



Title	低温での粘性増加に対する熱履歴の影響
Author(s)	後藤, 章夫; GOTO, Akio; 西田, 泰典 他
Citation	北海道大学地球物理学研究報告, 67, 1-10
Issue Date	2004-03-15
DOI	https://doi.org/10.14943/gbhu.67.1
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/14329
Type	departmental bulletin paper
File Information	67_p1-10.pdf



低温での粘性増加に対する熱履歴の影響

後藤 章夫

東北大学東北アジア研究センター

西田 泰典

北海道大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻

大島 弘光

北海道大学大学院理学研究科附属地震火山研究観測センター

(2003年12月25日受理)

Effect of Thermal History on Viscosity Increase at Low Temperatures

Akio GOTO

The center for Northeast Asian Studies, Tohoku University

Yasunori NISHIDA

Division of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University

and

Hiromitsu OSHIMA

Institute of Seismology and Volcanology, Graduate School of Science, Hokkaido University

(Received December 25, 2003)

It has been known the viscosity of magmatic silicate melts increases with time during viscosity measurements at low temperatures, although neither crystallization nor oxidation is detected. Present study reveals that the rate of viscosity increase depends strongly on the thermal hysteresis of a sample: when the sample is synthesized at a lower temperature, the increase rate becomes higher than that of the samples synthesized at relatively higher temperatures. This result is interpreted by the effect of the difference in cluster size distribution in silicate melts. The radii of clusters grown in the low temperature melts are larger than the critical radius for nucleation at a temperature set to make viscosity measurement. These large clusters may grow during viscosity measurements and resultant-ly heighten the viscosity by suspension effect and change of the chemical composition in residual liquid phase. However, the cluster size may be exceedingly small because we could not find any crystals within the samples even when the viscosity increases over one order of magnitude.

I. はじめに

火山岩組成の珪酸塩メルトの粘性係数を低温で測定する際、温度を一定に保ったままでもその値が時間とともに増加する現象がしばしば観察される (Neville et al., 1993; Richet et al., 1996). この現象は数十時間が経過してもなお進行し続け、それによる粘性増加量は1桁以上に及ぶ。珪酸塩メルトの粘性係数は温度と化学組成で決まると一般には考えられ、粘性係数を計算するモデル (例えば Bottinga and Weill, 1972; Shaw, 1972; Giordano and Dingwell, 2003) でも温度と化学組成のみから粘性係数が与えられている。しかし上記時間変化の原因が明らかでなければ、どの時点をもってその温度での粘性係数を代表させるかが曖昧で、さらにその原因によっては、温度に対して粘性を一意に与えること自体意味がない可能性もある。このように、粘性増加の原因を究明することは、低温での粘性係数を決定する上で重要である。

Neville et al. (1993)は1002 Kで24時間保持した安山岩組成のメルト試料中に、直径100 Å程度の不透明なグロビュールを見いだしたものの、全体に占める体積分率が低いいため、その成長による粘性増加を否定した。代わりに彼らは鉄の酸化による粘性増加を主張し、グロビュールの正体として推定された磁鉄鉱の晶出は、酸化現象の副産物に過ぎないとした。一方 Richet et al. (1996)は1073 Kで100時間以上保持した安山岩組成のメルトに対して化学分析を行い、実験前後で $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ がほとんど変化していない(1.84 → 1.83)ことを示した。これによる粘性増加は見込めないことから、彼らは鉄があることで結晶化が容易に起こり、それによって液組成が変わることで粘性が増加すると主張した。試料が異なるために一概には比較できないものの、両者の説は互いに他方を否定するもので、鉄の酸化、結晶化とも、1桁以上にもなる粘性増加を説明するに十分とは言い難い。

我々は幾度も粘性測定実験の過程で、粘性増加の度合いが実験試料を溶融した温度に強く依存することを見いだした。本論文ではこの結果に対して熱力学的な考察を行い、粘性増加の原因に対する新たなモデルを提案する。なお本論中では、粘性係数を単に粘性と表現することもある。

