

## 流紋岩・安山岩メルトの電気伝導度測定 Electrical Conductivity Measurement of Rhyolite and Andesite Melt

原口 友輔 (大阪大学)・芳野 極 (岡山大学)・山下 茂 (岡山大学)・藤田 清士 (大阪大学)・鈴木 賢紀 (大阪大学)・田中 敏宏 (大阪大学)

Y. Haraguchi (Osaka University), T. Yoshino (Okayama University), S. Yamashita (Okayama University), K. Fuji-ta (Osaka University), M. Suzuki (Osaka University), and T. Tanaka (Osaka University)

### Abstract

We conducted electrical conductivity measurement of rhyolite and andesite to investigate melting process. We determined the activation energies of rhyolite and andesite rock from a series of experiments of electrical conductivity measurement. To evaluate the water content of rhyolite and andesite, we also carried out FT-IR analysis. The most important and prominent feature of the experimental result is P-T dependences of electrical conductivity.

### 1. はじめに

本研究では、火山体下に存在する岩石の熔融状態を電気伝導度の変化から捉えることを目的として室内実験を行った。岩石電気伝導度測定用試料として、流紋岩と安山岩を用いた。火山体下と同様な高温高压条件下で岩石を熔融させ、マグマを再現しながら流紋岩と安山岩の電気伝導度を測定する事が本実験の特徴である。本研究では、温度・圧力の電気伝導度への影響だけでなく、含水による電気伝導度への効果も正確に見積もるため、電気伝導度測定前後で赤外分光光度計による含水の定量評価をおこなった。含水率を変えた流紋岩と安山岩の合成試料の電気伝導度から異なる圧力条件の活性化エネルギーを求める事が可能となった。

### 2. 試料準備

本研究では、タウポ火山帯 (ニュージーランド)、箱根山 (神奈川県) の岩石試料を用いた (Table 1)。タウポ火山帯の流紋岩試料の  $\text{SiO}_2$  含有量は 77.4 wt%、含水率は 0.1 wt% である<sup>[1]</sup>。箱根山の安山岩は、地球化学標準試料 (JA-1) を用いた<sup>[2]</sup>。試料中の  $\text{SiO}_2$  の含有量は 63.97 wt% で含水率は約 0.8 wt% である

流紋岩 (タウポ火山帯) (wt%)											
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
77.38	0.17	12.33	-	1.26	0.05	0.17	1.11	3.39	3.58	0.01	99.6
安山岩 (箱根) (wt%)											
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
63.66	0.87	15.4	7.17	3.67	0.16	1.55	5.74	3.9	0.78	0.17	103.1

Table 1 Chemical composition of rhyolite and andesite

### 3. 試料合成

ガラス質の試料を作製するために岩石を粉砕し、細粒化した。試料中の鉱物の平均の粒径は 20  $\mu\text{m}$ 、最大粒径 50  $\mu\text{m}$ であることを光学顕微鏡で確認した。試料を脱ガスするために約 1200 K で真空電気炉にて焼いた。

試料を入れるカプセルは試料中の水の散逸を最小化するため、白金を用いた。カプセルには粉末試料と適量の H<sub>2</sub>O (流紋岩は 0 wt%, 2 wt%, 4 wt%, 安山岩は 0 wt%, 2 wt%) を封入した。その後、密閉したカプセルから H<sub>2</sub>O が蒸発していないかを確認する作業として、リークチェックを行った。ピストンシリンダーでカプセルを加圧し、試料の合成を行った。流紋岩は圧力 1 GPa 下で 1500 K まで加熱し、その状態を約 5 時間保持した後に急冷した。安山岩は圧力 1 GPa 下で 1700 K まで加熱し、約 2 時間保持した後に急冷した。流紋岩は直径 1 mm に、安山岩は直径 1.6 mm の測定用サンプルを形成した。合成した試料には泡も結晶も入っていないガラスであることを光学顕微鏡下で確認した。試料の含水量は顕微フーリエ変換赤外分光(FTIR)により測定した。電気伝導度測定中に試料から水が抜けていないことをチェックするために、FTIR 測定は電気伝導度測定前後の 2 回行った。

