

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19540508
 研究課題名（和文） 高塩濃度・高二酸化炭素濃度地殻流体の起源と同流体の状態および誘電率の解析
 研究課題名（英文） Geneses, dielectric constants and equations of state of high-CO₂ and high-NaCl geofluids
 研究代表者
 星野 健一（HOSHINO KENICHI）
 広島大学・大学院理学研究科・准教授
 研究者番号：80190198

研究成果の概要（和文）：これまでに報告されている塩水中の石英の溶解度実験結果から、0.5 kb（300-500℃）、1 kb（200-500℃）および2 kb（350-500℃）における1 molal NaCl溶液の実効誘電率を求め、それぞれ350℃、400℃および450℃付近で急変することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：The dielectric constants of 1 molal NaCl solutions at 0.5 kb (300-500℃), 1 kb (200-500℃) and 2 kb (350-500℃) estimated from quartz solubilities in brines show abrupt changes at around 350℃, 400℃ and 450℃, respectively.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：地殻流体，状態方程式，誘電率，溶解度

1. 研究開始当初の背景

熱水性鉱床の形成や岩石の変質・変成作用および地震のトリガーである可能性が指摘されている地殻中の流体の挙動など、現代の地質学の様々な分野において、水-岩石相互作用の定量的解析の重要性が高まってきている。しかしながら、これらの解析に必要な地殻流体の精密な状態方程式や誘電率を見積もる式は未だ提唱されていない。

2. 研究の目的

本研究では、一般的な地殻流体であるH₂O-NaCl-CO₂系流体について、これまでに提唱されている状態方程式の検証を行い、精度の向上のための解析手法を開発する。また、同系流体の溶媒としての化学的特徴を決定する最も重要な因子である流体の誘電率を求めるアルゴリズムを開発し、流体の実効誘電率を求めることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 地殻流体の組成分析

岩国市及び伊那市付近の領家変成帯の地質調査・試料採集：両地域の地質と石英脈の産状を精査し、変成作用と石英脈形成の時間・空間的關係を把握し、流体包有物測定用の試料を採取した。

レーザーラマンによる人工 H₂O-NaCl 系流体の O-H stretching band の測定：人工の様々な組成の H₂O-NaCl 系流体を用いて、O-H stretching band の塩濃度によるシフトに対するホスト鉱物（石英）の異方性が与える影響を調べた。この結果を用いて、同 band の波形から H₂O-NaCl-CO₂ 系流体中の塩濃度を求める方法を考察した。

レーザーラマンによる流体包有物の測定：ラマン分析により、流体包有物のガス成分と固相の定性分析を行った。また、先の結果を用いて塩濃度を測定した。

流体包有物の加熱・冷却測定：流体包有物の熱的挙動を観察するための試料を作成し、冷却・加熱実験を行った。この結果及び上述の結果と低温での H₂O-NaCl-CO₂-CH₄ 系相図及び状態方程式から、流体の組成を解析した。

(2) 地殻流体の状態方程式の検討

状態方程式の検証：Hoshino et al. (2006) により開発された流体の状態方程式からエンタルピーを解析する方法を用いて、流体のエンタルピーの温度変化を求めた。その結果に基づいて、これまで提唱されている H₂O-NaCl-CO₂ 系流体の状態方程式の精度を検証した。

高温・高圧下の流体の PVT (圧-温度-体積) 測定：東北大学の高温・高圧実験装置を用いて、H₂O 流体の高温・高圧における PVT 関係を求める予備実験を行った。

(3) 地殻流体の誘電率の解析

解析アルゴリズムの開発：高温・高圧における溶媒中の石英の溶解度から溶媒の誘電率を求めるアルゴリズムを開発した。

溶解度データの解析：既報の高温・高圧の塩水中の石英の溶解度データの内外挿により、0.5 kb (300-500°C)、1 kb (200-500°C) および 2 kb (350-500°C) における 1 molal NaCl 溶液中の石英の溶解度を求めた。

塩水の有効誘電率の見積り：上記の溶解度から、0.5 kb (300-500°C)、1 kb (200-500°C) および 2 kb (350-500°C) における 1 molal NaCl 溶液の誘電率を見積もった。

更に、上で求めた誘電率を水-岩石相互作用シミュレーター MIX99 (Hoshino et al., 2000) に組み込み、温度降下に伴う H₂O-NaCl 系流体-岩石相互作用における誘電率変化の影響を検討した。