II. 実験方法

実験手順の概略を Fig. 1 に示す。用いた試料は十勝岳1988–1989年本質噴出物 (Table 1) で、鉄製乳鉢にて粉碎したあと、白金るつばに少量ずつ投入して高温炉内で溶融した。一度目の粉末が完全に溶融したのち、再度粉末試料を少量加え炉に戻し、必要量のメルトが準備されるまで一連の作業を繰り返した。さらに気泡が完全に抜けるまで炉内に放置したのち取り出し、溶融試料にガラス棒を挿入・引き上げるにより繊維状に加工した。その後適当な長さに切断し、両端をガスバーナーで溶融させ球を作り、実験試料とした。この試料の棒状部分の直径はおよそ0.4–0.8 mm、長さは20 mm前後である。試料溶融に用いた高温炉の温度は1400°Cまたは1600°Cで、この差により粘性増加の様子に違いが生じた。

粘性係数測定にはガラス繊維引き伸ばし法(たとえ Taniguchi, 1992)を用いた。この方法では、

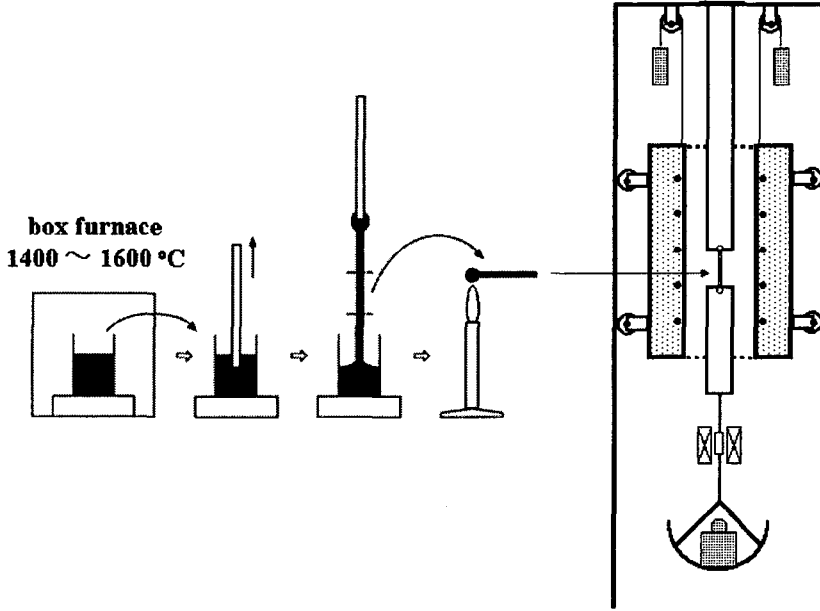


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedures.

Table 1. Chemical composition of the used sample, normalized to 100 wt%.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3 total}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
53.78	1.07	17.74	9.71	0.18	4.50	9.05	2.73	1.25

Table 2. Experimental condition of viscosity measurements using no-annealed samples.

measurement temperature(°C)	650				675				700			
	1,400		1,600		1,400		1,600		1,400		1,600	
melting temperature(°C)	0.44	0.67	0.60	0.78	0.46	0.70	0.54	0.72	0.52	0.70	0.56	0.86
sample diameter(mm)	18.15	18.32	18.22	22.12	19.50	19.14	18.60	19.28	17.98	18.72	20.83	19.16
sample length(mm)	869	869	869	869	176	499	357	357	94	176	94	175
load(g)	560.1	241.5	301.2	178.2	103.8	127.1	152.8	85.9	43.6	44.8	37.6	29.5
stress(*10 ⁵ Pa)												

試料に加えられた荷重とのび速度の関係から粘性係数 η が求められ、その値は荷重 m 、重力加速度 g 、試料棒状部の長さおよび半径をそれぞれ l と r 、のび速度を dl/dt として次式で与えられる。

$$\eta = mgl / (3 dl/dt \pi r^2) \quad (1)$$

電気炉ははじめ装置上部に保持された状態で昇温される。この時試料は炉外にあり加熱を受けない。炉は測定温度に達したあとで装置下部にスライドされ、これにより試料は速やかに加熱される。試料近傍の温度が測定温度と等しくなったところで荷重をかけ、測定を開始した。粘性の算