### 4. 実験手法とデータ及び考察

#### 4.1 電気伝導度測定の手法と測定結果

合成した試料をセルに入れて電気伝導度を測定した(Fig. 1)。

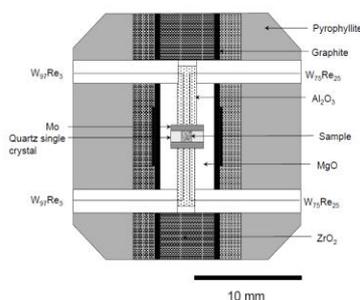


Fig. 1 Cross-section of cell assembly

流紋岩の電気伝導度測定

流紋岩(含水率 0 wt%)をセルに入れて、マルチアンビル圧力発生装置で 1 GPa ~ 3 GPa, 500 ~ 1500 K の条件で電気伝導度を測定した。又、試料を加熱する際は 100 K 間隔で、試料を冷却する際は 25 K 間隔で測定を行った。再現性を確認するために、試料の加熱と冷却を二回繰り返し、最高温度の 1500 K で急冷し実験を終了した。又、電気伝導度測定には 1 MHz~1 Hz の交流を用いた(参照[3] [4])。

流紋岩(含水率 4 wt%)について、流紋岩(含水率 0 wt%)のときよりもガラス転移点が下がることが予想されるため、マルチアンビル圧力発生装置で 1 GPa、500~1300 K の条件で電気伝導度を測定した。試料を加熱する際は 100 K 間隔で、試料を冷却する際は 25 K 間隔で測定を行った。再現性を確認するために試料の加熱と冷却を二回繰り返し、最高温度の 1300 K で急冷し実験を終了した。又、電気伝導度測定には 1 MHz~1 Hz の交流を用いた。

#### 安山岩の電気伝導度測定

流紋岩の電気伝導度を測定した際に 1400 K 以上の温度で試料とクォーツカプセルが反応したので、カプセルを変えて電気伝導度の測定を試みた。

安山岩の電気伝導度測定の際には、クォーツの代わりに BN を使用し(Fig. 1)、同様にセルを構成した。流紋岩の電気伝導度を測定した際のセルの中心部 (Fig. 2) と安山岩の電気伝導度を測定した際のセルの中心部を示す(Fig. 3)。試料の厚みは 1 mm とした。BN が薄くならないことと、BN と流紋岩の抵抗率から、BN の面積が試料の面積の 3 倍以下となるようにした。

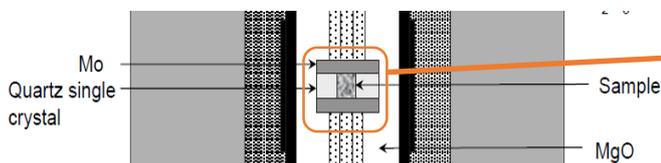


Fig. 2 Configuration of sample capsule (rhyolite)

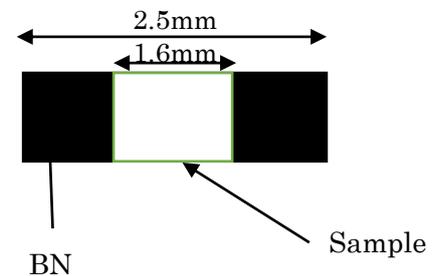


Fig. 3 BN sample capsule (andesite)

流紋岩の電気伝導度と BN の電気伝導度の測定結果を示す(Fig. 4)。Fig. 4 から、500 ~ 1600 K の温度領域で BN の電気伝導度が試料である流紋岩の電気伝導度より低いことがわかる。また試料の含水量が多いほど電気伝導度は高く、流紋岩と安山岩の電気伝導度を比較すると、安山岩は SiO<sub>2</sub> などの酸性酸化物含有量が少ないため、流紋岩の電気伝導度は安山岩の電気伝導度よりも低いことが予想される。BN の電気伝導度は安山岩の電気伝導度より低いことが予想されるので、BN カプセルは安山岩の電気伝導度測定に用いることが可能であることが判明した。

