

地球化学の話

④

高橋 清

II 地球の話 その②

前号地質ニュース157号では パーチやブレンら地球物理学者の詳細な地震波速度の解析にもとづく地球内部の物質の物性の知識と 戦後著しく発展した隕石の研究結果から 多くの地球のモデルが提唱され その中でも権威のあるモデルと考えられるマクドナルドやリングウッドのモデルを紹介した。さらに地球内部の物性の知識から 地球表面下100~200kmの上部マントルでの低速度層の存在と 400~1,000kmでの地震波速度が急激に速くなる遷移層の存在とが指摘され これらの物性の変化は地球内部の物質の相転移によるものと考えられるようになった。これらの相転移は最近の超高压実験技術の開発により 次第に実験的に確かめられるようになってきている。

今回は前号で予告したように 最近の高压実験技術についての知識の紹介と 地球上でわれわれが目で見ることができる多くの地質現象の原因となっている 地殻と上部マントルとの問題を考えることにしよう。

第1表 圧力の換算表

	bar	atm	kg/cm ²	psi
1 bar(10 ⁸ dyne/cm ²)	1.0000	0.98692	1.0197	14.504
1 気圧 (atm)	1.0133	1.00000	1.0332	14.696
1 kg/cm ²	0.980665	0.96784	1.0000	14.223
1.0 psi	0.068947	0.068046	0.070307	1.0000

1 kbar=10⁸ bar, 1 katm=10⁸ atm, 1 t/cm²=10⁸ kg/cm²
psi=ポンド/インチ

4. 最近の高压実験装置

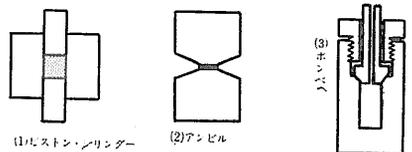
前号で述べたように ハーバード大学のブリッジマン教授は ほとんど独力で高压実験装置を開発し その高压発生にピストン・シリンダー方式とアンビル方式とを考案し使用して 地球内部物質の物性を実験室で再現した。これらのピストン・シリンダー方式とアンビル方式とはその後の静的(静水圧型)高压の発生の基礎となっている。

ここで前号の地球内部の構造の図(第1図)をもう一度思いだしてみよう。この図からわかるように静的高压の発生限界は液体圧縮では 約20kbar 固体圧縮によるものは約 150kbar もし高压発生部分の体積をきわめて小さくすれば 実に600kbar の圧力が実験室で再現できるようになった。さらに1950年代の後半にアメリカのカリフォルニア大学ロス・アラモス科学実験所ヤソ連などで開発された衝撃波によるパルス的な高压発生装置では 10Mbar にもおよぶきわめて高い圧力が発生でき 地球の中心の圧力は約 4 Mbar と推定されているので 十分に地球の核内物質の物性を知る可能性ができています。圧力の単位はバール(bar) 気圧(atm) kg/cm² および psi など多くの単位があり 最近共通用語として統一される気運があるが 現在ではまだばらばらに使われている。第1表に各種の圧力単位の換算を示す。

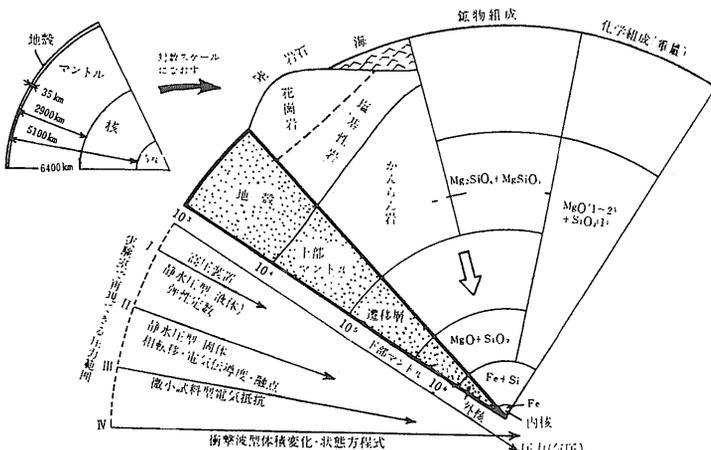
4.1. 静的 高压発生装置

実験室的に高压を得る場合 高压の限界は高压発生部分の構成材料の強度と 静的高压の場合それに適した圧力伝達媒体のあるなしに左右される。

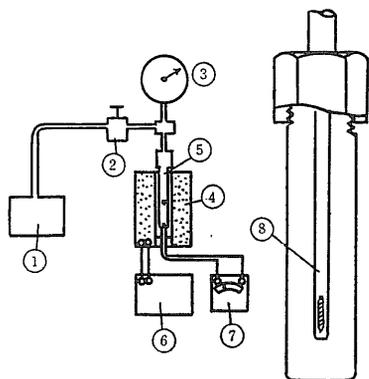
高压容器は第2図に示すようにシリンダー・ピストン方式 アンビル方式およびポンベ方式が基本方式となっており 最近の高压発生装置ではシリンダー・ピストン方式とアンビル方式がおもに用いられ いろいろ工夫改良して使われてい



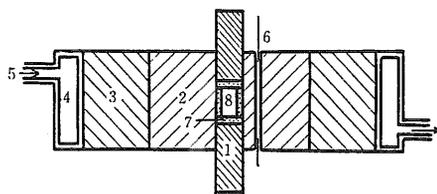
第2図 高压装置の基本方式



第1図 地球の内部構造(金森博雄 科学 vol 35 p239 1965から)



第3図
テスト・チューブ型ピストン式水熱合成装置
① 高压発生ポンプ
② ストップバルブ
③ 圧力ゲージ
④ 電気炉
⑤ ポンプ
⑥ 温度制御装置
⑦ 温度計
⑧ 試料カプセル
右の図は⑤の拡大図



第4図 複合ピストンシリンダー方式高压装置（内熱式）
〔コース；Coesの用いた装置〕
1. W. C 製ピストン 2. 高密度焼結アルミナ
3. Ketos製予圧リング 4. ウォータージャケット
5. 冷却水 6. 熱電対 7. 炭素発熱体 8. 試料

る。そしてステンレス鋼、ダイス鋼、高速度鋼、ステライト、焼結タングステン・カーバイド、焼結アルミナなどが使用目的に応じて用いられている。圧力発生方式には直接試料に圧力が加えられる場合と、試料に圧力媒体を介して圧力が加えられる場合とがあるが、高压発生には主として後者が用いられている。これには

- (1) 圧力媒体が流体（ガス・液体）の場合
- (2) 圧力媒体が固体の場合 とがある

(1)の場合には、熱水合成用の各種の装置が含まれるが、超高压下ではすべての物質が固体化し、静水圧条件を満足する圧力媒体がなくなるので、20kbar以上の高压を得ることはむずかしくなる。カーネギー研究所のヨーダー（Yoder）が1950年頃から「地表からモホ不連続面までのすべての物理的条件を実験室で再現する」ためにつくった各種の熱水合成の装置（a. 2 kbar, 1000℃まで；b. 5 kbar, 1000℃まで；c. 10kbar 1500℃まで）はこの液体圧縮による方式を使っている。

(2)の圧力媒体が固体の場合は、その原理はきわめて簡単で、圧力を加える部分と試料部分との面積比を変えることにより、大きな圧力を発生させることができ、しかも温度制御も簡単であるので、最近の高压発生装置の大部分がこの方式をとっている。