出に際しては、試料の伸張とそれに伴う半径減少が補正されている。実験条件を Table 2 に示す。粘性測定温度は 650°C, 675°C, 700°C で、1400°C と 1600°C で溶融した試料をそれぞれ 2 本ずつ用いた。本実験試料に対してリキダス温度は正確には求められていない。しかし同じ出発物質を用いた後藤ほか (1994) の球体引き上げ法による粘性測定で、1240°C 以下では結晶晶出によると思われる粘性の増加が認められ、1260°C 以上ではそれが認められなかったことから、実験試料のリキダス温度は 1250°C 前後と考えられる。従って、本実験で試料を溶融した温度はリキダスよりおよそ 150°C または 350°C 高く、粘性を測定した温度はリキダスよりおよそ 550°C から 600°C 低い。

III. 実験結果

時間に対する粘性係数の変化を Fig. 2 に示す。各測定温度とも、粘性係数の増加度合いは時間とともに鈍くなるものの数十時間続いた。結果的に伸びを検知する作動トランスの可動範囲内では変化は止まらず、増加量は 1 桁以上に及んだ。同じ測定温度で比べた場合、測定開始直後の粘性係数は溶融温度に依存せず、その後の粘性増加率は溶融温度の低い試料のほうが大きかった。溶融温度が同じ試料の粘性変化に、引張応力の違いによる差は認められず、変化の度合いが明らかに試料溶融温度で決定されていることがわかる。

異なる測定温度間で比べた場合、測定温度が高いほど粘性増加速度が大きく、かつ溶融温度の違いによる差が大きくなる (Fig. 3)。しかしながら測定範囲内では、粘性の逆転、すなわち同じ時間で比較した場合、高温で測定した値が低温での測定値を超えることはなかった。

試料が高粘性の場合、荷重に対する初期の弾性変形と継続的に進行する粘性流動の重ね合わせ、すなわち粘弾性的挙動により、見かけ上粘性が増加することも考えられる (たとえば Murase, 1962)。しかし Webb and Dingwell (1990 a, b) の粘弾性モデルによると、粘性係数が 10^{12} Pa s の場合でも緩和時間は 40 秒ほどで、本実験で観察された時間よりはるかに短い。また粘性測定と同じ温度で 1 ~ 3 時間、荷重をかけずに焼鈍した試料 (Table 3) を用いた場合、未焼鈍試料の 1 ~ 3 時間後からの挙動と一致し (Fig. 4)、粘性増加が荷重に対する粘弾性応答の結果ではないと判断できる。従って、測定が行われた温度に保持されることで粘性が増加したこと、さらに増加

Table 3. Experimental condition of viscosity measurements at 700°C using annealed samples.

melting temperature(°C)	1,400			1,600		
	1	2	3	1	2	3
annealing time(hr)						
sample diameter(mm)	0.69	0.75	0.69	0.76	0.76	0.74
sample length(mm)	17.78	22.73	19.64	18.60	18.88	18.78
load(g)	176	176	176	109	176	176
stress(* 10^6 Pa)	46.1	39.0	46.1	23.6	38.0	40.1