(4) 地殻流体の物理化学的条件の解析

地殻流体の起源の推定に必要な流体の物理化学的条件を推定するために、固溶体鉱物の組成に与える酸素分圧の影響を解析した。

4. 研究成果

(1) 領家変成作用に関与した流体とその影響

岩国市柳井地方に分布する領家変成帯中に流体包有物と母岩の炭質物のラマン分析を行った。その結果、同変成帯では後退変成期に、これまでの変成鉱物相解析から見積もられた各帯の最高変成温度よりも高温の H₂O-CO₂ 系流体が浸透し、この熱水は母岩の炭質物の石墨化度を上昇させたが、変成鉱物相の改変にはいたらなかったことが示された。

この研究成果から、母岩中の炭質物の石墨化度の解析は変成鉱物相解析より、より詳細な熱履歴を解明することが可能であることが示された (Hirota and Hoshino, 2007 ほか)。

(2) 高温・高圧における純水の PVT 測定実験

東北大学の高温・高圧実験装置を用いて、H₂O 流体の臨界点近傍における PVT 関係を求める予備実験を行った。その結果、同装置の体積測定システムは、高圧では精度が良いものの定圧では装置のフリクションによる影響で精度が不十分であることが確認された (図 1 参照)。

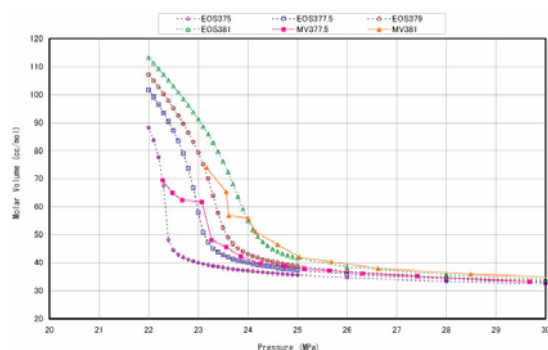


図 1 377.5°C および 381°C における純水の圧-体積測定結果

今年度は、本装置の体積測定システムを広島大学の高温・高圧実験装置に移植し、測定精度を上げるための改良を加える予定である。

(3) 高温・高圧における塩水溶媒の有効誘電率 (星野ほか, 2009 に一部加筆)

これまで多くの H₂O-NaCl 系を代表とする塩水中の石英の溶解度測定実験がなされ、それらの実験結果に基づく、石英の溶解度の温度・圧・塩濃度依存性を示す式も数多く提唱されている。しかしながら、それらの式は、例えば地熱温度計としては有用であるが、塩水溶媒中の系全体の平衡計算に適応することは出来ない。一方、SUPCRT92 (Johnson et al. 1992) は多くの溶存化学種の熱力学的データを広範な温度・圧条件で取り扱うことが出来るが、それらは純水溶媒中での値である。

ところで、SUPCRT92にも用いられている静電学的アプローチによれば、溶存種の自由エネルギーは溶媒に依存しない項と溶媒和に関係する項とに分けられ、後者は溶質の Born パラメータと溶媒の誘電率を用いた Born の式によって表される。従って、塩水の誘電率を見積もることが出来れば、SUPCRT92により求めた水溶媒中の溶存種の熱力学的データを、塩水溶媒中にも適応出来るはずである。

石英に飽和する溶液中の Si の溶存種は、ほとんどが中性な水和物である SiO₂(aq) と考えられるので (例えば, Walther and Helgeson, 1977), そのモル濃度 (mSiO₂(aq)) は次式で表される (Mackenzie and Helgeson, 1984) :

$\log m\text{SiO}_2(\text{aq}) = \log a\text{SiO}_2(\text{aq}) = \log K$ (1)
ここで、 $a\text{SiO}_2(\text{aq})$ は同種の活量で、 K は水溶媒中での次の反応の平衡定数である。

$\text{SiO}_2(\text{quartz}) = \text{SiO}_2(\text{aq})$ (2)
Akinfiev and Zotov (1999) によれば、水と混合溶媒中の上記反応の平衡定数の差 (D(log K)) は次式で示される。

$D(\log K) = D(w) (1/e(\text{mix}) - 1/e(\text{H}_2\text{O})) / (2.303RT)$ (3)

$D(w)$, $e(\text{mix})$ 及び $e(\text{H}_2\text{O})$ は、それぞれ反応の Born パラメータの差と混合溶媒及び純水の誘電率である。SUPCRT92 では、SiO₂(aq) の Born パラメータは全ての温度・圧で 12910 (cal/mol) と与えられており、この値は 1-5 kb, 400-700C の H₂O-Ar や H₂O-CO₂ 系溶媒中でもほぼ適応できるとされている (Akinfiev and Zotov, 1999)。従って、塩水中でも同様であると仮定し、(3) 式を塩水中での反応 (2) に適応すると、