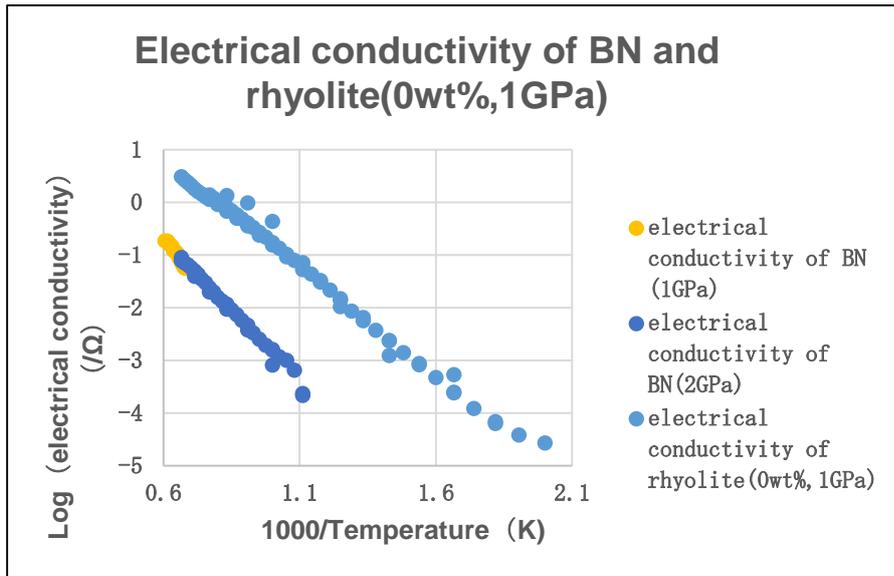


Fig. 4 Electrical conductivity of BN and rhyolite

安山岩試料(含水率 0 wt%)は、マルチアンビル圧力発生装置で 1 GPa, 500 ~ 1500 K の条件で電気伝導度を測定した。試料を加熱する際は 100 K 間隔で、試料を冷却する際は 25 K 間隔で測定を行った。再現性を確認するために試料の加熱と冷却を二回繰り返し、最高温度の 1500 K で急冷し実験を終了した。又、電気伝導度測定には 1 MHz~1 Hz の交流を用いた。

安山岩(含水率 2 wt%)の電気伝導度測定は二度行った。一度目はマルチアンビル圧力発生装置で 1 GPa, 500 ~ 1100 K の条件で電気伝導度を測定した。試料を加熱する際は 100 K 間隔で測定を行った。1100 K で回路が短絡したため、すぐに急冷を行った。二度目はマルチアンビル圧力発生装置で 1 GPa, 500 ~ 1000 K の条件で電気伝導度を測定した。試料を加熱する際は 100 K 間隔で、試料を冷却する際は 50 K 間隔で測定を行った。再現性を確認するために 1000 K まで加熱した後、500 K まで冷却し、1000 K まで加熱し測定を行った。その後、1000 K で保持し、1 分ごとに電気伝導度を測定した後、回路が短絡したので、そのまま急冷し実験を終了した。

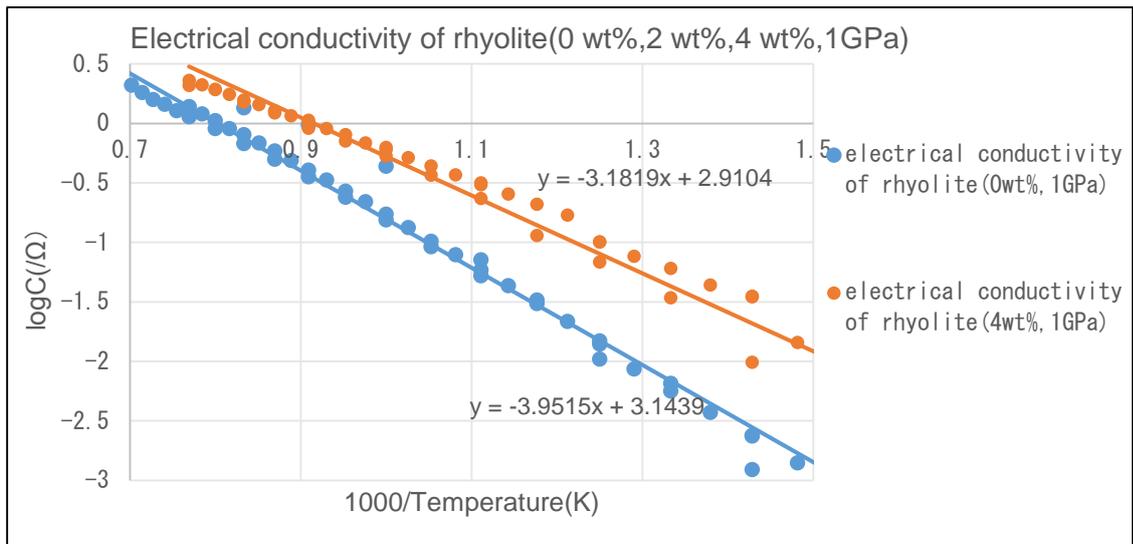


Fig. 5 Electrical conductivity of rhyolite (water content: 0 wt%, 2 wt%, 4 wt% at 1 GPa)

