 K, 2500 K, and 3000 K calculated with the parameters in Table 3. Orange symbols represent the data (peridotitic and basaltic in Table 1) used for the determination of the parameters. Blue symbols represent the data at the pressure range where the densification of SiO<sub>2</sub> component may not be completed or where the increase in coordination number of silicon may already begin. The effect of differences in chemical composition on these data has been corrected (see text).

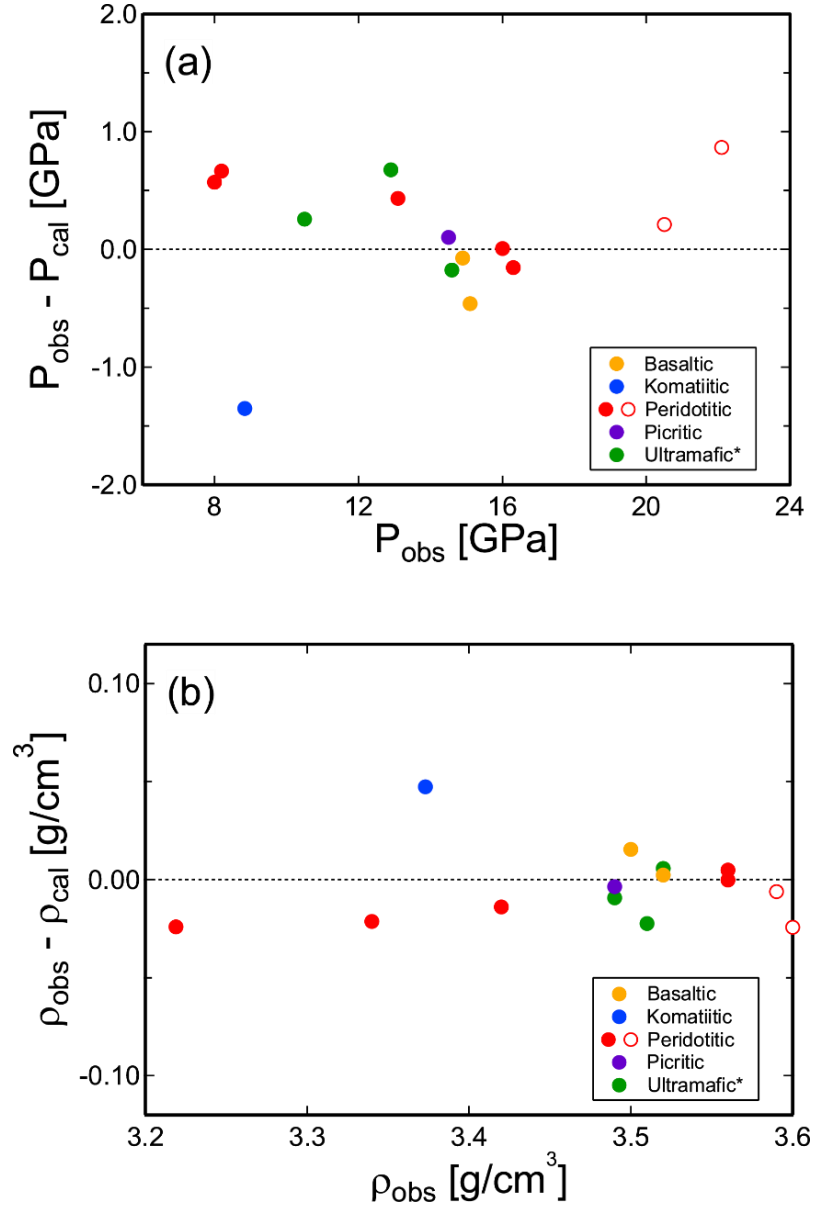


FIG. 15. Pressure and density residuals between observed and calculated values. The calculation has been made with the parameters in Table 2. The color of symbols represents the composition of silicate melts: orange, basaltic; blue, komatiitic; red, peridotitic; purple, picritic; green, ultramafic (no specific name for the green data). All the data used for the determination of the parameters are shown as solid symbols. The data shown as open symbols were not used for the determination because the increase in coordination number of silicon may already begin at the pressure condition of these data. However, the residuals for these data are as small as those of the other data, suggesting that the increase in coordination number may not yet begin in these samples.

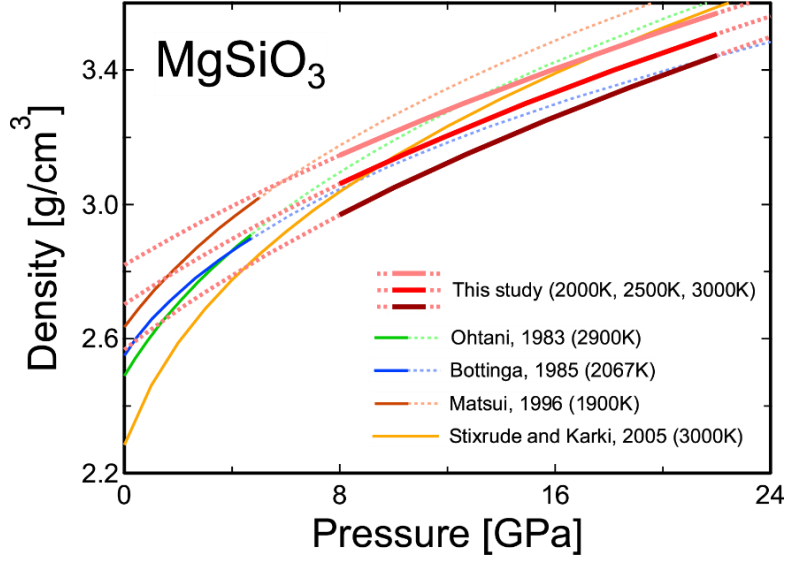


FIG. 16. Pressure dependence of the density of  $\text{MgSiO}_3$  melt at 2000 K, 2500 K, and 3000 K calculated with the parameters in Table 2. The pressure-density curves based on melting-curve measurements [Ohtani 1983; Bottinga 1985] and molecular-dynamics simulations [Matsui 1996; Stixrude and Karki 2005] are shown for comparison. The dotted part of the curves denotes the extrapolation to higher and/or lower pressures.