$\log m\text{SiO}_2(\text{aq}) = \log K - 2910 (1/e(\text{brine}) - 1/e(\text{H}_2\text{O})) / (2.303RT)$ (4)

となる。

本研究では、これまでなされてきた広範な温度・圧における様々な塩濃度の溶媒中の石英の溶解度測定実験データから、(4) 式を用いて溶媒の誘電率を計算し、それらの内挿により 1 molal NaCl 溶媒の誘電率を産出した。その結果、500, 1000 及び 2000 bars

での誘電率は、いずれも高温では純水の誘電率よりやや大きい程度であるが、それぞれ、350, 400 及び 420C 付近で降温に伴い急激に増大することが示された (図 2)。これらの温度は、主要溶存種が NaCl(aq) から Na⁺ + Cl⁻ へと変わる温度にほぼ対応しており、塩の電離が塩水の誘電率変化に強い影響を与えることを示唆している。

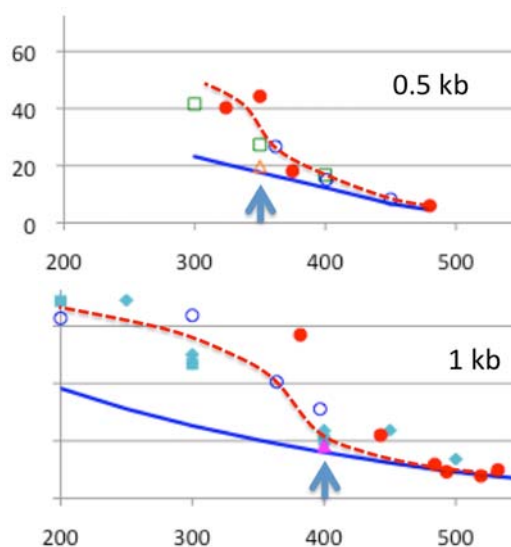


図 2 純水の誘電率 (青線) と石英の溶解度から見積もられた 1 molal NaCl 溶液の誘電率 (赤破線)。

Saccoccia and Seyfried Jr. (1990) の塩水中のタルク-石英の平衡溶解実験結果を用いて、(4) 式から得られた誘電率と SUPCRT92 のデータとの整合性を、これらと活量係数に関する Debye-Huckel の式を組み込んだ MIX99 (Hoshino et al., 2000) により検証した。その結果、計算された塩水中のタルクと石英の溶解度は、彼らの実験結果と極めて良い一致を示した。従って、上記の方法で見積もられた誘電率は、SUPCRT92 より得られる水溶媒中における溶質の熱力学的データを、塩水溶媒に適応するための「有効」誘電率として、整合的に用いることが出来る。

(4) 斜輝石-ざくろ石および角閃石-緑簾石ペアの固溶体組成を制御する酸素バッファ-鉱物組合せ (星野・上田, 2010 に一部加筆)

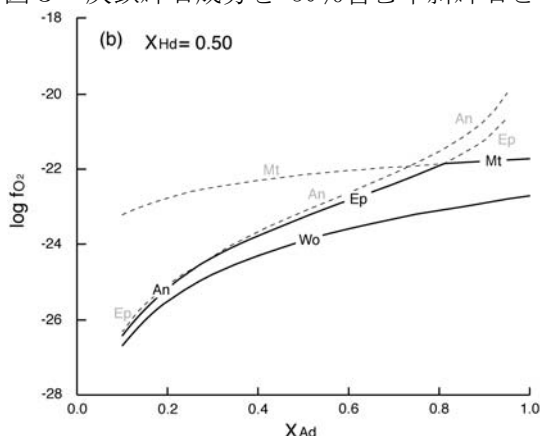
石英と共存する単斜輝石-ざくろ石と角閃石-緑簾石ペアの固溶体組成を制御する Ca-Mg-Fe-Al-Si-O-H 系の酸素分圧バッファ-鉱物組合せについて解析を行った。石英および方解石と共生するこれらのペアの固溶体組成は、しばしばスカルン化作用や変成作用時の酸素分圧/二酸化炭素分圧の推定に用いられるが、500C 程度の高温下では、二酸

化炭素分圧や溶存炭素種濃度が非常に高くなるはずであるため、非現実的な組み合わせと考えられる。そこで本研究では、炭酸塩鉱物を含まないバッファー鉱物組合せを検討した。