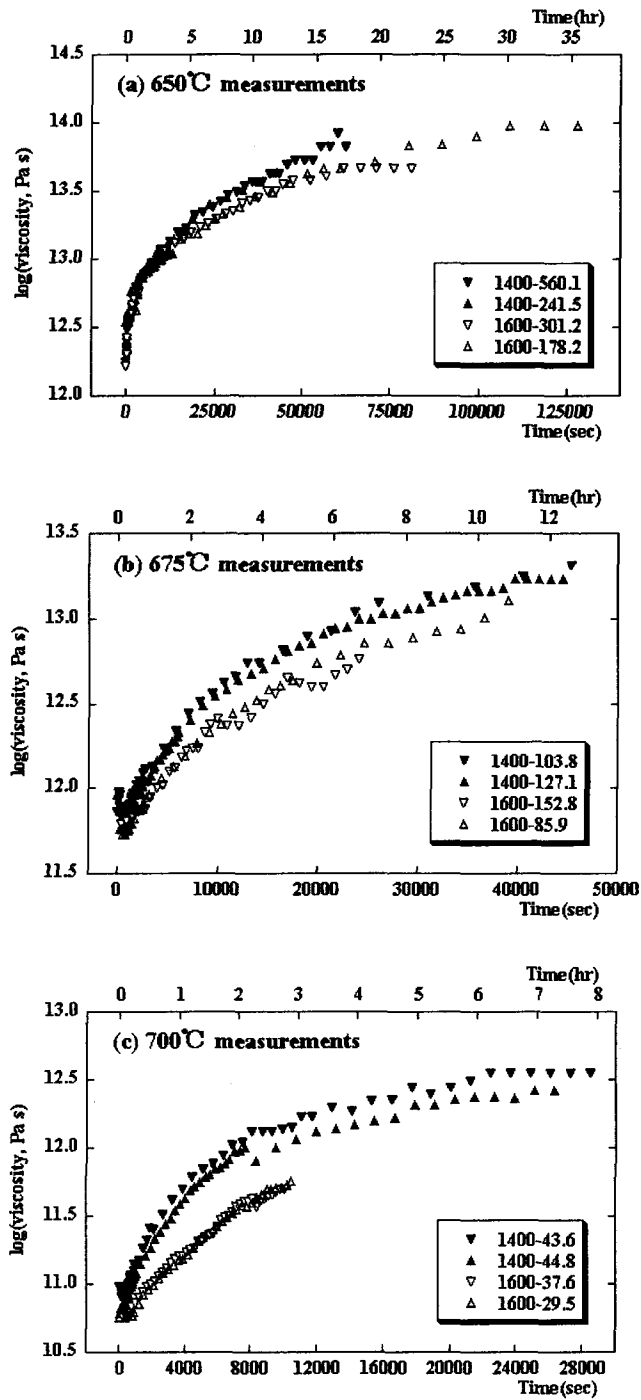


Fig. 2. Experimental results for each measurement temperatures. (a): 650°C, (b): 675°C, (c): 700°C. Sample names are expressed by the combination of manufacturing temperature and applied stress. See Table 2.

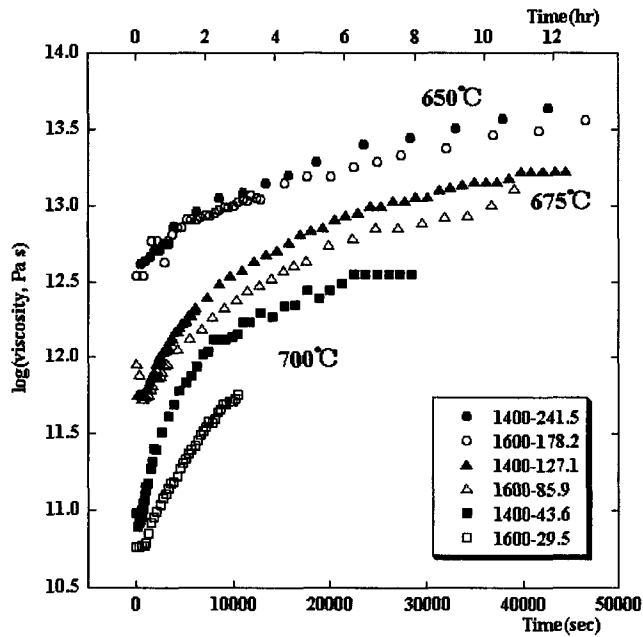


Fig. 3. Comparison of viscosity change with time for each measurement temperatures.