### 3.3. 静的および動的圧縮データの系統的食い違い

#### 3.3.1. 静的および動的圧縮データの比較

3.2 節で決定した状態方程式の適用可能な圧力組成範囲の動的圧縮データをコンパイルした [Rigden et al., 1988; Rigden et al., 1989; Miller et al., 1991]。実験値と状態方程式からの計算値の圧力残差を図 17 に示す。後述の通り、動的圧縮データの温度の見積もりには問題があるが、ここでは文献で報告された値をそのまま用いた。最近、幾つかの組成で動的圧縮データの再解析の結果が報告された [Asimow and Ahrens, 2010]。再解析の結果は、後述の通り、実際には元々のデータに対して必ずしも整合的ではないが、ここでは全ての組成について元々のデータを用いた。静的圧縮データと動的圧縮データは、それぞれ、白抜きと塗りのシンボルで示されている。誤差については、静的圧縮では、密度 $\pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ 、圧力 $\pm 1 \text{ GPa}$ 、温度 $\pm 100 \text{ K}$ 、動的圧縮では、密度 $\pm 0.04 \text{ g/cm}^3$ 、圧力 $\pm 0.5 \text{ GPa}$  と報告されている。静的圧縮データに基づく 3.2 節の状態方程式で動的圧縮データを十分に説明することはできず、組成によって違いはあるものの、静的圧縮データと動的圧縮データの間には、系統的な食い違いが存在する。図 17 は、動的圧縮データが、静的圧縮データに対して、より縮みやすい傾向にあることを示唆している。

#### 3.3.2. 静的および動的圧縮データの信頼性

##### (i) 静的圧縮データの信頼性

図 17 に示されている静的圧縮データは、図 15 に示したものと同一であり、複数のグループが、いずれも大型プレスを用いて浮沈法により測定したものである [Agee and Walker, 1993; Suzuki et al., 1995; Suzuki et al., 1998; Ohtani and Maeda, 2001; Suzuki and Ohtani, 2003; Jing and Karato, 2012]。密度測定に限定しなければ、大型プレスを用いたケイ酸塩メルト関連の実験は多い。ケイ酸塩メルトに特有の問題として、密度標準物質やカプセルとの反応によって試料の組成が変化している可能性が挙げられる。しかし、いくつかの文献では実験前後の組成を測定していて、結果には大きな影響を与えないことが確かめられている [Suzuki et al., 1998; Ohtani and Maeda, 2001; Suzuki and Ohtani,



2003; Jing and Karato, 2012]。前述の静的圧縮データに関して報告されている誤差は妥当であると思われる。

## (ii) 動的圧縮データの信頼性

### 温度の問題

図 17 に示されている動的圧縮データの温度は、測定値ではなく、推定値である [e.g., Rigden et al., 1988; Asimow and Ahrens, 2010]。一般に、衝撃圧縮に伴う温度変化は、等エントロピー過程での体積変化による温度変化と、エントロピーの増加による温度変化の足し合わせとして、次式で記述される。

$$T_H = T_S + \int_{E_S}^{E_H} \frac{1}{C_V} dE \quad (19)$$

ここで、 $E$  と  $C_V$  は、それぞれ、内部エネルギーと定積モル比熱を示す。添え字の  $H$ 、 $S$  は、それぞれ、ユゴニオ過程、等エントロピー過程を示している。ユゴニオ過程の内部エネルギー変化は、Rankine-Hugoniot の関係式より算出される。Mie-Grüneisen の関係式より、

$$E_H - E_S = \frac{1}{\gamma \rho_H} (P_H - P_S) \quad (20)$$

$$\gamma = \gamma_0 \left( \frac{\rho_0}{\rho_H} \right)^q \quad (21)$$

である。ここで、 $\gamma$  は、グリュナイゼンパラメータを示している。添え字の  $0$  は、常圧を示している。また、 $q=1$  とすることが多い。式 19-21 より、定積モル比熱は一定であると仮定して、温度を以下の 2 通りの方法で見積もることができる。

$$(A) \quad T_H = T_S + \frac{1}{C_V} (E_H - E_S) \quad (22)$$

$$(B) \quad T_H = T_S + \frac{1}{\gamma \rho_H C_V} (P_H - P_S) \quad (23)$$

コマチアイト質メルトについて、Miller et al. [1991] に報告されているデータとパラメータを用いて計算した温度見積もりを図 18 に示す。緑色と黄色の実線は、 $q=1$  として、それぞれ、Case A と Case B の方法によって計算された温

度見積もりである。 $E_S$  と  $P_S$  については、3 次の Birch-Murnaghan 状態方程式により記述されるものとした。緑色と黄色の実線は、圧力の増加とともに大きな食い違いを示すが、このことは、 $q=1$  とした場合に、Mie-Grüneisen の関係式が成立していないことを意味している。他の組成でも同様である。衝撃圧縮の各文献で報告されている温度見積もりを図 19 に示す。灰長石質および透輝石質メルトの温度は Case A に相当する低温、玄武岩質およびコマチアイト質メルトの温度は Case B に相当する高温になっている。Asimow and Ahrens [2010] では、温度の報告は行っていないが、Mie-Grüneisen の関係式を成立させるために、ケイ酸塩メルトの  $q$  は負であるべきと主張している。図 18 の緑色と黄色の一点鎖線は  $q = -2.5$  を仮定して計算された温度見積もりであり（色の違いは実線の場合と同様）、互いに良く一致している。しかしながら、ケイ酸塩メルトにおいて、 $q$  が負となり、 $\gamma$  が圧力とともに増加するという特異な現象が起こる必然性はない。むしろ、相転移的な構造変化を示唆するものと考えるべきであろう。

相転移のある場合、式 22 と式 23 は以下のように書き換えられる。

$$(C) \quad T_H = T_{S,h} + \frac{1}{C_{V,h}} (E_H - E_{S,h} - E_{tr}) \quad (24)$$

$$(D) \quad T_H = T_{S,h} + \frac{1}{\gamma_h \rho_H C_{V,h}} (P_H - P_{S,h}) \quad (25)$$

ここで、 $E_{tr}$  は常圧における転移エネルギー（低压相と高压相の内部エネルギー差）を示している。また、添え字  $h$  のついたパラメータは、高压相のパラメータであることを示す。 $E_{tr}$  は、潜熱  $L$  と常圧から相転移圧力  $P_{tr}$  までの各相の等エントロピー過程における仕事の差から計算できる。結晶の場合と異なり、メルトでは、通常、構造の変化はある圧力幅 ( $P_A \leq P \leq P_B$ ) で連続的に起こる [Funamori and Sato, 2010; and references therein]。したがって、転移エネルギーは以下のように近似される。

$$\begin{aligned} E_{tr} &= L + \int_0^{P_{tr}} \left( \frac{1}{\rho_{S,l}} - \frac{1}{\rho_{S,h}} \right) dP \\ &\approx L + \frac{1}{2} P_A \left( \frac{1}{\rho_{0,l}} - \frac{1}{\rho_{P_B,h}} \right) + \frac{1}{2} P_B \left( \frac{1}{\rho_{P_A,l}} - \frac{1}{\rho_{0,h}} \right) \end{aligned} \quad (26)$$

添え字  $l$  のついたパラメータは、低压相のパラメータであることを示している。

また、添え字  $P_A$  ( $P_B$ ) のついた密度は、等エントロピー過程での圧力  $P_A$  ( $P_B$ ) における値であることを示している。