最近よく使われているこれらの高压装置を簡単に紹介してみよう。

(A) 圧力媒体が流体である高压装置

世界中で最もよく使われているのは第3図のテスト・チューブ型ピストン式水熱合成装置である。値段がやすくしかも取り扱いが簡単で、800℃、4 kbarまで温度圧力を上げることができる。戦後のCO₂やH₂Oを含む系の高温高压実験にはほとんどこの装置が使われている。試料は水またはその他の溶液とともに白金か金のカプセルに入れ、水圧をかけ電気炉で外熱する。

類似の装置で、カーネギー地球物理研究所のヨーダー

の使った装置がある。ヨーダーはこれを使って玄武岩やエクロジヤイトの熔融実験など多くの成果を上げた。ヨーダー型装置は、耐圧容器をテスト・チューブ型より大きくして直接白金電気炉でカプセルに入れた試料を加熱し、圧力媒体としてアルゴンガスを外から送って加圧する方式である。この装置では、1,500℃、10kbarの条件まで得られるが、テスト・チューブ型ほど普及していない。

(B) 圧力媒体が固体である高压装置

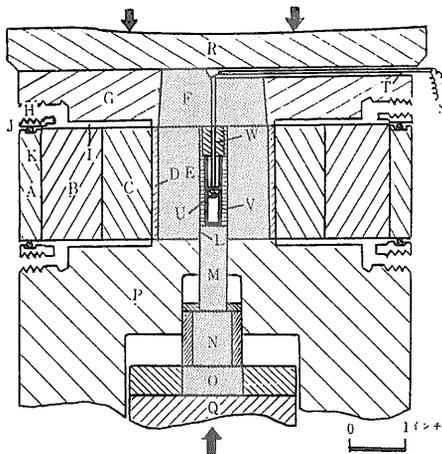
テスト・チューブ型やヨーダー型装置のような圧力媒体に流体を使う高压装置では、圧力の限界が10kbar程度であるので、さらに高压が必要な場合には、圧力媒体に固体を使う装置が使われている。第2図のピストン・シリンダー方式とアンビル方式がおもに使われ、多くはこれらの複合型である。この型の高压装置は圧力を加える部分と試料部分の面積比を変えることにより、簡単に高压を得ることができ、また温度制御も簡単であるので、多くの高压実験に使われている。そのおもなものは次のとおりである。

- ピストン・シリンダー型 (Piston-cylinder apparatus)
- シンプル・スクイザー型 (Simple-squeezer)
- ベルト型 (Belt apparatus)
- ガードル型 (Girdle apparatus)
- ドリッカマー型 (Drickamer apparatus)
- 四面体アンビル (Tetrahedral anvil)
- 正六面体アンビル (Cubic anvil)

などがよく知られている。

1) ピストン・シリンダー型

一般に用いられているのは、単ピストン・シリンダー型よりも複合ピストン・シリンダー型のものが多い。この型で有名な装置はカーネギー地球物理研究所のボイド・イングランド（Boyd-England）型装置やコース（Coes）型装置である。（第4、5図）いずれも2段階プレスで補強圧を加える方式で、コース型では1500℃、50kbar、ボイド・イングランド型では1,700℃、60kbarが得られる。その外、カリフォルニア大学のケネディ（Kennedy）型装置が知られている。圧力媒体に



第5図
カーネギー地球物理研究所のボイド・イングランド (Boyd-England) の高圧装置複合ピストンシリンダー方式(外熱式)
A: 軟鋼(安全用) B: 予圧用リング(E4340 Rc42) C: 予定リング(E4340 Rc55) D: シム(鋼 Rc55) E: 高圧シリンダ(焼結W.C. 6%バインダ入り) F: 端板(焼結W.C. 6%バインダ入り) G: 緊迫リング(端板用Rc42) H: 冷却水用コネクタ I: 冷却水ジャケット J: マイラ絶縁シート K: O-リング(冷却水ジャケットシール用) L: 霧製シーリングリング(Rc40~50) M: 高圧ピストン(焼結W.C. 6%バインダ入り) N: 高圧ピストン(焼結W.C. 6%バインダ入り) O: ピストン台座(焼結W.C. 6%バインダ入り) P: 橋架(NuDie-V Rc50) Q: 100 t 油圧プレスラム R: 800 t 油圧プレス S: 熱電対リード T: 熱電対用スロット U: 試料 V: 炭素発熱体およびタルク試料室 W: ラバストーンによる絶縁スリーブ付ステンレス給電端子

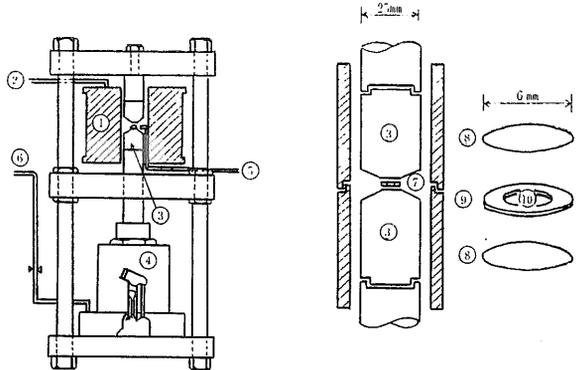
はおもにパイロフィライトが用いられているが タルクや窒化硼素の有用性が注目されている。

2) シンプル・スクイザ型

第6図のように 2個の上下のアンビル間に試料をはさみ上下からプレスする形式で 外熱式である。一般に 700℃ 50kbar 程度の条件まで可能である。ダシール(Dachille)やリングウッド(Ringwood)はこの型の装置を使いスピネル≦橄欖石の相転移の研究や ダイヤモンドの合成なども行なっている。

3) ベルト型 ガードル型 ドリッカマー型

これらはいずれもピストン・シリンダー方式とアンビル方式とも組合わせた複合型の代表で いろいろ工夫をこらしている。これらはすべて内熱式で 2,500℃ 100kbar の実験温度・圧



第6図
シンプル・スクイザ型高圧装置(外熱式)
①閉閉式電気炉 ②温度制御用熱電対 ③ピストン ④油圧プレス
⑤試料温度測定用熱電対 ⑥圧力ゲージおよび記録装置 ⑦試料およびガスケット ⑧試料保護用 Pt. Rh板 ⑨ガスケット ⑩試料

力範囲をもつものもある。(第7図 a, b, c)

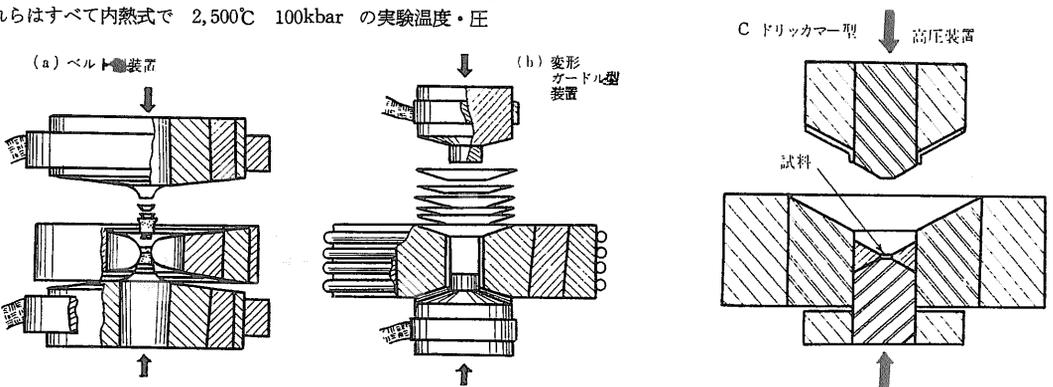
ベルト型はGE 研究所でダイヤモンドの合成に成功して名を上げた装置である。

ドリッカマー型装置は他の装置に比べて 比較的簡単に非常に高い圧力が得られる長所があるが 試料の加工精度に強く影響されるという欠点をもつ。ドリッカマーは低温(-196℃~120℃)で600kbar,の圧力を得 各種の物質の電気抵抗の測定を行なっている。