流紋岩を試料とした電気伝導度測定結果を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。

Fig. 5 が示しているように、温度が増加するほど、電気伝導度は増加し、流紋岩の含水量が増加するにつれて電気伝導度は増加した。またそれぞれの活性化エネルギーは、0 wt%, 4 wt% で 75.66 kJ/mol, 67.98 kJ/mol であった。

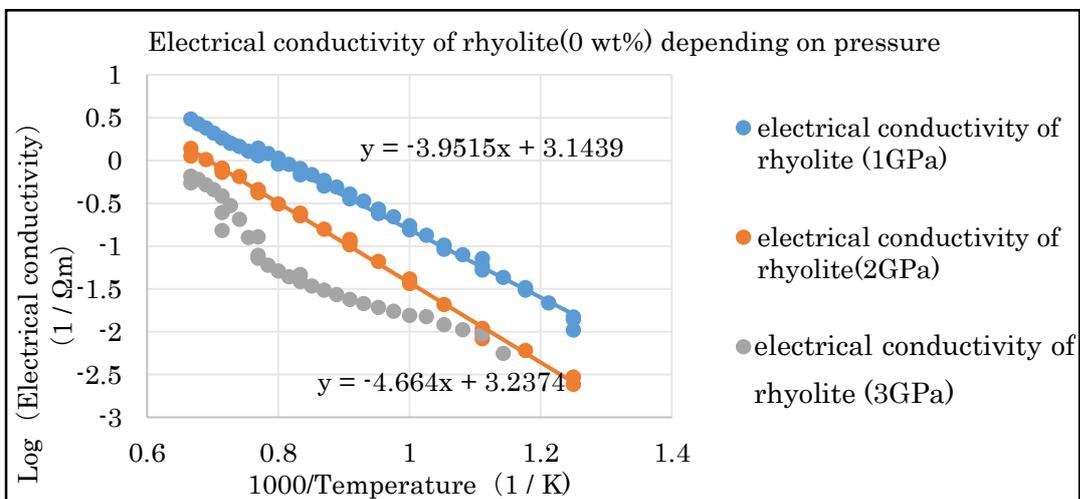


Fig. 6 Electrical conductivity of rhyolite (water content: 0 wt%, at 1 GPa, 2 GPa and 3 GPa)

Fig. 6 から、圧力が増加するにつれて電気伝導度は減少することが示された。また、活性化エネルギーは 1 GPa, 2 GPa でそれぞれ 75.66 kJ/mol, 89.30 kJ/mol と圧力が増加するにつれて活性化エネルギーは増加した。含水量 0 wt%、圧力 3 GPa の条件下の流紋岩の電気伝導度測定では電気伝導度と温度の逆数の関係が線形関係を示さなかった。