コマチアイト質メルトについて、3.1 節の相転移的な構造変化のモデルに基づいて計算した温度見積もりについても図 18 に示す。温度見積もりに当たっては、高压相において、粒子速度と衝撃波速度が線形の関係にあることを仮定し、Case C と Case D の違い（温度残差の自乗和）が最小になるように求めた。衝撃圧縮実験からは、常圧の温度（初期状態）の情報のみを用いた。3.2 節より、 $P_A = 0$  GPa、 $P_B = 8$  GPa であり、8-22 GPa の圧力範囲でメルトは中距離構造の高密度化した状態（相）をとる。高密度化状態のパラメータについては、 $\rho_{0,h} = 3.05$  g/cm<sup>3</sup>、 $K_{S0,h} = 68$  GPa、 $K'_{S0,h} = 5.3$ 、 $\gamma_{0,h} = 1.2$  ( $q = 1$ ) とした。 $K$  と  $K'$  は、体積弾性率とその圧力微分である。潜熱の寄与は、液相間の相転移であるので、固相間と同様に小さいと考えられ（例えば、クォーツからコーサイトへの転移の場合で 50 K 程度）、また、吸熱反応か発熱反応かも不明であるため、ここでは無視できるものと仮定した ( $L = 0$  J/kg)。定積モル比熱は構造によらず一定とした。青色と赤色の実線は、それぞれ、Case C と Case D の方法に基づいて計算された温度を示している。これらの実線は、緑色と黄色の実線の上に位置しており、 $q = -2.5$  とした場合の温度見積もりに近い。（したがって、簡易的な温度見積もりとして、 $q$  を調整する方法を採用しても良いかも知れない。）Case C と Case D の一致があまり良くないことは（特に 8 GPa および 22 GPa の近傍）、粒子速度と衝撃波速度の線形関係からのわずかなずれに起因している。Case D で計算される温度見積もりは、粒子速度と衝撃波速度のわずかな違いから大きな影響を受ける。したがって、Case C で計算された温度見積もりを採用するのが適当と考えられる。

衝撃圧縮データの温度見積もりをいくつかの組成で報告されているリキダス温度 [Wei et al., 1990; Yasuda et al., 1994; Gasparik, 1996] とともに図 19 に示す。コマチアイト質以外の温度見積もりについても、3.2 節の状態方程式による各組成の高密度化状態と整合的なパラメータを用いた。白抜きと塗りのシンボルは、それぞれ、文献によって報告された温度見積もりと我々のモデル (Case C) による温度見積もりを示している。圧力の増加とともに両者の食い違いは大

きくなっている。大部分のデータでリキダス温度を下回っており、試料の状態が変化している可能性が示唆される。なお、文献で報告された温度と我々のモデルによる温度の違い（熱膨張）で図 17 に見られる食い違いを説明することはできない。

#### メルト実験の特殊性

動的圧縮測定において、ケイ酸塩メルトの試料中にはバブルが存在している可能性がある。バブルが均一に含まれていると仮定すると、密度と圧力の測定値は、バブルの含有量にほぼ比例して、低圧力かつ低密度側にシフトするため、大量のバブルが存在した場合には、ケイ酸塩メルトの密度は異常な圧力変化を示すことになる。しかし、報告されている動的圧縮データに異常な挙動は見られない。Miller et al. [1991] で主張されているように、均一に含まれているバブルは多くても数%程度であり、結果に与える影響は小さいと考えられる。

動的圧縮データは、静的圧縮データの場合と異なり、全て単一のグループによって報告されている。灰長石質、玄武岩質および透輝石質メルトの衝撃圧縮データ [Rigden et al., 1988; Rigden et al., 1989] は、より高い圧力での測定を行った際に、同一グループの Asimow and Ahrens [2010] によって再解析および修正が行われ、さらに未発表のデータが追加されている。元々のデータと修正されたデータのそれぞれについて、図 17 と同様にして計算された圧力残差を図 20 に示す。白抜きと塗りのシンボルは、それぞれ、元々のデータと修正されたデータを示している。元々のデータに見られた系統的な食い違いは、修正後のデータには見られない。Asimow and Ahrens [2010] で述べられている通り、再解析後のデータの中には、元々のデータと整合的でないものがある。動的圧縮データに含まれる誤差は、前述（3.3.1 節）の報告値（やデータのばらつきの程度）よりも、かなり大きかった可能性がある。

#### (iii) 静的および動的圧縮データの食い違いの原因

図 17 に見られる系統的な食い違いを、静的圧縮データに含まれる誤差から説明することは困難である。一方で、動的圧縮された試料の温度は、リキダス温度を下回っている可能性がある。試料が結晶化あるいはガラス化といった変質を

受けて、圧力と共に徐々に状態を変化させていくために、動的圧縮測定による密度データは、単調な圧力変化を示すのかも知れない。また、最近、動的圧縮データの再解析についての報告があった。修正後のデータには図 17 のような系統的な食い違いは見られないが、静的圧縮データに比べ、ばらつきが大きくなっている。高度で特殊な技術を要するケイ酸塩メルトに対する動的圧縮実験には、現状では、状態方程式を詳細に議論できるほどの精度は無く、3.1 節で推定したケイ酸塩メルトの相転移的な圧縮挙動を否定するものではないと考えられる。

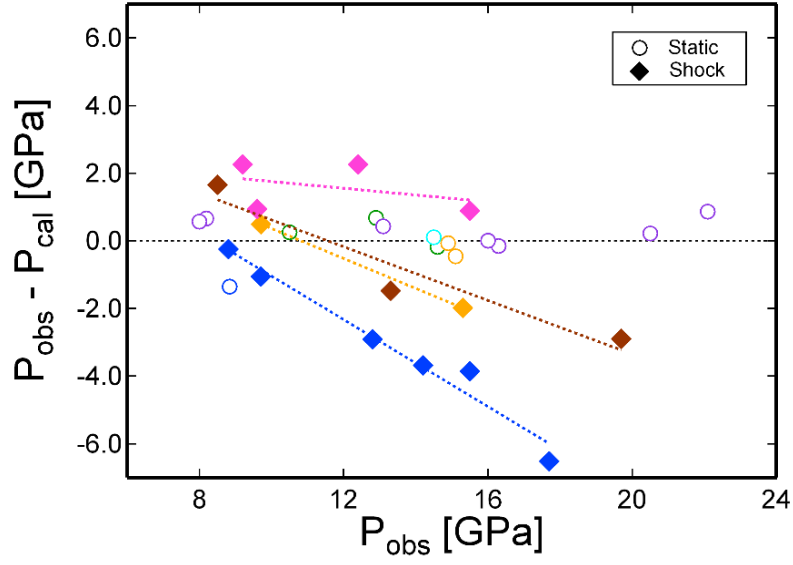


FIG. 17. Systematic differences between static-compression and shock-compression data. The differences are shown as the residuals from the values calculated with the equation of state in this study based on the static-compression data. The color of symbols represents the composition of silicate melts: pink, anorthitic; brown, diopsidic; orange, basaltic; blue, komatiitic; purple, peridotitic; light blue, picritic; green, ultramafic (no specific name for them).