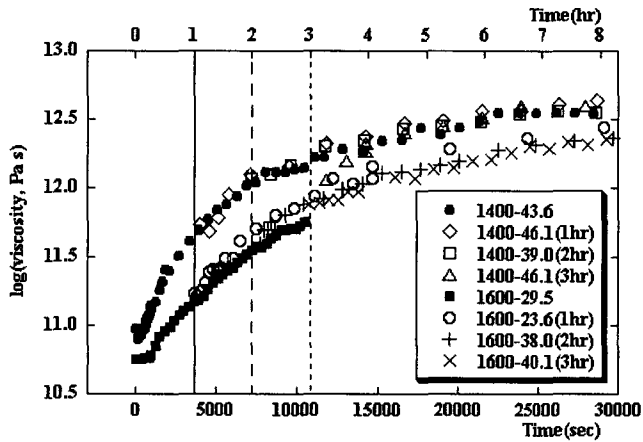


Fig. 4. Viscosity changes of the samples annealed before viscosity measurements. Their viscosities are superimposed on no-annealed sample viscosities with shifting the annealing time. Sample names are expressed by the combination of manufacturing temperature, applied stress and annealing time. See Table 3.

の程度が試料の溶融温度に支配されていたことは明らかである。

IV. 考 察

1. 従来モデルの検討

Neuvill et al. (1993) は、試料中の鉄が酸化することにより粘性が増加すると主張した。もしこの考えが正しいなら、試料の溶融温度によって粘性増加の速度が異なるという本実験結果は、試料の酸化速度が試料を溶融した温度で決められていたことを意味する。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ は酸素フュガシティー、温度、化学組成で決められることから (Kilnic et al., 1983), 測定温度が同じであれば、試料に対する $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の平衡な値は試料の溶融温度に依存しない。従って酸化速度に差が生じるとすれば、平衡からのずれの違い、すなわち溶融温度により測定開始時の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ に違いが生じたためと考えられる。しかし測定開始時の粘性が一致することから、この時点の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ はほぼ等しいと判断され、その後差を生じる原因を説明できない。さらには Richet et al. (1996) が実験前後で $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ がほとんど変化していない (1.84 → 1.83) ことを示しており、鉄の酸化では粘性増加を説明できない。

Richet et al. (1996) は結晶化によって液組成が変わることで粘性が増加すると主張した。また結晶があるなら固体粒子のサスペンションによる粘性増加も期待される。しかし電子顕微鏡および光学顕微鏡による検鏡で実験後の試料中に結晶は認められず、さらに粉末 X 線回折によっても明瞭なピークは認められなかったことから、結晶の存在は否定される。このことから、本実験で見られた粘性増加を結晶晶出で説明することはできない。

このように、粘性増加の原因として従来考えられていた酸化や結晶化といった現象では、本実験で観察された 1 桁以上に及ぶ粘性増加を説明できない。一方で、粘性増加の様子が試料作成温度に強く依存していることは、この原因を考える上で大きな情報となる。このことを参考に、熱力学的考察に基づいて、粘性増加の原因に対する新たな説を次に提案する。

2. 熱履歴の影響と熱力学的検討に基づく新たなモデル

試料が被った熱履歴によってリキダス以下での挙動が異なる例が、玄武岩質メルトを用いた結晶化実験で報告されている。Sato (1995) は伊豆大島 1986 年噴火で放出された火山弾 (リキダス温度 1190°C) を用いて、実験条件の違いによる結晶数密度の変化を調べた。1180, 1190, 1200°C で 1 時間保持したのち急激に 1100°C まで下げ、1 時間または 13 時間保持して結晶化させた結果、斜長石の結晶数密度は保持時間の違いに対しては 1 桁程度しか変化しなかったのに対し、20°C の溶融温度の差によって 4 ~ 5 桁の違いが生じた。この実験結果は、1100°C での臨界半径より大きなクラスターが、低温で溶融した試料により多く存在していたためとされている。同様の解釈で、本実験で見られた粘性の時間に対する増加と、その溶融温度依存性が説明できる。