安山岩を試料とした電気伝導度測定結果を Fig. 7 に示す。

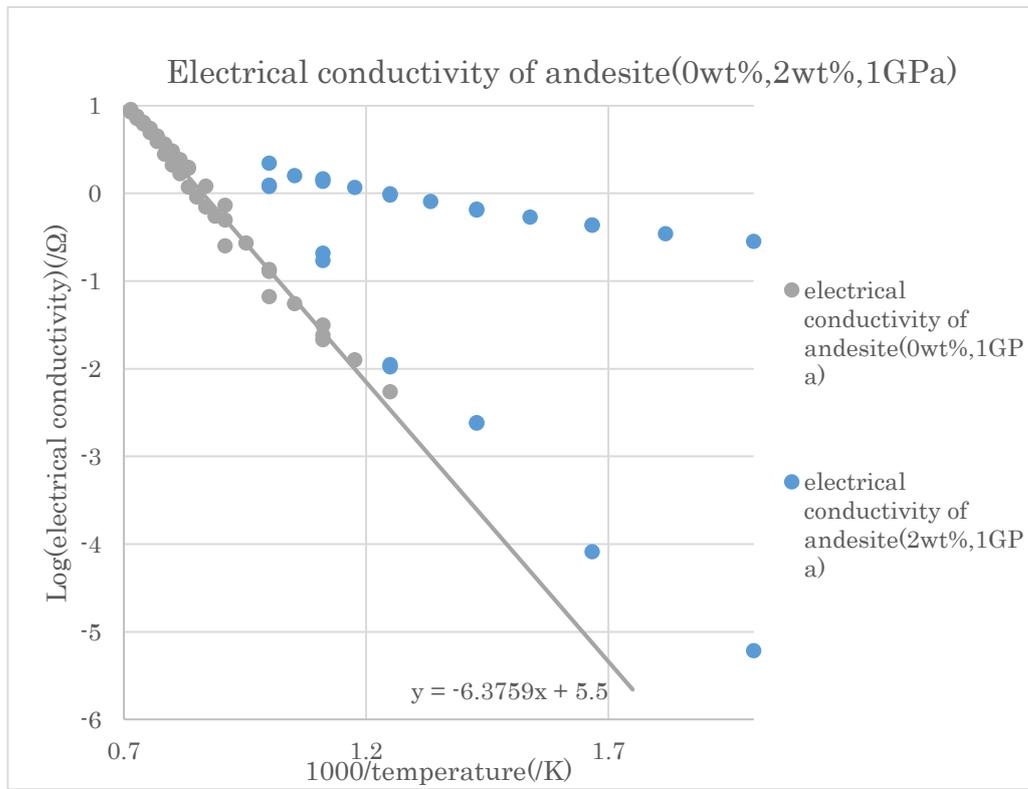


Fig. 7 Electrical conductivity of andesite (water content: 0 wt%, 2 wt% at 1 GPa)

含水率 2 wt%の安山岩の電気伝導度測定では 1000 K で電気伝導度が増加した。

Fig. 7 から、安山岩の電気伝導度も流紋岩の電気伝導度測定時と同様に温度が増加するにつれて電気伝導度も増加し、含水率が増加するにつれて電気伝導度も増加することを示した。また、活性化エネルギーは含水率 0 wt%で 122.08 kJmol であった。

rhyolite	Abs4500	Abs5200	d(m)	含水率(wt%)
0 wt% before	0.059	0.0076	0.00051	0.52
0 wt% after	0.012	0.0006	0.00032	0.16
2 wt% before	0.109	0.1569	0.00048	2.46
2 wt% after	0.088	0.0331	0.00050	1.00
4 wt% before	0.088	0.174	0.00026	4.55
4 wt% after	0.092	0.189	0.00026	4.85

Table 2 Water content of rhyolite glasses by FTIR spectroscopy before and after conductivity measurement. Abs4500 = absorbance peak height of the combination mode of OH groups at 4500 cm<sup>-1</sup>, Abs5200 = absorbance peak height of the combination mode of molecular H<sub>2</sub>O at

5200 cm<sup>-1</sup>, d = sample thickness. Water content was calculated from these peak heights using the calibration of Yamashita (1999).

andesite	Abs4500	Abs5200	d(m)	含水率(wt%)
0 wt% before	0.0067	0.00010	0.0003	0.15
0 wt% after	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可
2 wt% before	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可
2 wt% after	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可

Table 3 Water content of andesite glasses by FTIR spectroscopy before and after conductivity measurement.

流紋岩（含水量 2 wt%）の測定の際、電気伝導度測定の前で含水率が大幅に減少した。しかしながら、赤外分光光度計による安山岩の含水評価では、十分なデータを得られなかった (Table 2, 3)。

#### 4.2 含水物質と BN の反応性について

安山岩（含水率 2 wt%）の電気伝導度を 2 回計測した際に、どちらも 1100 K で回路が短絡した。1 回目は 500 K から 1000 K まで温度を上昇させ、その後 1100 K まで温度を上昇させたときに回路が短絡した。二回目は一回目の実験を踏まえ、1000 K まで温度を上昇させ、その後 500 K まで 50 K ずつ冷却した。しかし、温度上昇時の 1000 K の抵抗値が冷却時の温度が低い 900 K の抵抗よりも大きくなった。また、冷却時に測定した抵抗は加熱時の抵抗よりもはるかに小さくなった。その後、1000 K まで温度を上昇させた後に 1 分ごとに電気伝導度を測定すると、試料の抵抗値が下がり続けやがて、回路が短絡し試料の抵抗値を測定することが不可能となった。