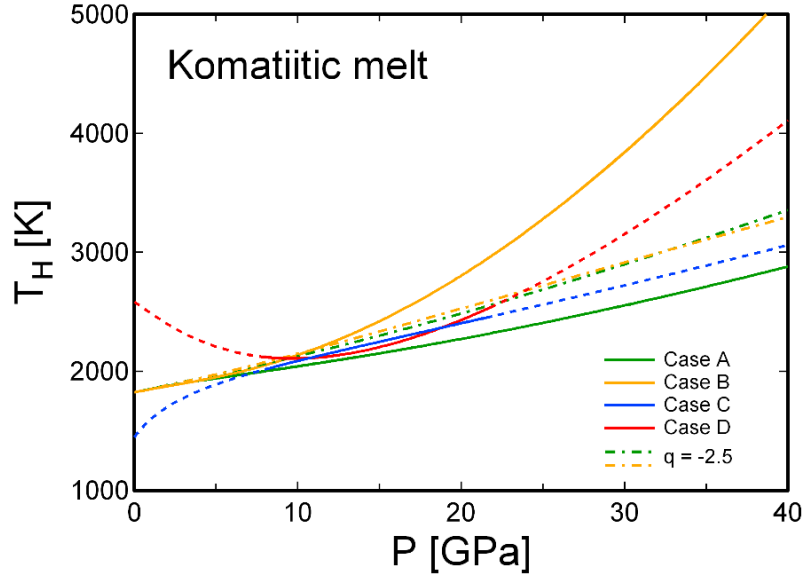


FIG. 18. Shock-temperature estimates for komatiitic melt.  $q$  was assumed to be 1 in Cases A-D. The estimates in Cases C and D are valid at the pressure range of 8-22 GPa where silicate melts are assumed to be in the densified state (phase). The dashed-dotted lines were calculated by assuming  $q = -2.5$  in Cases A and B.

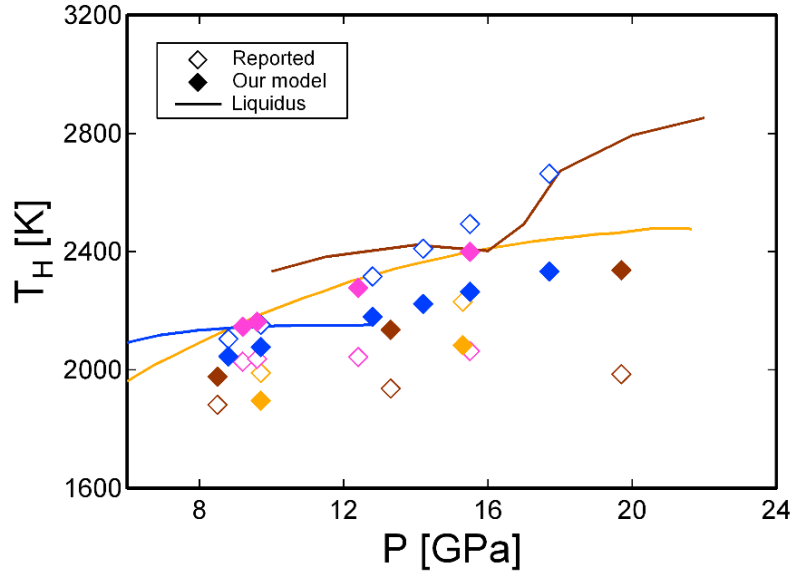


FIG. 19. Shock-temperature estimates for silicate melts. The temperatures reported in the literature and those calculated with our model (Case C, see text) are shown, together with liquidus temperatures available for some compositions. See Fig. 17 for the color of symbols and lines.



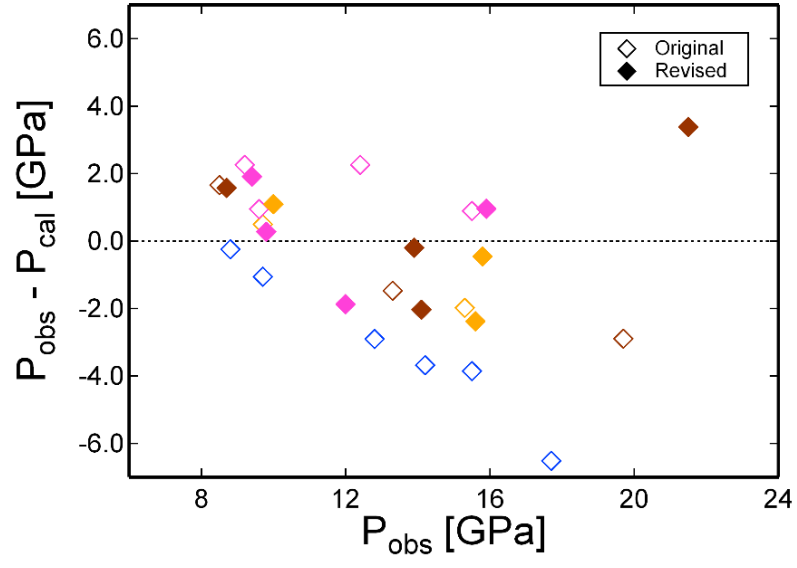


FIG. 20. Scatter of shock-compression data. The data reported in the original studies (solid symbols in Fig. 17) and those revised and/or added by Asimow and Ahrens [2010] are shown in the same way as Fig. 17.

### 3.4. ケイ酸塩メルトの粘性の圧力変化

$\text{SiO}_2$  ガラスの流動性に関する実験結果を受けて、ケイ酸塩メルトの粘性の圧力変化について考察したい。ガラスとメルトでは緩和時間に大きな違いがあるが、前節までの議論からも推察されるように、ガラスは、メルトの構造や物性を理解する上で重要な情報を与える。 $\text{SiO}_2$  成分に富むメルトでは、圧力の増加に伴う粘性の低下が報告されている [e.g., Kushiro et al., 1976; Wang et al., 2014]。これを説明するため、これまでに幾つかのモデルが提案されている。古くから Al の配位数の変化が関係していると考えられており [Waff, 1975]、NBO や  $\text{Al}^{3+}$  の存在する場合の BO が 4 配位の  $\text{Si}^{4+}$  と結合して粘性流動を促進する 5 配位の中間状態を生成するモデル [e.g., Xue et al., 1991; Poe et al., 1997] などがある。ここで、NBO は  $\text{Si}^{4+}$  や  $\text{Al}^{3+}$  などのネットワーク形成陽イオンと  $\text{Na}^+$  や  $\text{Mg}^{2+}$  などのネットワーク修飾陽イオンを繋ぐ、BO はネットワーク形成陽イオン同士を繋ぐ  $\text{O}^{2-}$  である。一方で、最近では、 $\text{Si}^{4+}$  や  $\text{Al}^{3+}$  と BO の間の結合の切断によりネットワーク構造が破壊する（非重合化する）モデルが提案され、配位数の増加はむしろ粘性率を増大させるとする主張も見られる [Wang et al., 2014]。

注目すべきは、今回の  $\text{SiO}_2$  ガラスの変形実験では、NBO も  $\text{Al}^{3+}$  も存在せず、また、ネットワーク構造の破壊もなく、高密度化状態への相転移により流動性が著しく大きくなっていることである。したがって、ケイ酸塩メルトの粘性の低下もネットワーク構造の高密度化した状態への相転移が圧力とともに進行するという簡単なモデルで説明が可能である。粘性の圧力変化は、共有結合性が低下して 5 配位や 6 配位の中間状態を介した粘性流動が起こりやすくなる効果と自由体積の減少によって粘性流動が起こりにくくなる効果の大小で決まると考えられる。したがって、高密度化が完了した後には、粘性は上昇に転じることが期待される。これは、分子動力学計算による  $\text{SiO}_2$  メルト中の  $\text{O}^{2-}$  の自己拡散の圧力変化 [Angell et al., 1982; Tsuneyuki and Matsui, 1995] とも整合的である。また、幾つかの組成のケイ酸塩メルトでは、粘性率や拡散定数の測定によって、粘性の圧力依存性が負から正に変わることが示唆されている [Poe et al., 1997; Sakamaki et al., 2013]。一方で、比較的  $\text{SiO}_2$  成分に乏しいケイ酸塩メルト（透輝石質メルトやカンラン岩質メルト）では、粘性率の顕著な負の依存性は観察さ