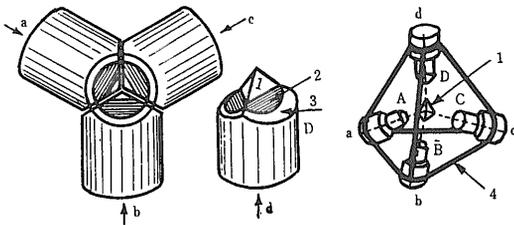
4) 四面体アンビル 正六面体アンビル

四面体アンビルあるいはテトラヘドラル・アンビルは 第8図のような正四面体の各面に移動しうる4つの尖端を正三角形で切り 四面体の重心で接するようにしたもので 二次元的なアンビルにくらべて圧力空間を増すことができ 現在では超高压装置大型化の主流をなしている。この装置では 3,000℃ 100kbar もの実験条件を満たすものもある。東大物性研の秋本らはこの装置を駆使してスピネル≧橄欖石の転位などの成果を挙げている。六面体アンビルは四面体の代りに 正六面体の各面に垂直に 3軸方向に6コのアンビルを移動させるもので 世界最大の約9.5 l もの圧力空間をもつユニオン・カーバイド社などの装置はこの型のものである。このほか アンビルの数をさらに多くした型もみられる。

いわゆる静的圧力を得るための高压実験装置を簡単に



第7図



第8図 四面体アンビルの概略図
 A. B. C. D; アンビル a. b. c. d; ラム
 1. パイロフィライト 2. 焼結タングステンカーバイド
 3. 予圧リング 4. タイロッド

紹介したが この型の装置では 地球の中心部の約5,000°C 3,500kbar にはとうてい到達できない。しかし地殻とマントルとの関係あるいは 上部マントルの問題をとり扱うには かつこうの装置である。わが国でも東大物性研をはじめ 各国立大学 会社研究所などいろいろな型の高圧実験装置が設置され これからの成果が期待されている。

次にさらに高圧をうるための衝撃波 (shock wave) による実験を紹介してみよう。

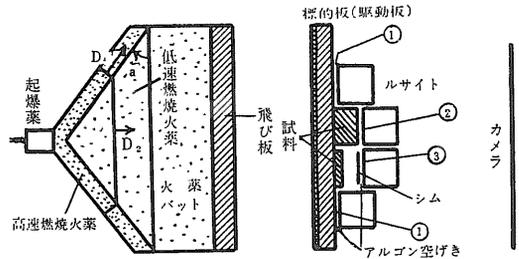
4.2 衝撃波による高圧実験

1955年頃から アメリカのロス・アラモス (Los Alamos) 科学実験所 (カリフォルニア大学) スタンフォード (Stanford) 研究所およびソ連のアルチュラー (Al'tshuler) らによって衝撃波による高圧実験がはじめられた。今のところ 衝撃波高圧実験のデータが静的の高圧実験の結果と本質的に矛盾するような事実は見付かっていないが 10^{-8} 秒程度のきわめて短時間で本当に熱力学平衡に達しているかどうか また衝撃波パルスが物質中を通過するときいろいろな作用が起こるのではあるまいかなど 将来の問題として残されている。いずれにせよ衝撃波高圧実験では10Mbar もの超々高圧が瞬間的にもせよ得られるので 地球内部の物質とくに核内物質の物性を知る上に大いに役立つようになりそうである。

(1) 衝撃波の実験方法

衝撃波高圧実験で物質の状態を決めるには 衝撃波速度と物質の自由表面速度とを測定すればよい。実際の実験では これらの諸量は単純で容易に解析できる方法を工夫して行なわれている。

実験法としては 火薬を用いない衝撃銃により 一端が平らな弾丸を標的板にぶつけて衝撃波を発生させる方法と 火薬を用いるか 板の衝撃を利用して平面衝撃波を発生させる方法とがある。衝撃銃を用いる方法は100 kbar 以下の静的の高圧実験と直接比べられる点で重要であり よい精度の実験を行なうことができるが より高

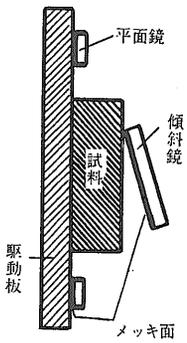


第9図 飛び板法とアルゴン空隙閃光法を組み合わせた装置 (庄野安彦 科学 vol 37 p329 1967から)

圧を発生させるにはとてつもない大掛かりな装置が必要であるので 一般には 平面衝撃波を発生させる方法が用いられている。

第9図 は平面衝撃波発生のための飛び板法と光学的測定法の一つであるアルゴン空隙閃光法とを組み合わせた方法である。図で示したように2種類の燃焼速度の異なる火薬を設置し $D_1 \sin \alpha = D_2$ (D_1, D_2 は火薬の燃焼速度) のように角度 α を選んで 点火すれば燃焼面は歩調を揃えて進行するために かなりの広がりをもった平面波を得ることができる。これに接して火薬パットをおけば試料に平面衝撃波を伝えることができる。試料に直接衝撃波を伝える場合は 最高1 Mbar どりであるがもっと高い圧力がほしい場合は第9図のように飛び板を加速して空間に飛ばし 標的板にぶつけて 飛び板の運動量を瞬間的に標的板に移して高圧を発生させる方法を用いる。飛び板の厚さを薄くし 火薬量を多くすればより高圧が得られ 最高10Mbar もの圧力まで出すことができる。衝撃波速度なり物質の自由表面速度の測定には アルゴン空隙閃光法と反射光法とが用いられている。衝撃波は 10^{-8} 秒程度のきわめて短かい時間で物体を通りぬけるので 時間は0.01 μ 秒 空間は10~100 ミクロンの精度が要求される。第9図のアルゴン空隙閃光法では 試料と透明なルサイトの狭い空間にアルゴンガスを満たしておき 衝撃波が到着して空隙が狭められアルゴンガスが圧縮されて高温となり 瞬間的に発光することを利用している。図の空隙①と②の間を衝撃波が通過する時間と試料の厚さから衝撃波速度が決定され 物質の自由表面速度は 試料が空中を飛んで薄いシムにぶつかり シムとルサイトの空隙③が閉じるまでの時間から求められる。

第10図 は反射光法で 原理は物質によってはその研磨面に衝撃波が到着すると急激に反射能が落ちることを利用している。透明なガラス板の後面を銀メッキして駆動板 (標的板) にはりつけ 試料板上には同様な銀鏡を α 度傾けて固定しておき 試料表面を強い光源で照らし



第10図 反射光法の装置
(庄野安彦 科学 vol 37 p.329 1967から)

て反射光を細いスリットを通して高速 streak カメラに導いておく、銀鏡面に衝撃波が到着した瞬間に反射光が消失する。衝撃波速度は 駆動板上の鏡が反射しなくなった時から試料上の傾斜鏡の下端が反射しなくなるまでの時間と試料の厚さから 自由表面速度は試料が空間を移動する見掛けの速度から得られる。反射光法は応用範囲も広く解析も容易であるので 衝撃波の研究には都合がよい。