メルト中では原子が常に離合集散を繰り返すことで、原子の集合体であるクラスターが確率的に存在する。そのサイズ分布は Boltzman 分布に従い、

$$N_r = N_v \exp(-\Delta G_r / RT) \quad (2)$$

N_r : 単位体積中に含まれる半径 r のクラスター数, N_v : 単位体積中の原子数, ΔG_r : 半径 r のクラスターの自由エネルギー, R : 気体定数, T : 絶対温度

で与えられる (例えば Kirkpatrick, 1981). ただしここでクラスターは球状であると仮定した. ΔG_r は表面自由エネルギーと化学自由エネルギーの和からなり,

$$\Delta G_r = 4 \pi r^2 \sigma + 4 \pi r^3 \Delta G_v / 3 \quad (3)$$

σ : 単位面積あたりの表面自由エネルギー, ΔG_v : 単位体積あたりの化学自由エネルギーで表される. ある温度 T での ΔG_v は, 融解の潜熱を ΔH_f , 融点を T_L として

$$\Delta G_v \cong -\Delta H_f (T_L - T) / T_L \quad (4)$$

となる. $T > T_L$ では ΔG_v は常に正なので, ΔG_r は r に対して単調に増加する. これは大きなクラスターほどエネルギー的に不安定であることを意味し, そのため既存のクラスターが安定に成長することはない. しかし $T < T_L$ では,

$$r^* = 2 \sigma T_L / \Delta H_f (T_L - T) \quad (5)$$

で与えられる臨界半径より大きな半径をもつクラスターは, より大きくなることで自由エネルギーが小さくなるため, 消滅することなく成長する.

クラスターサイズ分布の温度依存性は(2), (3), (4)式によって与えられ, およそ Fig. 5 のように変化する. すなわち, 本実験で粘性測定を行った $650 \sim 700^\circ\text{C}$ で成長できる大きさのクラスターは,

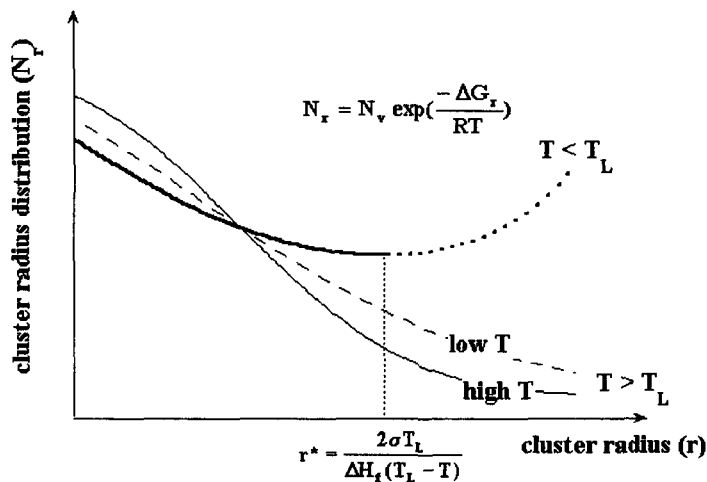


Fig. 5. Schematic diagram of cluster size distribution change with temperature.

試料を溶融した 1400°C 及び 1600°C でも存在する。これらが成長することで、液相組成の変化とサスペンションの効果により粘性が増加した可能性がある。ただし実験後の試料中に結晶が認められないことから、その大きさは結晶として認識されるほどには大きくないと考えられる。

このモデルに従うと、時間に対する粘性の増加率が、溶融温度の低い試料のほうが大きかった事実を合理的に説明できる。すなわち、1400°C と 1600°C のメルトで比べた場合、650~700°C での臨界半径より大きなクラスターは、前者により多く存在する。そのサイズ分布が試料加工時の急冷により保存され、粘性測定中により多くのクラスターが成長することで、1400°C 試料の粘性増加率が大きくなったと考えられる。