れず、8-10 GPa 程度で逆に正から負へ変わることが示唆されている [Reid et al., 2003; Liebske et al., 2005]。しかし、これらの組成のメルトは粘性率が極めて低く、圧力変化も僅かである。また、 $\text{Si}^{4+}$ 以外のイオン ( $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{K}^{+}$ ) の影響も相対的に大きいため、必ずしも上記のモデルと矛盾するものではない。3.1 節で述べたように、20 GPa を超える圧力領域では、配位数の増加を伴う構造変化が起こる。この圧力領域ではまだ粘性率のその場測定は行われていないが、中距離構造の変化の場合と同様に、共有結合性の更なる弱化和自由体積の更なる減少の効果が競合するものと推定される。

#### 4. おわりに

高压下その場密度測定により、最大に高密度化した状態の  $\text{SiO}_2$  ガラスの室温における状態方程式を決定した。補助的に実施した X 線回折とラマン散乱の高压下その場測定の結果は、高密度化ガラスの弾性的な圧縮が、 $\text{SiO}_4$  四面体で構成される中距離ネットワーク構造のボイドの収縮によって起こることを示している。先行研究からの報告と併せると、室温において  $\text{SiO}_2$  ガラスは、圧力の増加とともに、9-13 GPa でネットワーク構造（中距離構造）を、20-35 GPa で Si の配位数（短距離構造）を順に変化させ、高密度化ガラス、6 配位ガラスへと相転移的に状態を変えていくと推定される。ただし、構造が変化する圧力領域は、非静水圧性やカインेटイクスの影響を受ける。また、高压下その場観察により、室温でネットワーク構造の変化が開始する 8-10 GPa から少なくとも 20 GPa まで、一軸圧縮状態にある  $\text{SiO}_2$  ガラスが破壊を伴わずに大きく塑性変形することを発見した。塑性変形後の回収試料に対する X 線回折測定からは、ネットワーク構造に 3%の偏差歪が残留していることを明らかにした。圧力および応力の増加とともに共有結合が弱化してネットワークの繋ぎ換えが起こりやすくなることによって、密度の増加（高密度化）と流動の促進（塑性変形）が起こると推察される。

ガラスとメルトでは構造および密度の類似性が高いことから、ガラスの場合と同様に、 $\text{SiO}_2$  メルトにおいても相転移的な構造変化が起こると推定される。これを一般化して、ケイ酸塩メルトも同様の圧縮挙動を示すと考えると、圧力の増加とともに中距離構造が変化し、上部マントル深部の圧力条件におけるケイ酸塩メルトは高密度化した状態（相）にあると考えられる。この仮定に基づいて、広い組成範囲に適用可能でケイ酸塩メルトの単純な状態方程式を決定した。この状態方程式は、8-22 GPa の圧力範囲の  $\text{SiO}_2$  成分を 35-55 mol%程度含む全ての静的圧縮による密度データと整合的であった。一方で、動的圧縮による密度データとの間に系統的な食い違いが存在することが判明したが、データの信頼性を評価したところ、ケイ酸塩メルトの相転移的な圧縮挙動を否定するものではないことが確かめられた。また、 $\text{SiO}_2$  ガラスと同様に、ケイ酸塩メルトにおいても中距離構造の変化とともに流動が起こりやすくなると考えると、古くか

ら報告されている  $\text{SiO}_2$  成分に富むケイ酸塩メルトの粘性率の負の圧力依存性を説明することができる。ケイ酸塩メルトの密度と粘性の圧力変化は、中距離構造の変化を考慮することによって、統一的に説明できることが明らかになった。より高い圧力領域では、短距離構造の変化が密度と粘性に大きな影響を与えるものと考えられる。

本研究の結果から、ケイ酸塩メルトの構造の圧力変化は次のようにまとめられる。(1) 地殻から上部マントル浅部の圧力条件において中距離構造が急激に変化する。(2) 上部マントル深部（遷移層を含む）の圧力条件において中距離構造が高密度化した状態（相）として振舞う。(3) 下部マントル浅部の圧力条件において短距離構造が急激に変化する。(4) 下部マントル深部の圧力条件において  $\text{Si}$  が 6 配位の状態（相）として振舞う。構造が変化する圧力領域においては、密度の急激な増加や粘性率の低下といった物性の特異な変化が起こる。したがって、地球内部のマグマ（ケイ酸塩メルト）の挙動を考える上では、(1) から (4) の少なくとも四つの領域に分けて考察する必要がある。現在の地球において、マグマが存在する可能性のある領域がマントル内部にいくつか指摘されている。例えば、マグマと結晶の間の密度逆転が起こるために、上部マントルと遷移層の境界付近に重いマグマが存在する可能性が報告されている。また、下部マントルと外核の境界付近には、地震波の超低速度領域が観測されており、その原因の一つとしてメルトの存在が挙げられている。一方、過去の地球に関しても、(1) および (3) の少なくとも 2 回の構造変化（相転移）を考慮することは、マグマオーシャンのダイナミクスおよび結晶化（進化）の考察に大きな影響を与える可能性がある。本研究では、主要成分で構成されたケイ酸塩メルトの物理的性質（密度・粘性）に焦点を当てたが、メルトと結晶の間の  $\text{Fe}$  の分配といった化学的性質や  $\text{H}_2\text{O}$  に代表される揮発性成分の影響も、マグマのダイナミクスを決定付ける重要な要素である。これらもまた、ケイ酸塩メルトの構造変化（相転移）とともに大きく変化する可能性がある。マグマに関する実験的研究は、限られた圧力・温度・組成の条件でのみ可能であるのが現状であり、今後の実験技術の開発および諸性質の測定は、(1) から (4) の区分に従い、領域内の振る舞いや領域間の違いに注目して遂行されるべきであろう。

## 謝辞

研究の実施に当たっては、東京大学大学院理学系研究科の船守展正先生に研究全般にわたって丁寧なご指導と、有意義な議論をして頂いた。広島大学大学院理学研究科の佐藤友子先生には、特に測定に関して技術的な指導と多くの助言をして頂いた。

試料合成について、物質・材料研究機構の谷口尚博士と川村史朗博士に、X線回折測定について、高エネルギー加速器研究機構の物質構造科学研究所の亀卦川卓美先生と三菱電機システムサービス株式会社の渡邊一樹氏に、それぞれお世話になった。また、衝撃圧縮による測定データの誤差の見積もりに関して、広島大学大学院理学研究科の関根利守先生にお世話になった。博士論文審査では、東京大学大学院理学系研究科の鍵裕之先生、東北大学大学院理学研究科の鈴木昭夫先生、東京大学地震研究所の武井康子先生と本多了先生にお世話になった。