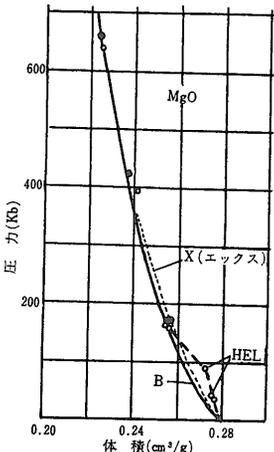
(2) 衝撃波による実験結果

衝撃波実験の特長として

- (1) 数 μ 秒ほどの短い時間で高い応力が固体に加えられるために 固体でも流体のような挙動を示す
- (2) 静的高圧と異なり純粹に一方向性の圧縮である
- (3) 10Mbar にもおよぶ超高压の発生が可能であり しかも高い精度でその状態を測定できる。

また 衝撃波はわずか数 μ 秒の間に試料物質内を走り去るにもかかわらず いろいろな物質について体積の不連続変化を伴う相転移をひきおこすことが知られている。

地球のマントル物質と考えられている橄欖石や輝石スピネル マグネタイトなどは 1 Mbar 程度の衝撃波実験では 数百 kbar 以上で相転移を示すことが知られており この範囲で相転移を起こさない鉱物は MgO Al_2O_3 ぐらいである(第11図)。 SiO_2 がルチル型 SiO_2 (スティショバイト Stishovite) に変わることも 衝撃波実験で高压を経験した試料をとり出すことに成功して明らかになった。有名なアリゾナ隕石孔付近の砂岩の中にスティショバイトが発見されているが これは隕石落下のさいの衝撃波により生成したものと考えられており



第11図 MgO の圧力・体積曲線
B:ブリッジマンによる圧縮曲線
点線X:ドリッカマーによる高压下でのX線解析のデータ
実線:P₁-V₁曲線(Hugoniot)を20°C等温圧縮に直したものの破線:Hugoniot (HEL) 弾性限界での小さな圧縮率を示す

この図から MgO は圧力増加に伴う相転移をしないことがわかる (庄野安彦 科学 vol 37, p. 331, 1967より)

まさに天然の衝撃波実験である。地球の外核 内核の物性については珪素鉄合金の衝撃波実験によりさらに明らかになるだろう。

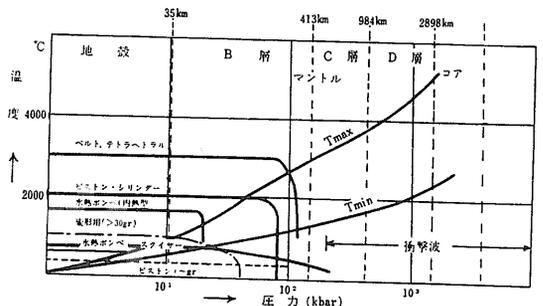
いろいろな高压実験でえられる温度 圧力の守備範囲を第12図に示す。これを見て明らかのように 上部マントルでの温度・圧力はなんとか実験的に再現できるが それより深くなると 衝撃波実験にたよる外はないのが現状である。しかし 衝撃波実験を除いた静的な高压装置で マントルでの相転移や熔融実験も可能でありマグマの発生についても 多くの議論がこれらの実験データにもとづいて戦わされるようになってきた。静的な高压実験でえられた結果のうち トピックとなる二三を紹介してみよう。

5. 高压実験による二 三の例

(1) 橄欖石-スピネル転移

物質に圧力が加えられると その結晶構造は変化する機会が多い。地球内部の物質についても同様である。その変化には (1)より緊密な構造へと変るもの (2)配位数が変るもの (3)金属状態へ変るもの が挙げられる。(1)は10 kbar 程度 (2)は100 kbar 程度で起こる可能性があるのも マントル内の物質の物性変化の大きな因子として考えられる。マントル物質は地震波速度の解析から 橄欖岩に近い組成をもつ岩石からなると考えられている。前号でも述べたように このマントル物質の主成分である橄欖石と輝石とが より緊密な構造 すなわちスピネル型に変化する転移層が 400~1,000 km の遷移層であろうとバーチらは示唆していた。この橄欖石の相転移は いろいろな高压装置を使って実験を行ない問題を投げかけている。

橄欖岩の主鉱物組成は 橄欖石 (Mg_2SiO_4 Fe_2SiO_4) であり 斜方晶系の橄欖石型構造をもっている。スピネル型構造はより緊密な構造で より低温 より高压ならば橄欖石型構造は スピネル型構造に転移することが期待される。ダシールとロイ (Dachille, Roy) は1960年に Si^{4+} と Ge^{4+} の化学的性質の類似性と Mg_2GeO_4



第12図 各種の高压装置の温度・圧力の実験範囲

第 2 表 橄欖岩と玄武岩の化学組成

(1) マントル上部を作る橄欖岩の化学組成

	1	2	3	4	5
SiO ₂	43.97	44.35	43.29	44.59	48.05
Al ₂ O ₃	2.89	2.97	2.36	2.98	2.80
Fe ₂ O ₃	1.04	0.67	1.23	1.68	1.16
FeO	6.89	7.59	7.20	6.83	7.13
MgO	41.11	40.80	40.91	41.10	40.98
CaO	2.35	2.55	2.84	2.22	2.49
Na ₂ O	0.07	0.20	0.33	0.22	0.21
K ₂ O	—	0.01	0.05	0.05	0.03
H ₂ O ⁺	0.35	0.06	0.93	0.09	0.36
H ₂ O ⁻	nil	0.20	0.03	0.00	0.08
Ti ₂	0.17	0.14	0.20	0.06	0.14
P ₂ O ₅	n. d.	0.02	0.03	0.01	0.02
MnO	0.13	0.13	0.14	0.17	0.14
Cr ₂ O ₃	0.50	0.41	0.27	0.26	0.36
合計	99.97	100.24	99.85	100.26	99.95

(2) 本源玄武岩マグマの化学組成

	1	2	3	4	5
SiO ₂	50.89	46.48	49.78	50.19	48.11
Al ₂ O ₃	13.22	13.86	15.69	17.38	15.55
Fe ₂ O ₃	2.03	2.59	2.73	2.84	2.99
FeO	9.12	9.52	9.20	7.19	7.19
MgO	8.02	9.74	7.79	7.39	9.31
CaO	10.56	10.38	11.93	10.50	10.43
Na ₂ O	2.17	2.82	1.21	2.75	2.85
K ₂ O	0.43	0.67	0.29	0.40	1.13
H ₂ O ⁺	0.27	0.59	—	—	—
H ₂ O ⁻	0.11	0.24	—	—	—
TiO ₂	2.79	2.70	0.68	0.75	1.72
P ₂ O ₅	0.27	0.35	0.07	0.14	0.56
MnO	0.14	0.12	0.35	0.25	0.16
SrO	n. d.	n. d.	0.29	n. d.	n. d.
産計	100.02	100.06	100.01	99.98	100.00

1. 大西洋中央部セントパウル岩 (St. Paul's Rock) の橄欖岩 (C.E. Tilley による)。2~4 は玄武岩中火の橄欖岩捕獲岩片。2. カリフォルニア州ルドロウ (Ludlow) 産 (Hess による)。3. ホノルル市ソールトレーク (Salt Lake) 火口産。4. 秋田県一ノ目火口産。3~4 は原村寛分析。5. は1~4 の平均値。

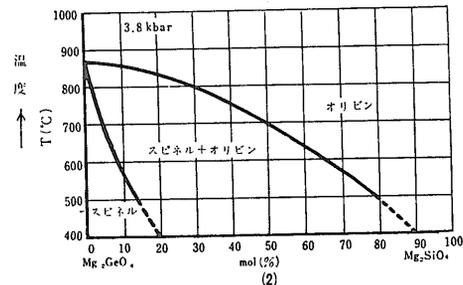
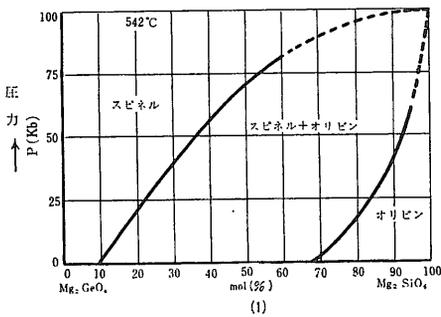
1. ハワイのソレイアイト
2. ハワイのアルカリ玄武岩
3. 伊豆地方のソレイアイト
4. 中部日本の高アルミ玄武岩
5. 日本および朝鮮地域のアルカリ玄武岩