粘性測定温度が低いほど時間に対する粘性の増加率が小さかったことも、クラスター成長のモデルと整合的である。クラスターが成長するには、それを構成する特定の組成が拡散によって供給される必要がある。拡散係数 D は k を Boltzman 定数として Stokes-Einstein の関係

$$D = kT / 3 \pi r \eta \quad (6)$$

によって温度と粘性係数に結びつけられる(たとえば Dowty, 1980)。さらに粘性係数は温度が下がると急激に高くなるため、拡散係数は温度低下に対して著しく増加する。このため低温での測定ほどクラスターの成長速度は遅くなり、粘性増加速度も高温での測定に比べて低かったと解釈される。

V. ま と め

リキダス温度よりはるかに低温での粘性測定において、粘性が時間に対して増加することが以前から知られていたが、その増加率が試料を溶融した温度に依存することが新たに見いだされた。この事実は従来のモデルでは説明できないが、熱力学的に示されるクラスターサイズ分布の温度依存性と、その低温での成長を考えることで合理的に説明できた。クラスターの成長を直接には観察していないなどの問題はあがあるが、現時点ではこのモデルに矛盾する実験結果は見られない。

文 献

- Bottinga, Y. and D. F. Weill, 1972. The viscosity of magmatic silicate liquids: a model for calculation, *Amer. J. Sci.*, **272**, 438-475.
- Dingwell, D. B. and S. L. Webb, 1989. Structural relaxation in silicate melts and non-Newtonian melt rheology in geologic processes, *Phys. Chem. Min.*, **16**, 508-516.
- Dowty, E., 1980. Crystal growth and nucleation theory and the numerical simulation of igneous crystallization, *Physics of magmatic processes*, Princeton University press, 419-485.
- Giordano, D. and Dingwell, D. B., 2003. Non-Arrhenian multicomponent melt viscosity: A model, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **208**, 337-349.
- 後藤章夫, 大島弘光, 西田泰典, 1994. 1988-1989 年十勝岳噴火で放出された高アルミナ質岩の粘性係数測定, 北海道大学理学部地球物理学研究報告, **57**, 11-22.
- Kilnic, A., Carmichael, I.S.E., Rivers, M.L. and Sack, R.O., 1983. The ferric/ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air, *Contrib. Min. Petrol.*, **83**, 136-140.

- Kirkpatrick, R.J., 1981. Kinetics of crystallization of igneous rocks, *Rev. Mineral.*, **8**, 321–398.
- Murase, T., 1962. Viscosity and related properties of volcanic rocks at 800 to 1400°C, *J. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. VII*, **6**, 487–584.
- Neuville, D. R., P. Courtial, D. B. Dingwell and P. Richet, 1993. Thermodynamic and rheological properties of rhyolite and andesite melts, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **113**, 572–581.
- Richet, P., Lejeune, A.-M., Holtz, F. and Roux, J., 1996. Water and viscosity of andesite melts, *Chem. Geol.*, **128**, 185–197.
- Sato, H., 1995. Textural difference between pahoehoe and aa lavas of Izu-Oshima volcano, Japan—an experimental study on population density of plagioclase, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **66**, 101–113.
- Shaw, H. R., 1972. Viscosities of magmatic silicate liquids: an empirical method of prediction, *Amer. J. Sci.*, **272**, 870–893.
- Taniguchi, H., 1992. Entropy dependence of viscosity and the glass-transition temperature of melts in the system diopside-anorthite, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **109**, 295–303.
- Webb, S. L. and D. B. Dingwell, 1990a. Non-Newtonian rheology of igneous melts at high stress and strain rates: experimental results for rhyolite, andesite, basalt, and nephelinite, *J. Geophys. Res.*, **95**, 15695–15701.
- Webb, S. L. and D. B. Dingwell, 1990b. The onset of non-Newtonian rheology of silicate melts, *Phys. Chem. Min.*, **17**, 125–132.
- Wilson, A.D., 1960. The micro-determination of ferrous iron in silicate minerals by a volumetric and a colorimetric method, *Analyst*, **85**, 823–827.