

論文の内容の要旨

SiO₂ 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 SiO₂ glass under high pressure)

若林 大佑

最大に永久高密度化した SiO₂ ガラスの圧縮曲線を、メタノール・エタノール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 SiO₂ 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 $K_0 = 60.2$ GPa (圧力微分 K_0' は 4 に固定) の Birch-Murnaghan 状態方程式で十分正確に記述される。この状態方程式を外挿すると、最大に高密度化した SiO₂ 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 SiO₄ 四面体を基本単位としたネットワーク構造 (中距離構造) 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 SiO₂ 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。SiO₂ 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。SiO₂ 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、中距離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 SiO₂ 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って、Si-O の共有結合が弱化し、Si-O-Si 結合角が減少することによってネットワーク構造の繋ぎ換えが促進されることに起因すると考えられる。

SiO₂ ガラスに関して得られた情報から、SiO₂ 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 SiO₂ 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 SiO₂ 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ることで、ケイ酸塩メルトの密度測定について、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、それらのおおむね中間的な値を示す。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。

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。 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 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。