(久野久・地球の精成 坪井忠二編 岩波書店刊 1961 VIII マグマの発生より)

が810°Cを境にして 高温で橄欖石型 低温でスピネル型をとることに注目し Mg₂GeO₄-Mg₂SiO₄ 系の固体の転移をシンプル・スクイザー型高压装置を使って検討しMg₂SiO₄ の転移を外挿して推定しようと試みた。

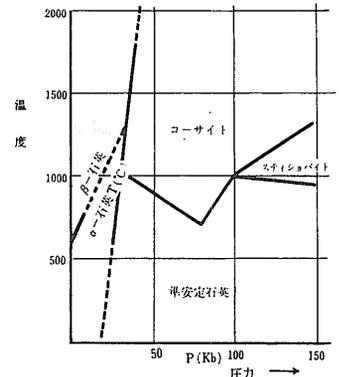
Mg₂GeO₄ のみのスピネル構造への転移は 1 bar で810°Cであるが 圧力が高くなるにつれて上昇し その勾配は25°C/kbar となる。Mg₂GeO₄にMg₂SiO₄がいろいろな割合いで混り合った時の効果を いろいろな温度での転移圧とMg₂GeO₄-Mg₂SiO₄ 組成との関係およびい

ろいろな圧力での転移温度とMg₂GeO₄-Mg₂SiO₄ 組成との関係を実験的に確かめ 例として542°Cでの圧力-組成図と3.8kbar での温度-組成図を 第13図-(1)(2) にそれぞれ示した。この図(1)で実線の部分を点線のように外挿してみると 542°Cでは Mg₂SiO₄ の転移圧は100±15 kbar となる。同様の実験を950°C 65kbarまでの間で行なった結果 Mg₂SiO₄ のスピネル型への転移点は 542°C 100 kbar をとおり 13~25°C/kbar の勾配をもつと結論した。



第13図
Mg₂GeO₄-Mg₂SiO₄ 系の状態図
(1)温度一定(542°C)における圧力・組成状態図
(2)圧力一定(3.8kbar)における温度・組成状態図 (Dachille, F. & R. Roy, Amer. J. Sci., vol. 258 p. 225-246, 1960より)

第14図
SiO₂ の温度圧力状態図
密度: 石英^{1.0}<コーサイト^{1.14}<ステイショバイト^{1.80}(石英を1.0とした場合)
配位数: 石英 コーサイト: 4 ステイショバイト: 6



リングウッドらは1962年に Ni₂GeO₄-Mg₂SiO₄ 系について やはりシンプル・スクイザー型高压装置を用い Mg₂SiO₄ の転移点は600°Cで130±20 kbar を通るという結論を出している。

鉄橄欖石 (Fe₂SiO₄) のスピネル型への転移は 二三の研究者によりスピネル型結晶を合成され確かめられ

ている。秋本 藤沢 桂は1965年 四面体アンビルを用いて合成し 1000°Cで57 kbar をとおることを確かめた。また カーネギー地球物理研究所のボイドとイングランドはピストン・シリンダー型の装置で高温での Fe_2SiO_4 のスピネル型の合成を行ない 1500°C 60 kbar で短時間でスピネル型 Fe_2SiO_4 を得ることを確かめた。

直接 Mg_2SiO_4 のスピネル型結晶の合成実験は 最近リングウッドらによって行なわれており その転移点は 900°C 170 kbar であろうと推定されている。

このように橄欖石のスピネル型構造への転移の実験はほぼ一段落したわけであるが マントル物質の橄欖石とともに重要な構成鉱物である輝石の相転移の実験はあまり進んでおらず今後の問題となっている。

前号でも述べたようにリングウッドは遷移層における Mg-Si-O 系の相転移を重要視しているが SiO_2 の相転移が確認され(第14図) Mg_2SiO_4 の相転移もほぼ見通しがついた現在 $MgSiO_3$ (輝石)の問題が明らかになれば マントル内で地震波速度が急増するいわゆる遷移層(400~1,000km)の成因も おのづと解決されることにならう。

(2) マントル上部での 溶融 (玄武岩マグマの発生)

マントル上部を構成する物質が橄欖岩であることは既に述べたが 玄武岩マグマはこの橄欖岩の溶融によってできたと考えられている。第2表に示すように 橄欖岩は玄武岩にくらべて MgO がきわめて高いが 他の成分は低いことが分る。もし玄武岩マグマが橄欖岩の溶融によって発生したものとすれば この溶融は完全溶融ではなくて 部分溶融であろう。橄欖岩のおもな鉱物組成は橄欖石 斜方輝石 透輝石でほかにスピネル ざくろ石を伴うことが知られている。それで橄欖岩の組成は Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$ および $CaMgSi_2O_6$ の三成分でほぼ代表できると考えてよい。橄欖岩の部分溶融によって玄武岩マグマが発生するとすれば それを実験室で再現し解析するためには これら三成分系的高温高压

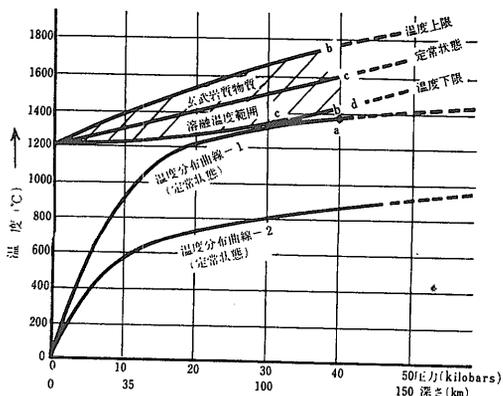
下での相平衡の知識が必要となり また逆に天然の玄武岩を高温高压下で溶融することにより起こる現象の観察も必要である。

これらの高温高压実験は 主としてカーネギー地球物理研究所のヨーダー (Yoder) ティーリ (Tilley) シャイラー (Schairer) デビス (Davis) 久城 (現東大) 八木 (現北大) などによって精力的に行なわれている。

1950年代には橄欖岩の部分溶融による玄武岩マグマの発生機構について いろいろな推論が下されている。たとえば アッフエン (Uffen) は地震の発生とマグマの生成とが同一機構によるものであるとの立場をとって地震の震源面での温度の上昇と 圧縮または張力によってマグマが発生するのだと説明している。第15図のある深さ(a)で なんらかの原因で温度が上昇して玄武岩溶融曲線にぶつかれば(b) この深さで局部的かつ一時的にマグマが発生する。(a)の深さで温度がそのままでも圧力が減少して(c)の圧力になればやはりマグマが発生する。ヨーダーはこのような考えで 定量的にマグマの発生を論じている。