安山岩(含水率 2 wt%)の電気伝導度測定が不可能であったため、原因を見つけるために、回収した試料付近の SEM 画像に着目した。また、カプセルとしてはじめて使用した BN がカプセルとして機能しているかも確認した。SEM 画像から、BN カプセルがやわらかいため、試料の形が変化していた。また、試料が周りの導電性物質と接触している様子は見られなかった。さらに、試料付近の SEM 画像を拡大して観察してみたが、試料中に Mo や BN が溶け込んでいる様子は見られなかった。試料と BN の反応性がないことが確認された。

#### 4.3 BN を使うときの問題点と解決策

安山岩(含水率 2 wt%)の電気伝導度は 500 K~1000 K の温度範囲では測定が可能であったが、1000 K 以上では測定することが不可能であった。安山岩（含水率 0 wt%）の電気伝導度は 1500 K まで測定できたことを考慮すると水と BN が反応したと考えられ、また、試料に十分な圧力が伝わらないことを考慮すると含水の安山岩の電気伝導度測定には BN のカプセルの使用は、適さないことが結論付けられる。今後は含水の安山岩を測定する際に、BN の代わりに融点が温度の

測定範囲よりも高く、絶縁物質であるアルミナを使用することを検討する。

## 5. 結果

本研究の流紋岩と安山岩の電気伝導度測定より、以下の知見が得られた。

- (1) 流紋岩(ニュージーランド) (含水率 0 wt%, 2 wt%, 4 wt%) (圧力 1 GPa)の電気伝導度をマグマが存在していたと予測される温度領域の 500 K~1600 K で計測すると、温度と含水率が增加するにつれて電気伝導度は増加した。また、活性化エネルギーは、含水率 0 wt%, 4 wt% でそれぞれ 75.66 kJ/mol, 67.98 kJ/mol と決定された。活性化エネルギーは、含水率が増加するほど減少した。
- (2) 流紋岩(ニュージーランド) (含水率 0 wt%) (圧力 1 GPa, 2 GPa, 3 GPa)の電気伝導度を(1)と同様の温度領域で計測すると、温度が増加するにつれて電気伝導度は増加し、圧力が増加するにつれて電気伝導度は減少した。また、活性化エネルギーは、1 GPa, 2 GPa でそれぞれ 75.66 kJ/mol, 89.30 kJ/mol と決定された。活性化エネルギーは、圧力が増加するにつれて増加した。
- (3) 安山岩(箱根山)(含水率 0 wt%, 2 wt%)(圧力 1 GPa)の電気伝導度をマグマが存在していたと予測される温度領域の 500 K~1600 K で計測すると、温度と含水率が增加するにつれて電気伝導度は増加した。
- (4) 流紋岩(ニュージーランド)(SiO<sub>2</sub>含有率 77 wt%)と安山岩(箱根山)(SiO<sub>2</sub>含有率 64 wt%)(どちらの試料も含水率 0 wt%、圧力 1 GPa)の電気伝導度を比較すると安山岩の電気伝導度は流紋岩の電気伝導度より高い値を示した。活性化エネルギーを比較すると、安山岩の活性化エネルギーのほうが流紋岩の活性化エネルギーよりも高い値を示した。

## 参考文献

- [1] Shigeru Yamashita (1999) Experimental study of the effect of temperature on water solubility in natural Rhyolite melt to 100MPa, *Journal of petrology* 40:1497-1507
- [2] 地質調査総合センター 地質情報研究部門 (2008) GSJ CRM JA-1a 安山岩 (箱根山)「地球化学標準物質認証書」
- [3] Kiyoshi Fujita et al. (2011) Variations in electrical conductivity of rocks above metamorphic conditions, *Tectonophysics* 504:111-121
- [4] Kiyoshi Fujita et al. (2004) Electrical conductivity measurement of granulite under mid-to lower crustal pressure-temperature conditions, *Geophys. J. Int.* 157:79-86