修士課程において同じ研究室であった高田啓人氏には、実験その他多くの場面でご協力頂いた。ダイヤモンドアンビル装置へのArガスの充填装置の立ち上げには、山内初希氏にご協力頂いた。

以上の諸氏に感謝の意を表する。また、今日までの生活を支え続けてくれた家族、特に両親に、深く感謝する。

## 引用文献

- Agee, C. B., Crystal-liquid density inversions in terrestrial and lunar magmas, *Phys. Earth Planet. Inter.* **107**, 63 (1998).
- Agee, C. B., and D. Walker, Olivine flotation in mantle melt, *Earth Planet. Sci. Lett.* **114**, 315 (1993).
- Anderson, O. L., A universal thermal equation-of-state, *J. Geodyn.* **1**, 185 (1984).
- Andrault, D., R. J. Angel, J. L. Mosenfelder, and T. L. Bihan, Equation of state of stishovite to lower mantle pressures, *Am. Mineral.* **88**, 301 (2003).
- Angel, R. J., D. R. Allan, R. Miletich, and L. W. Finger, The use of quartz as an internal pressure standard in high-pressure crystallography, *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 461 (1997).
- Angel, R. J., J. L. Mosenfelder, and C. S. J. Shaw, Anomalous compression and equation of state of coesite, *Phys. Earth Planet. Inter.* **124**, 71 (2001).
- Angel, R. J., M. Bujak, J. Zhao, G. D. Gatta, and S. D. Jacobsen, Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies, *J. Appl. Crystallogr.* **40**, 26 (2007).
- Angell, C. A., P. A. Cheeseman, and S. Tamaddon, Pressure enhancement of ion mobilities in liquid silicates from computer simulation studies to 800 kilobars, *Science* **218**, 885 (1982).
- Arndt, J., and D. Stöffler, Anomalous changes in some properties of silica glass densified at very high pressures, *Phys. Chem. Glasses* **10**, 117 (1969).
- Asimow, P. D., and T. J. Ahrens, Shock compression of liquid silicates to 125 GPa: The anorthite-diopside join, *J. Geophys. Res.* **115**, B10209 (2010).
- Benmore, C. J., E. Soignard, S. A. Amin, M. Guthrie, S. D. Shastri, P. L. Lee, and J. L. Yarger, Structural and topological changes in silica glass at pressure, *Phys. Rev. B* **81**, 054105 (2010).
- Birch, F., Elasticity and constitution of the Earth's interior, *J. Geophys. Res.* **57**, 227 (1952).

- Bottinga, Y., On the isothermal compressibility of silicate liquids at high pressure, *Earth Planet. Sci. Lett.* **74**, 350 (1985).
- Brazhkin, V. V., Comment on “Sixfold-coordinated amorphous polymorph of  $\text{SiO}_2$  under high pressure”, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 209603 (2009).
- Bridgman, P. W., and I. Šimon, Effects of very high pressures on glass, *J. Appl. Phys.* **24**, 405 (1953).
- Champagnon, B., C. Martinet, M. Boudeulle, D. Vouagner, C. Coussa, T. Deschamps, and L. Grosvalet, High pressure elastic and plastic deformations of silica: In situ diamond anvil cell Raman experiments, *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 569 (2008).
- Deschamps, T., C. Martinet, D. de Ligny, and B. Champagnon, Elastic anomalous behavior of silica glass under high-pressure: In-situ Raman study, *J. Non-Cryst. Solids* **355**, 1095 (2009).
- Efron, B., and R. Tibshirani, Statistical data analysis in the computer age, *Science* **253**, 390 (1991).
- Elliott, S. R., Medium-range structural order in covalent amorphous solids, *Nature* **354**, 445 (1991).
- El’kin, F. S., V. V. Brazhkin, L. G. Khvostantsev, O. B. Tsiok, and A. G. Lyapin, In situ study of the mechanism of formation of pressure-densified  $\text{SiO}_2$  glasses, *JETP Lett.* **75**, 342 (2002).
- Ernsberger, F. M., Role of densification in deformation of glasses under point loading, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 545 (1968).
- Funamori, N., and T. Sato, A cubic boron nitride gasket for diamond-anvil experiments, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 053903 (2008).
- Funamori, N., and T. Sato, Comment on “Sixfold-coordinated amorphous polymorph of  $\text{SiO}_2$  under high pressure” Sato and Funamori Reply, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 209604 (2009).
- Funamori, N., and T. Sato, Density contrast between silicate melts and crystals in the deep mantle: An integrated view based on static-



- compression data, *Earth Planet. Sci. Lett.* **295**, 435 (2010).
- Funamori, N., S. Yamamoto, T. Yagi, and T. Kikegawa, Exploratory studies of silicate melt structure at high pressures and temperatures by in situ x-ray diffraction, *J. Geophys. Res.* **109**, B03203 (2004).
- Galeener, F. L., Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses, *Phys. Rev. B* **19**, 4292 (1979).
- Gasparik, T., Melting experiments on the enstatite-diopside join at 70-224 kbar, including the melting of diopside, *Contrib. Mineral. Petrol.* **124**, 139 (1996).
- Gaudio, S. J., S. Sen, and C. E. Lesher, Pressure-induced structural changes and densification of vitreous  $\text{MgSiO}_3$ , *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1222 (2008).
- Ghiorso, M. S., An equation of state for silicate melts. IV. Calibration of a multicomponent mixing model to 40 GPa, *Am. J. Sci.* **304**, 811 (2004).
- Grimsditch, M., Polymorphism in amorphous  $\text{SiO}_2$ , *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2379 (1984).
- Guillot, B., and N. Sator, A computer simulation study of natural silicate melts. Part II: High pressure properties. *Geochim Cosmochim Acta* **71**, 4538 (2007).
- Hemley, R. J., H. K. Mao, P. M. Bell, and B. O. Mysen, Raman spectroscopy of  $\text{SiO}_2$  glass at high pressure, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 747 (1986).
- Holland, T. J. B., and R. Powell, An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest, *J. metamorphic Geol.* **16**, 309 (1998).
- Huang, L., and J. Kieffer, Amorphous-amorphous transitions in silica glass. II. Irreversible transitions and densification limit, *Phys. Rev. B* **69**, 224204 (2004).
- Inamura, Y., Y. Katayama, W. Utsumi, and K. Funakoshi, Transformations in the intermediate-range structure of  $\text{SiO}_2$  glass under high pressure and temperature, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 015501 (2004).