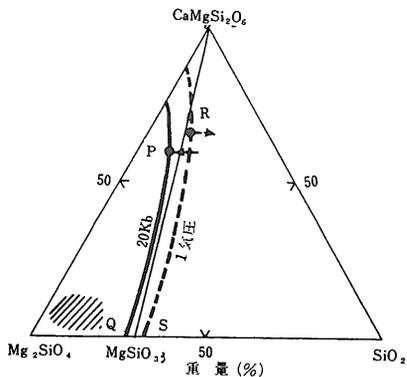
最近の高温高压実験では 多成分系における 等圧不変点 (isobaric invariant point) を決定する実験によって橄欖岩の部分溶融による玄武岩マグマの発生機構を論じようとしている。すなわち 岩石の溶融が起こる場合最初に生ずる液 すなわち少量の部分溶融によって生ずる液は その岩石を含む系の等圧不変点あるいはそれに近い組成をもつ。この等圧不変点かそれに近い組成の岩石は溶融温度範囲が小さいので 少量の部分溶融によって生じたマグマが固結してできた岩石はその溶融の温度が小さくなる。

このように等圧不変点に近い組成のマグマは部分溶融によってできることが理論的に推論されるが しかし 分別結晶作用でも同様なマグマが生ずるので問題は複雑である。



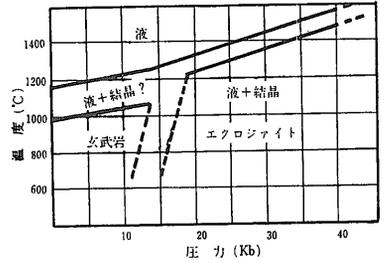
← 第14図 定常状態で地球の温度分布と玄武岩の溶融曲線 a-c: 定常状態 (久野久 地球の構成 坪井忠二編 岩波書店刊 1961 §4 マグマの発生より)

→ 第16図 1気圧および20kbarにおける透輝石苦土橄欖石-石英系の相平衡図の一部 斜線はおもな橄欖岩組成 (久城育夫 科学 vol36 p. 304-309, 1966より)



第3表 各種岩石のU, Th およびK含量と発熱量

	U(ppm)	Th(ppm)	K%	Th/U	K/U	発熱量 (cal/gr, year)	
花崗岩	4.75	18.5	3.79	3.9	8000	8.13×10^{-6}	Tilton, Reed(1963)
玄武岩	0.6	2.7	0.84	4.5	14000	1.20×10^{-6}	Mc Donald(1964)
橄欖岩	0.016	0.060	0.0012	3.7	750	0.91×10^{-8}	Loverings(1963)
ダナイト	0.0041	0.012	0.0010	2.8	10000	0.19×10^{-8}	
コンドライト	0.011	0.041	0.08	3.7	72700	3.78×10^{-8}	McDonald(1959)



第17図 玄武岩とエクロジヤイトの溶融点の圧力による変化と両者の安定領域 (Yoder, H. S. & C. E. Tilley Jour. Petrology, vol.3 p. 498, 1962より)

1) 高温高圧下での相平衡(とくにマントル物質)

このような考えのもとに久城らは橄欖岩を代表する Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$, $CaMgSi_2O_6$ の系の高圧下の相平衡を知るために 常圧から 20 kbar (約 60 km の深さ) の圧力での 3 成分系の平衡図をつくった(第16図)。図において 実線は 20 kbar における苦土橄欖石と輝石の液相面の境 破線は 1 気圧でのこれらの境である。境界線のそれぞれ左側では苦土橄欖石が液相から最初に晶出する。もしマントル上部の橄欖岩が約 20kbar (約60km) で部分熔融して玄武岩マグマを生ずるとすれば 玄武岩マグマの化学組成は等圧不変点 P あるいは P に近い P-Q 線上にあるはずで そのようなマグマが固結した玄武岩を逆に熱すると P の温度で溶けはじめて液となるかまたは P の温度で溶けはじめて小さな温度範囲で完全に液となるかすると考えられる。

最近 第16図の 3 成分系にパイロープ ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ ざくろ石の 1 種) を加えた 4 成分系の熔融実験がカーネギー地球物理研究所で行なわれ この 4 成分系の等圧不変点または液相面の低温度域は 40 kbar (約 120 km の深さ) で玄武岩の組成に近いことが推定されている。これが正しいとすると ざくろ石橄欖岩の約 120 km の深さでの部分熔融によって 玄武岩マグマが生成するわけである。

2) 玄武岩の熔融実験

高温高圧下での橄欖岩を代表する多成分の相平衡の実験により 上述のように玄武岩マグマの発生機構がある程度推定されるが 天然の玄武岩の高温高圧下での熔融実験により熔融温度・圧力範囲を決めることも重要な方法である。おもにカーネギー研究所のヨルダーとティリー (1962年) によりこの実験が行なわれた。一例として高圧下での玄武岩の無水熔融実験の結果を第17図に示す。エクロジヤイトは玄武岩の高圧相で 10~15 kbar で玄武岩はエクロジヤイトに変わる。この図で示されるように圧力が 1 bar から約 15 kbar までの熔融温度範囲が約 200°C あるのに対して 20 kbar 以上では温度範囲が約 60°C となり非常に狭くなる。

このことは 20 kbar 以上 (60 km 以深) では 玄武岩マグマはマントル物質の部分熔融によって生じたかあ

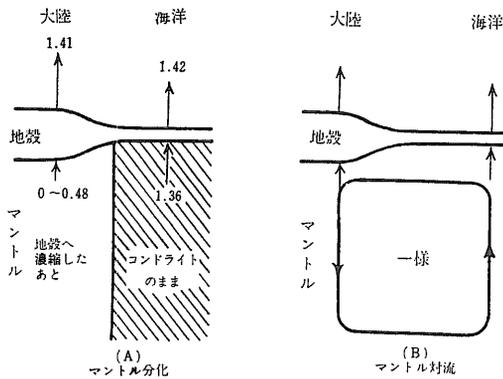
るいは別のマグマの分別晶出作用によって生じたと推定された。

このように高温高圧実験を駆使して 玄武岩マグマの発生機構などが推定されている。また玄武岩マグマの成因や花崗岩の成因も同様に調べられているが ここでは省略する。

6. 地殻とマントル

地殻とマントルとの関係を調べてみると マントル上部で モホ不連続面を境として約 5 km の厚さの玄武岩層がとりまき 大陸地域では平均 30 km の花崗岩層がその上に乗ったような形をしている。地球の表面では大陸地域で海面約 800 m 突き出しており 海の平均の深さは 3,800 m であるので 大陸地域の地殻は上部マントル内に深く沈んだ状態にある。これは海に浮ぶ氷山によくたとえられ マントルに地殻がわずかに頭を出して浮んでいるといわれる。このような状態をアイソスタシー (地殻均衡) と呼んでいる。地殻はどのように生成成長したのか? この問題は古くから議論が戦わされてきている。この問題を考えるための予備知識として 地殻の熱流量の話をする必要がある。

地球の内部から表面へわずかつつ逃げだす熱量 すなわち熱流量 (heat flow) の測定は 現在地球物理学者の手によって 大陸地域ばかりでなく海洋地域でも盛んに行なわれている。この熱流量の原因は地殻とマントル物質に含まれるウラン トリウム カリウムの放射性核種の壊変による発熱のためと考えられている。第3表は地殻とマントル物質を構成している岩石中のこれら放射性元素の存在量と発熱量を示している。この表から大陸地殻の大部分を構成している花崗岩中にこれらの元素が著しく濃縮しているので 海洋地域に比べて大陸地域では熱流量はるかに高いのではないかと想像される。今 熱流量が全部地殻内の熱源からくるものと仮



第18図 熱流量の熱源についての解釈
(島津康男 地球内部物理学 裳華房刊 p. 206, 1966)

定しているいろいろなモデルをつくり計算してみると 大陸地域では実測される熱流量 (1 cm² あたり 1 秒間に 100 万分の 1.5 カロリー; $Q_s = 1.50 \mu\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) の 60~100 % が地殻だけの熱源でまかなわれるが 海洋地域では大陸地域の $1/30$ ならずという結果がでる。ところが海洋地域での熱流量が数多く測定されるにつれて 海洋地域の熱流量も大陸地域のそれとちっとも変らないほぼ $1.50 \mu\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の値を示すことがわかった。それで熱源として地殻ばかりでなく マントルも考えなければならぬ。