石英と上記固溶体ペアの一対のみからなるコラムと高・低二種の初期酸素分圧の流体との相互作用シミュレーションにより、新たな鉱物相の出現と、それによる酸素分圧バッファーを予察的に検討した。その結果得られた鉱物組合せについて、バッファーされる酸素分圧の値を解析的に求めた。この手法の利点は、安定なバッファー鉱物組合せ、即ち、それによりバッファーされた酸素分圧条件下で他に過飽和となる鉱物が出現しない組合せを、容易に見出すことができるということにある。

1kb-500C における石英と共存する単斜輝石-ざくろ石ペアの固溶体組成を制御する酸素バッファー鉱物組合せの解析の結果、任意の固溶体組成が安定に存在出来る酸素分圧の下限と上限をバッファーする対の鉱物組合せが見出された。上記3鉱物と珪灰石の組合せは酸素分圧の下限を決定するのに対し、上限は、固溶体組成により、アノーサイトか緑簾石または磁鉄鉱の何れかと上記3鉱物の組合せによりバッファーされる。即ち、この下限と上限で区切られた範囲の酸素分圧下では、石英と共存する単斜輝石-ざくろ石はその固溶体組成を維持出来る。換言すると、特定の固溶体組成の単斜輝石-ざくろ石ペアと石英および流体からなる系の酸素分圧が低下すれば珪灰石を晶出し、上昇すればアノーサイトか緑簾石または磁鉄鉱の何れかを晶出することにより、酸素分圧はバッファーされる。ところで、この対の鉱物組合せによりバッファーされる酸素分圧の上限と下限との差は、最大で1桁程度でしかない。従って、天然の石英と共存する単斜輝石-ざくろ石の固溶体組成は、バッファー組合せが成立していなくとも、実質的に酸素分圧に支配されていることになる(図3)。

図3 灰鉄輝石成分を50%含む単斜輝石と



共存するざくろ石の組成と酸素分圧の関係

一方、1kb-350C における石英と共存する角閃石-緑簾石ペアの場合、ペアの固溶体組成を制御する酸素分圧の下限は、固溶体組成により、プレーナイトか単斜輝石またはざくろ石によりバッファーされ、下限は緑泥石または磁鉄鉱によりバッファーされる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件、全て査読有)

- ① Hori, M., Hoshino, K., Okamura, K. and Kano, A. (2008): Seasonal patterns of carbon chemistry and isotopes in tufa depositing groundwaters of southwestern Japan. *Geochim. Cosmohim. Acta*, 72, 480-492.
- ② Gu, X.P., Watanabe, M., Xie, X.D., Peng, S.L., Nakamura, Y., Ohkawa, M., Hoshino, K., Ohsumi, K. and Shibata, Y. (2008): Chenguodaite (Ag₉FeTe₂S₄): a new tellurosulfide mineral from the gold district of East Shandong Peninsula, China. *Chinese Science Bulletin*, 53, 3567-3573.
- ③ Hirotaka, T. and Hoshino, K. (2007): Carbonaceous matters in quartz veins and pelitic rocks from Ryoke metamorphic belt in the Yanai district, SW Japan. *Jour. Min. Pet. Sci.*, 102, 311-314.

[学会発表] (計15件)

- ① Hoshino, K., Ueda, Y. and Hirotaka, T. (2009): Apparent dielectric constants of brines estimated from quartz solubilities. *GoldSchmidt 2009* (Davos, Switzerland, June 21-26, 2009).
- ② Hirotaka, T. and Hoshino, K. (2009): Variation of salinity and gas composition of fluid inclusions in the Culebra granitic rocks of the Pallca minig area in Peru. *Goldschmidt 2009* (Davos, Switzerland, June 21-26, 2009).
- ③ Ueda, Y., Hirotaka, T., Murakami, R., Yoshimura, Y. and Hoshino, K. (2009): Skarn zonation and ore mineralization in the Culebra deposit of the Pallca mine, Peru. *AOGS 2009* (Singapore, August, 11-15, 2009).
- ④ Watanabe, Y., Imano, S. and Hoshino, K. (2009): VGold-silver mineralization in the Yugashima area, Izu peninsula, central Japan. *AOGS 2009* (Singapore,

August, 11-15, 2009).

⑤ Hoshino, K., Oue, M., Hirotaka, T., Gu X.P. and Wu, P. (2008): Copper mineralization in the Bofang mine, Hunan, China. AOGS 2008 (Busan, Korea, June 16-20).

⑥ Hirotaka, T. and Hoshino, K. (2008): Raman spectroscopic analysis of carbonaceous matters in quartz veins and pelitic rocks from the Ryoke metamorphic belt, SW Japan. AOGS 2008 (Busan, Korea, June 16-20).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

星野 健一 (HOSHINO KENICHI)

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：80190198

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：