- Inamura, Y., Y. Katayama, and W. Utsumi, Transformation in intermediate-range structure of vitreous silica under high pressure and temperature, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 415104 (2007).
- Jing, Z., and S. Karato, A new approach to the equation of state of silicate melts: An application of the theory of hard sphere mixtures, *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 6780 (2011).
- Jing, Z., and S. Karato, Effect of H<sub>2</sub>O on the density of silicate melts at high pressures: Static experiments and the application of a modified hard-sphere model of equation of state, *Geochim. Cosmochim. Acta* **85**, 357 (2012).
- Kanke, Y., M. Akaishi, S. Yamaoka, and T. Taniguchi, Heater cell for materials synthesis and crystal growth in the large volume high pressure apparatus at 10 GPa, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3268 (2002).
- Kermouche, G., E. Barthel, D. Vandembroucq, and Ph. Dubujet, Mechanical modelling of indentation-induced densification in amorphous silica, *Acta Mater.* **56**, 3222 (2008).
- Kushiro, I., H. S. Yoder, Jr., and B. O. Mysen, Viscosities of basalt and andesite melts at high pressures, *J. Geophys. Res.* **81**, 6351 (1976).
- Lacroix, R., G. Kermouche, J. Teisseire, and E. Barthel, Plastic deformation and residual stresses in amorphous silica pillars under uniaxial loading, *Acta Mater.* **60**, 5555 (2012).
- Lange, R. A., and I. S. E. Carmichael, Densities of Na<sub>2</sub>O - K<sub>2</sub>O - CaO - MgO - FeO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> liquids: new measurements and derived partial molar properties, *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2931 (1987).
- Liebske, C., B. Schmickler, H. Terasaki, B. T. Poe, A. Suzuki, K. Funakoshi, R. Ando, and D. C. Rubie, Viscosity of peridotite liquid up to 13 GPa: Implications for magma ocean viscosities, *Earth Planet. Sci. Lett.* **240**, 589 (2005).
- Mackenzie, J. D., High-pressure effects on oxide glasses: I, Densification in

- rigid state, *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 461 (1963).
- Mao, H. K., P. M. Bell, K. J. Dunn, R. M. Chrenko, and R. C. DeVries, Absolute pressure measurements and analysis of diamonds subjected to maximum static pressures of 1.3-1.7 Mbar, *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 1002 (1979).
- Mao, H. K., J. Xu, and P. M. Bell, Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions, *J. Geophys. Res.* **91**, 4673 (1986).
- Marsh, D. M., Plastic flow in glass, *Proc. R. Soc. Lond. A* **279**, 420 (1964).
- Matsui, M., Molecular dynamics simulation of structures, bulk moduli, and volume thermal expansivities of silicate liquids in the system CaO - MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>, *Geophys. Res. Lett.* **23**, 395 (1996).
- McMillan, P., B. Piriou, and R. Couty, A Raman study of pressure-densified vitreous silica, *J. Chem. Phys.* **81**, 4234 (1984).
- Meade, C., and R. Jeanloz, Frequency-dependent equation of state of fused silica to 10 GPa, *Phys. Rev. B* **35**, 236 (1987).
- Meade, C., and R. Jeanloz, Effect of a coordination change on the strength of amorphous SiO<sub>2</sub>, *Science* **241**, 1072 (1988).
- Meade, C., R. J. Hemley, and H. K. Mao, High-pressure x-ray diffraction of SiO<sub>2</sub> glass, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1387 (1992).
- Mei, Q., C. J. Benmore, J. K. R. Weber, Structure of liquid SiO<sub>2</sub>: A measurement by high-energy x-ray diffraction, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057802 (2007).
- Miller, G. H., E. M. Stolper, and T. J. Ahrens, The equation of state of a molten komatiite 1. Shock wave compression to 36 GPa, *J. Geophys. Res.* **96**, 11831 (1991).
- Mukherjee, G. D., S. N. Vaidya, and V. Sugandhi, Direct observation of amorphous to amorphous apparently first-order phase transition in fused quartz, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 195501 (2001).
- Ohtani, E., Melting temperature distribution and fractionation in the lower

- mantle, *Phys. Earth Planet. Inter.* **33**, 12 (1983).
- Ohtani, E., and M. Maeda, Density of basaltic melt at high pressure and stability of the melt at the base of the lower mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.* **193**, 69 (2001).
- Piermarini, G. J., S. Block, and J. D. Barnett, Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar, *J. Appl. Phys.* **44**, 5377 (1973).
- Poe, B. T., P. F. McMillan, D. C. Rubie, S. Chakraborty, J. Yarger, J. Diefenbacher, Silicon and oxygen self-diffusivities in silicate liquids measured to 15 gigapascals and 2800 kelvin, *Science* **276**, 1245 (1997).
- Poe, B. T., C. Romano, and G. Henderson, Raman and XANES spectroscopy of permanently densified vitreous silica, *J. Non-Cryst. Solids* **341**, 162 (2004).
- Polian, A., D. Vo-Thanh, and P. Richet, Elastic properties of  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> up to 2300 K from Brillouin scattering measurements, *Europhys. Lett.* **57**, 375 (2002).
- Polsky, C. H., K. H. Smith, and G. H. Wolf, Effect of pressure on the absolute Raman scattering cross section of SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **248**, 159 (1999).
- Rapoport, E., Model for melting-curve maxima at high pressure, *J. Chem. Phys.* **46**, 2891 (1967).
- Reid, J. E., A. Suzuki, K. Funakoshi, H. Terasaki, B. T. Poe, D. C. Rubie, and E. Ohtani, The viscosity of CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> liquid at pressures up to 13 GPa, *Phys. Earth Planet. Inter.* **139**, 45 (2003).
- Rigden, S. M., T. J. Ahrens, and E. M. Stolper, Densities of liquid silicates at high pressures, *Science* **226**, 1071 (1984).
- Rigden, S. M., T. J. Ahrens, and E. M. Stolper, Shock compression of molten silicate: Results for a model basaltic composition, *J. Geophys. Res.* **93**, 367 (1988).
- Rigden, S. M., T. J. Ahrens, and E. M. Stolper, High-pressure equation of state of molten anorthite and diopside, *J. Geophys. Res.* **94**, 9508 (1989).

- Ringwood, A. E., Composition and petrology of the Earth's mantle, McGraw-Hill, New York (1975).
- Rountree, C. L., D. Vandembroucq, M. Talamali, E. Bouchaud, and S. Roux, Plasticity-induced structural anisotropy of silica glass, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 195501 (2009).
- Rouxel, T., H. Ji, T. Hammouda, and A. Moréac, Poisson's ratio and the densification of glass under high pressure, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 225501 (2008).
- Rouxel, T., H. Ji, J. P. Guin, F. Augereau, and B. Rufflé, Indentation deformation mechanism in glass: Densification versus shear flow, *J. Appl. Phys.* **107**, 094903 (2010).
- Sakamaki, T., E. Ohtani, S. Urakawa, A. Suzuki, and Y. Katayama, Density of dry peridotite magma at high pressure using an x-ray absorption method, *Am. Mineral.* **95**, 144 (2010).
- Sakamaki, T., A. Suzuki, E. Ohtani, H. Terasaki, S. Urakawa, Y. Katayama, K. Funakoshi, Y. Wang, J. W. Hernlund, and M. D. Ballmer, Ponded melt at the boundary between the lithosphere and asthenosphere, *Nat. Geosci.* **6**, 1041 (2013).
- Sanchez-Valle, C., and J. D. Bass, Elasticity and pressure-induced structural changes in vitreous  $\text{MgSiO}_3$ -enstatite to lower mantle pressures, *Earth Planet. Sci. Lett.* **295**, 523 (2010).
- Sanloup, C., J. W. E. Drewitt, Z. Konôpková, P. Dalladay-Simpson, D. M. Morton, N. Rai, W. van Westrenen, and W. Morgenroth, Structural change in molten basalt at deep mantle conditions, *Nature* **503**, 104 (2013).
- Sato, T., and N. Funamori, High-pressure in situ density measurement of low-Z noncrystalline materials with a diamond-anvil cell by an x-ray absorption method, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 073906 (2008a).
- Sato, T., and N. Funamori, Sixfold-coordinated amorphous polymorph of  $\text{SiO}_2$  under high pressure, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 255502 (2008b).