この事実を説明するのに マントル内の熱対流にもとづく考え方と マントル分化を基調とした考え方とでうまく説明できる。第18図はその概略を示している。

マントル分化説では マントルの原物質をコンドライトと考え それに含まれるウラン トリウム カリウム含量から計算すると 3,100 km の厚さの均質なコンドライト層があれば 海洋地域でもほぼ $1.5 \mu\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の熱流量を満足することができる。マントル対流説にもとづいたモデルでは マントル内部の熱源は一様であるが マントル内に図のような熱対流があり 上昇流の地域 (海洋) が高熱流にあたっていると説明している。

このマントル分化説の説明を検討してみると 地殻内の熱源も地表下 3,100 km の深さの熱源も同じように寄与すると仮定している。この仮定が正しければ マントル内の熱量が大きすぎる矛盾に気付く。そこでマントル分化説を採る人たちは 地球生成時 (45億年前) に均質なコンドライト組成であったマントル全体が 何らかのできごとで上下に分離し その時に熱源の大部分は上半部に濃縮した いわゆるマントルの分化が起こったと考えている。

マントル分化説を唱えている人たちの色分けをみると 地質学者 地球化学者が多く マントル対流説は多くの地球物理学者によって支持されているようである。

いずれにせよ 地殻がマントルからの物質で成長して行ったことは 玄武岩マグマが上部マントル内で発生し また大陸地殻の直下の上部マントルでは ダナイトのような地殻に放射性元素をほとんど全部吸いとられた岩石があるらしいことなどから明らかである。

最後に増田彰正・松井義人の元素の存在度からのアプローチをトピックとして紹介してみた。

7. 元素や同位体の存在量からのアプローチ

マントルがどのようにして地殻を作ったか またマントル物質は深くなるにつれて どのように物性や組成を変化させたか という問題はほとんど地震波速度の解析という地球物理学的データと 高温高圧実験による地下深部の物理条件の再現によって論ぜられてきた。

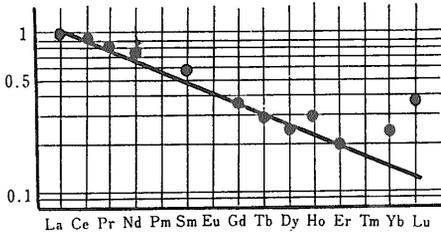
このような方法の外に 地殻物質やマントルの原物質であろうと考えられるコンドライト中のいろいろな微量元素あるいは同位体の分布から マントルや地殻がどのようにしてできたかを明らかにしようとする地球化学的研究がこの10年来進んできた。

パターンソン (Patterson) や立本などの鉛の同位体組成および Sr の同位体組成からの研究や 増田と松井によるランタニド (ランタン系列元素) の分布からの研究がそのおもなものである。いずれも 地殻はマントルから分離してできたものであるという考えが基礎になっている。U Th Pb の問題と Sr 同位体組成からの議論は この「地球化学の話」の⑤~⑧の 同位体地球化学の項で倉沢一により詳しく解説されることになっているので 増田と松井によるランタニドの分配からの地殻・マントルの生成についての議論を新しい話題として紹介してみよう。

増田・松井の説 (ランタニド元素の分配から)

増田らの説は地表に現われる岩石の成因は 地球の起源と密接な関係があり また地球の内部構造の発生にしてもほぼ同様であるという考えが基礎になっている。

ランタニド (ランタン系列元素 原子番号57の La から原子番号71の Lu までの15種の元素が含まれるが 原子番号61の Pm だけは地球の年令に匹敵するほど長い半減期の核種をもたないので 天然に安定に存在するのは14種である) をなぜこのような議論の対象元素として選んだのだろうか? これはランタニドが 4 f 電子軌道の充填だけのちがいであるために 化学的性質はきわめてよく似ており しかも比較するのに十分な数(14元素)の元素を含んでいるからである。これほどよく似たランタニドの天然における元素の存在度の相互変化はたぶん単純であり もし元素の存在度の変化について十分定



A. コンドライト中のランタニド元素と頁岩中のランタニド元素との間の相対濃縮度

第19図
縦軸：頁岩および玄武岩のランタニド元素の存在比
コンドライト中のランタニド元素の存在比
横軸：ランタニド元素の原子番号の順番
(増田彰正 科学 vol. 36 p. 310-316, 1966より)

量的な規則性が見出される可能性があるとするれば それはまずランタニド同士の間で見出されるのではないかと そのような規則性が見つければ 他の元素にも適用されるのではないかと考えて ランタニドを対象元素に選んでいる。このようにランタニドは4f 電子の充填状態を除いては全く同様の電子構造をもち イオン半径の逆数は原子番号に比例している。しかも一定の相を作らないので 固相(結晶)と液相とにどのように分配されるかといった単純な議論ができる利点がある。

理論的考察

これらランタニドの分配についての考察の基礎として次のような仮定を設けている。すなわち

- (1) 地球の珪酸塩原物質はコンドライト質の化学組成をもっていた
- (2) 地球全体が完全に溶けていた時期があった (鉛の同位体組成の研究からは45億年前)

完全に溶けていた地球は時間の経過とともに次第に温度が下り 結晶を晶出し 結晶は中心部へと沈降していく。こうして時間とともに 内部の固体部分は次第に大きくなり 外側の液体部分は減っていく。このような固化の過程である段階の液体の量をW この中に含まれる微量元素Aの量をAとし またこの液体から生成したばかりの結晶の量をΔW その中の微量元素Aの量をΔA とする。そして液体はその時に共存した固体の表面部分とのみ平衡にあったと仮定する。たがい平衡状態にあった液相と固相との間の元素Aの分配係数k_Aは

$$\frac{\Delta A/\Delta W}{A/W} = k_A \quad k_A \text{ が固化の全過程を通じて一定とすれば}$$

$$\log(A/A^\circ) = k_A \log(W/W^\circ)$$

W[°]: 結晶の晶出が始まる前に存在していた原液体の総量

A[°]: その中に含まれていた微量元素Aの総量

$$A/A^\circ = f_A \quad W/W^\circ = f_W \text{ とすれば}$$

$$\log f_A = k_A \log f_W$$

AをLa, B, C, D, …をCe, Pr, Nd, …と対応させると

$$\log f_A = k_A \log f_W$$

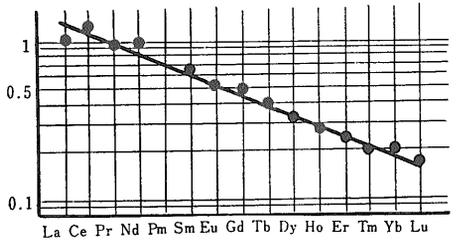
$$\log f_B = k_B \log f_W$$

$$\log f_C = k_C \log f_W$$

$$\log f_D = k_D \log f_W$$

<log f_A, log f_B, ……はある固化の段階で 存在していた液体の量が初めの液体の量にくらべてどれくらい比率にあったかを示す値の対数である

今 試料中の La Ce, Pr Nd, ……の濃度を C_A, C_B, C_C, C_D, ……コンドライト中の La, Ce, Pr, Na, ……の濃度を C[°]_A,



B. コンドライト中のランタニド元素とハワイキラウエア イキー22 玄武岩中のそれらとの間の相対濃縮度

C[°]_B, C[°]_C, C[°]_D, ……とすれば

$$C_A/C^\circ_A = (A/W)/(A^\circ/W^\circ) = (A/A^\circ)/(W/W^\circ) = f_A/f_W$$

$$C_B/C^\circ_B = (B/W)/(B^\circ/W^\circ) = f_B/f_W$$

$$C_C/C^\circ_C = (C/W)/(C^\circ/W^\circ) = f_C/f_W$$

$$C_D/C^\circ_D = (D/W)/(D^\circ/W^\circ) = f_D/f_W$$

………

増田らは log f_A, log f_B, log f_C ……が直線的に変化することをランタニドの相対的濃縮度のログ・リニアリティ (log-linearity) と呼んでいる。第19. A B図はコンドライト中のランタニドと頁岩中のランタニド およびハワイのキラウエア・イキー22玄武岩中のランタニドとの間の相対的濃縮度を示すので 左上がりの log-linearityを示していることがわかる。液体と固体(結晶)の全体を合計した総量は 固化が始まる前の原液体中の量に等しいから 固体の側のランタニドの相対濃縮度パターンは左上りの log-linearity を示さず これを相補するような上方に凸になるような曲線をもつことが予想される。

また分配係数 k_A, k_B, k_C, ……は上述の諸式から求められる

$$\log C_A = \log C^\circ_A - (1 - k_A) \log f_W \dots (A)$$

$$\log C_A = \log C^\circ_A - (1 - 1/k_A) (1/d) \log S$$

$$d = 0.296 \quad S : \log (f_B/f_A) = \log (f_B/f_C) = \dots = \log S = -\log f_A$$

すなわち Sは原子番号の隣り合ったランタニド間の相対的濃縮度の比に相当し 第19図の直線の勾配から求められる 上式から求められた分配係数を第4表に示す

分配係数が求められたので(A)式から f_wが算出される。

f_wは物質が生成した段階は固化が次第に進んできたどの段階であったかを示すので 非常に重要な値である。

第19-A図の頁岩のf_w値は1/41で 大陸におけるマントルと地殻の量比とよく一致している。それゆえこの頁岩中のランタニドの濃度が大陸地域の平均を代表していると考えられる。

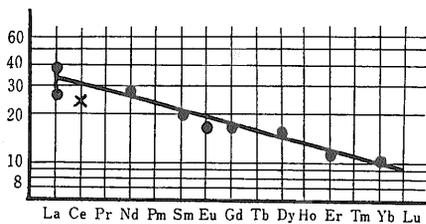
これらの理論的考察から 次の推論が可能となる。

地球はかつて完全に溶けたことがあり 冷却とともに晶出した結晶は内部に固定され 残った液体は外部にとどまった。マントルは このようにして生成した結晶の集合体であり 地殻は最後まで残った液体がそのまま凍結されたものである。

第4表 ランタニド元素の分配係数

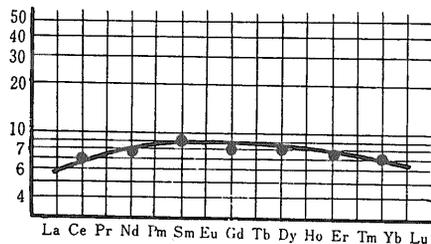
La	0.119	Sm	0.30	Ho	0.48
Ce	0.155	Eu	1.33	Er	0.51
Pr	0.190	Gd	0.37	Tm	0.55
Nd	0.23	Tb	0.40	Yb	0.59
Pm	0.26	Dy	0.44	Lu	0.62

(増田彰正 科学 vol. 36 p. 310-316 1966より)



(A)
コンドライトに対する高アルミナ玄武岩（富士山溶岩）
中のランタニド元素の濃度比

(増田彰正 科学 vol. 36 p. 310-316 1966より)



(B)
コンドライトに対するソレイアイト玄武岩（丹那盆地産）
中のランタニド元素の濃度比

第 20 図

地球の原物質と考えられるコンドライト組成をもつ物質が溶融して結晶を晶出分離することによって 溶融体の漸進的の固化が進行するが 固化の程度かどうかと液体中のランタニドの原物質（コンドライト）に対する相対濃度は log-linearity という特性をもち 固体中のランタニドの相対濃度のパターンは上方に凸の曲線となる。このランタニドの相対濃度のパターンの検討から液体型 固体型 混成型の区別がつくと考えられる。

(2) 増田・松井の説の火成岩成因論への応用

増田は同様の方法で 日本の高アルミナ玄武岩である富士山溶岩と伊豆地方のソレイアイト玄武岩について測定を行なっている。第20-A B図がそれである。第20-A図の高アルミナ玄武岩では 典型的な log-linearity を示し 第20-B図で示したソレイアイト玄武岩は上方に凸型のパターンを示す。

このように高アルミナ玄武岩が液体型を示し ソレイアイト玄武岩が固体型を示すことがわかる。

これに鉛の同位体組成を考慮に入れて考察すると ソレイアイト玄武岩は 液体と固体という立場からは 高アルミナ玄武岩にかなりよく似た溶融体から分離結晶した集合体が再び溶けたと推定される。

いわゆる環日本海のアルカリ玄武岩は いったん凍結された液体型物質が部分溶融して生じたと推定した。

(3) この説に対する批判

ここでは詳しく述べるのを避けたパターンソンや立本の説では 鉛の同位体の親であるU, Thは時間とともに上方にゆっくり移動したと考えているが 増田らの説は地球生成のある時期に完全に液化して固まり 残された液体が地殻を形成したと考えている。

島津は 固体→完全液化→固化の過程を考えなくても 局所的な液化→結晶分離をとまなう固化→残液の噴出が あちこちで起これば 同様の濃縮パターンを示すはずであると批判している。しかしこのように元素の存在量から 地殻の生成 マントルの発展を議論しようとす

る試みは 非常に注目される。

あ と が き

隕石からはじまって 実際には手の触れることのできない地球内部の物質の話まで 理論を組立て実験で裏付ける多くの尖端をゆく地球科学者たちの仕事に驚歎しながら紹介を続けてきた。その中でも境界領域といわれている地球物理学 地球化学の役割りの大きいことによりまさらながら驚かされる。

地球化学の話もこれから実際地球上で観察される地殻や海洋でのいろいろな現象に入ってゆくわけである。しかし 残念ながら筆者が約1年半の間留守にすることになったので 選手交代して倉沢一にバトンを譲ることになった。地球化学の話 ⑤—⑧は主として鉛やストロンチウムの同位体を中心とした同位体地球化学の問題を紹介することになっている。できるだけ分りやすくしかもできるだけ最新のトピックスを組みこもうと努力した積りではあったが どうにも筆がすべらず読者にはまったく申し訳なく思っている。どうかご容赦のほどを。

(筆者は地球化学課)

おもな参考文献

Dachille, F, and R, Roy(1960): Amer. Journ. Sci. 258 p, 225-246
 Yoder, H.S. and C,E,Tilley(1962): Journ. Petrology, 3, p.342-532
 高温高圧の科学(特集号)(1962): 科学 32 p. 501-550
 Masuda, Y. and Y. Matsui(1965): Geochim. Cosmochim, Acta, 30, p.239-250
 松井 義人(1965): 地質学雑誌 71 p.582-594
 松井 義人(1965): 岡山大温研報告 No. 35 p. 15-50
 金森 博雄(1965): 科学 35 p. 239-245
 増田 彰正(1966): 科学 36 p. 310-316
 久城 育夫(1966): 科学 36 p. 304-309
 日本鉱物学会編(1966): 実験鉱物学 共立出版
 島津 康男(1967): 地球の進化 岩波書店
 八木健三ほか(1967): 鉱物学雑誌 8 p. 197-220