- Sato, T., and N. Funamori, High-pressure structural transformation of SiO<sub>2</sub> glass up to 100 GPa, *Phys. Rev. B* **82**, 184102 (2010).
- Sato, T., N. Funamori, and T. Yagi, Helium penetrates into silica glass and reduces its compressibility, *Nature Commun.* **2**, 345 (2011).
- Sato, T., N. Funamori, and T. Yagi, Differential strain and residual anisotropy in silica glass, *J. Appl. Phys.* **114**, 103509 (2013).
- Shen, G., Q. Mei, V. B. Prakapenka, P. Lazor, S. Sinogeikin, Y. Meng, and C. Park, Effect of helium on structure and compression behavior of SiO<sub>2</sub> glass, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 6004 (2011).
- Shim, S. H., and K. Catalli, Compositional dependence of structural transition pressures in amorphous phases with mantle-related compositions, *Earth Planet. Sci. Lett.* **283**, 174 (2009).
- Shimoda, K., and M. Okuno, Molecular dynamics study of CaSiO<sub>3</sub>-MgSiO<sub>3</sub> glasses under high pressure, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 6531 (2006).
- Shimoda, K., H. Miyamoto, M. Kikuchi, K. Kusaba, and M. Okuno, Structural evolutions of CaSiO<sub>3</sub> and CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> metasilicate glasses by static compression, *Chem. Geol.* **222**, 83 (2005).
- Stixrude, L., and B. Karki, Structure and freezing of MgSiO<sub>3</sub> liquid in Earth's lower mantle, *Science* **310**, 297 (2005).
- Stolper, E. M., and T. J. Ahrens, On the nature of pressure-induced coordination changes in silicate melts and glasses, *Geophys. Res. Lett.* **14**, 1231 (1987).
- Sugai, S., and A. Onodera, Medium-range order in permanently densified SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> glass, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4210 (1996).
- Sugiura, H., and T. Yamadaya, Raman scattering in silica glass in the permanent densification region, *J. Non-Cryst. Solids* **144**, 151 (1992).
- Susman, S., K. J. Volin, R. C. Liebermann, G. D. Gwanmesia, and Y. Wang, Structural changes in irreversibly densified fused silica: implications for the chemical resistance of high level nuclear waste glasses, *Phys. Chem.*

- Glasses **31**, 144 (1990).
- Susman, S., K. J. Volin, D. L. Price, M. Grimsditch, J. P. Rino, R. K. Kalia, P. Vashishta, G. Gwanmesia, Y. Wang, and R. C. Liebermann, Intermediate-range order in permanently densified vitreous SiO<sub>2</sub>: A neutron-diffraction and molecular-dynamics study, *Phys. Rev. B* **43**, 1194 (1991).
- Suzuki, A., and E. Ohtani, Density of peridotite melts at high pressure, *Phys. Chem. Mineral.* **30**, 449 (2003).
- Suzuki, A., E. Ohtani, and T. Kato, Flotation of diamond in mantle melt at high pressure, *Science* **269**, 216 (1995).
- Suzuki, A., E. Ohtani, and T. Kato, Density and thermal expansion of a peridotite melt at high pressure, *Phys. Earth Planet. Inter.* **107**, 53 (1998).
- Suzuki, Y., J. Haimovich, and T. Egami, Bond-oriental anisotropy in metallic glasses observed by x-ray diffraction, *Phys. Rev. B* **35**, 2162 (1987).
- Taylor, E. W., Plastic deformation of optical glass, *Nature* **163**, 323 (1949).
- Trachenko, K., and M. T. Dove, Compressibility, kinetics, and phase transition in pressurized amorphous silica, *Phys. Rev. B* **67**, 064107 (2003).
- Tsuneyuki, S., and Y. Matsui, Molecular dynamics study of pressure enhancement of ion mobilities in liquid silica, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3197 (1995).
- Vandembroucq, D., T. Deschamps, C. Coussa, A. Perriot, E. Barthel, B. Champagnon, and C. Martinet, Density hardening plasticity and mechanical ageing of silica glass under pressure: a Raman spectroscopic study, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 485221 (2008).
- Waff, H. S., Pressure-induced coordination changes in magmatic liquids, *Geophys. Res. Lett.* **2**, 193 (1975).
- Wang, Y., T. Sakamaki, L. B. Skinner, Z. Jing, T. Yu, Y. Kono, C. Park, G. Shen, M. L. Rivers, and S. R. Sutton, Atomistic insight into viscosity and density of silicate melts under pressure, *Nat. Commun.* **5**, 3241 (2014).
- Waseda, Y., J. M. Toguri, The structure of molten binary silicate systems CaO-

- SiO<sub>2</sub> and MgO-SiO<sub>2</sub>, Metall. Trans., **8B**, 563 (1977).
- Wei, K., R. G. Trønnnes, and C. M. Scarfe, Phase relations of aluminum-undepleted and aluminum-depleted komatiites at pressures of 4-12 GPa, J. Geophys. Res. **95**, 15817 (1990).
- Williams, Q., and R. Jeanloz, Spectroscopic evidence for pressure-induced coordination changes in silicate glasses and melts, Science **239**, 902 (1988)
- Wolf, G. H., and P. F. McMillan, Pressure effects on silicate melt structure and properties, In: Stebbins JF, McMillan PF, Dingwell DB (eds) Structure, dynamics and properties of silicate melts, Mineralogical Society of America, Washington DC, pp 505-561 (1995).
- Xue, X., J. F. Stebbins, M. Kanzaki, P. F. McMillan, and B. Poe, Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural changes in alkali oxide-silica melts up to 12 GPa: NMR, Raman, and infrared spectroscopy, Am. Mineral. **76**, 8 (1991).
- Yasuda, A., T. Fujii, and K. Kurita, Melting phase relations of an anhydrous mid-ocean ridge basalt from 3 to 20 GPa: Implications for the behavior of subducted oceanic crust in the mantle, J. Geophys. Res. **99**, 9401 (1994).
- Yokoyama, A., M. Matsui, Y. Higo, Y. Kono, T. Irifune, and K. Funakoshi, Elastic wave velocities of silica glass at high temperatures and high pressures, J. Appl. Phys. **107**, 123530 (2010).
- Zachariasen, W. H., The atomic arrangement in glass, J. Am. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932).
- Zha, C. S., R. J. Hemley, H. K. Mao, T. S. Duffy, and C. Meade, Acoustic velocities and refractive index of SiO<sub>2</sub> glass to 57.5 GPa by Brillouin scattering, Phys. Rev. B **50**, 13105 (1994).