

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25887006

研究課題名(和文)地殻内マグマシステムにおける気相濃集元素の化学輸送モデルの構築

研究課題名(英文)Chemical transport of fluid-mobile elements in the crustal magmatic system

研究代表者

吉村 俊平 (Yoshimura, Shumpei)

山形大学・理学部・助教

研究者番号：20706436

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：マグマ中における塩素性流体の発生のメカニズムを定量的に理解するうえで必要不可欠である、塩素のメルト中の拡散係数を、650～950℃、30～120気圧の条件で決定した。その結果、純水塩素を用いた実験、水を入れた実験とともに、これまでに想定されてきた値(NaCl熔融塩またはNaCl水溶液に花崗岩質メルトを浸す実験で測定; Bai and Koster van Groos, 1994)に比べ、3～4桁も低いことがわかった。この結果の違いは、先行研究ではNaも拡散し、メルトの構造を変化させたためと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Diffusivity of chlorine in granitic melt was measured experimentally at 650-950 degC and 30-120 atm. The diffusion experiments were carried out by dissolving chlorine in granitic melt in the atmosphere of pure chlorine or H2O-Cl mixture. The results showed that the diffusivity determined in this study was three orders of magnitude smaller than those measured in Bai and Koster van Groos (1994) who soaked granitic glass in molten NaCl or NaCl aqueous fluids. The difference between my results and theirs are considered to be due to sodium infiltration: sodium cuts the silicate network to increase the diffusivity.

研究分野：実験火山学，実験岩石学

キーワード：塩素 脱ガス 拡散 マグマ

## 1. 研究開始当初の背景

塩素は、マグマの中に含まれる主要な揮発性成分の1つである。この成分は、マグマが脱ガスする際、ガス側へ選択的に分配され、塩素に富む流体を形成する。塩素に富む流体は、高い反応性を有することから、メルトからアルカリ元素や易動度の高い金属元素を抽出し、他所へ運ぶことで、鉱床形成やマグマの分化を支配すると考えられている。また、火口から放出される塩化水素ガスの濃度が、マグマの上昇開始時に増加することから、噴火開始のシグナルとして重要な可能性が指摘されている。このように、塩素は、地殻内火成作用・火山活動において、様々な重要な役割を果たしていると考えられている。

上記のような現象を定量的に理解するには、塩素脱ガスの時間スケールや脱ガスの起こりやすい条件を定量的に見積もらなければならない。本研究では、研究開始当初は、流体・メルト間の塩素および気相濃集元素の平衡分配を詳細に決定し、塩素性流体の発生に伴う鉱床形成、マグマ分化のメカニズムの解明を目指すつもりであった。ところが、実験を始めてみると、メルト中の塩素の拡散が、先行研究から予想されるよりも遅く、現実的な実験時間で流体・メルト間の化学平衡を達することは到底難しいことがわかった。そこで、平衡分配はひとまず置いておき、塩素の拡散速度を測定しなおすこととした。ただし、実験方法、必要な装置、分析方法はすべて分配実験の場合と同じであるため、特別な困難にあたることなく、研究内容を切り替えることができた。なお、本研究では、メルト組成は流紋岩質とした。これは、地殻の代表マグマである安山岩～流紋岩において、石基組成は流紋岩質であるためである。

流紋岩質メルト中の塩素の拡散速度に関する研究は、わずか2例しか報告されていない。1つは、Watson (1991) によるものであり、高含水量条件下での塩素のトレーサー拡散係数を測定した研究である。これは、塩素拡散係数を初めて測定した研究として先駆的意義が大きい。データ点が極めて少なく、塩素拡散を系統的に理解するには不十分であった。また、実験は極めて高い含水量条件下のみ行われているため、上部地殻での塩素脱ガスを議論するには、適切でなかった。もう一つは、Bai & Koster van Groos (1994) によるものであり、塩化ナトリウムの溶融塩あるいは水溶液を用いた塩素の化学拡散係数の測定実験である。この実験は、塩化ナトリウムを塩素の源として使用しているために、塩素の拡散だけでなく、ナトリウムの拡散も同時に起こり、メルト組成を改変させている可能性があった。この場合、ナトリウムがケイ酸塩の化学結合を切断し、拡散係数を増加させている可能性がある。したがって、⑦低含水量条件、⑧メルト組成不変の両条件を満たす実験を新たに行わなければならない。

## 2. 研究の目的

本研究では、⑦低含水量条件、⑧メルト組成不変の両条件を満たす条件で流紋岩質メルト中の塩素の拡散係数を測定することを目的とした。そして、この目的のために、純粋塩素を塩素源とし、花崗岩質メルトに溶解させるための専用装置も開発することにした。

## 3. 研究の方法

これまでの塩素の分配・拡散実験では、塩化ナトリウムや塩化カリウムの水溶液をその時々で使用していたために、化学組成が実験中に変化し、実験結果を評価しにくい傾向があった。そこで本研究では、塩素の源に純粋な塩素を用いることで、メルト組成をほぼ一定に保ち、塩素自体の拡散が見えるような実験を行うことにした。そこで、まず(1)“電解塩素精製法”を開発し、純粋塩素の発生から精製、圧力容器への封入までを簡単に行えるような技術の開発に取り組んだ。その後、(2)塩素の拡散実験を行い、本研究の目的を達成した。

### (1) 電解塩素精製法の開発

本研究では、実験に必要な最小限の塩素を発生させ、安全に実験容器に封入できる方法として、電解塩素精製法を開発した。そのデザインを図1に示す。まず、NaCl水溶液をホフマン型電解装置(H字型のガラス管)に導入し、直流電源装置を用いて電気分解することで、陽極の上部に毎回10cc程度の塩素ガスを発生させた(図1a)。このとき上部にたまった塩素は、まだ純粋な塩素ではなく、もともと管内にあった空気、水蒸気、酸素などの混合物である。ここで、酸素とは、陰極上で $H_2$ が発生するのに伴い生じた $OH^-$ が陽極側へ移動し、陽極上で酸素を発生することによって作られるものである。本研究では、そのような酸素の発生を抑えるため、H字管の中央にイオン交換膜やキムワイプを丸めたものを設置し、水溶液の機械的混合を抑えた。いずれも効果的に働いた。つぎに、この混合物から純粋な塩素を取り出すためのラインを開発した(図1b)。この真空ラインは、2つのコールドトラップと1つの隔膜真空計を持ち、液体窒素、冷却エタノール(-50~-70程度)を用いることで、混合物から空気(酸素含む)と水蒸気を除去し、純粋な塩素だけを残すことができる。隔膜真空計は、塩素による腐食を抑えるために、内部がアルミナコーティングされた機種を使用している。あらかじめ、隔膜真空計の設置された部分の体積を測定しているため、気体の状態方程式を用いることで、圧力と温度から塩素の物質量を正確に求めることができる。

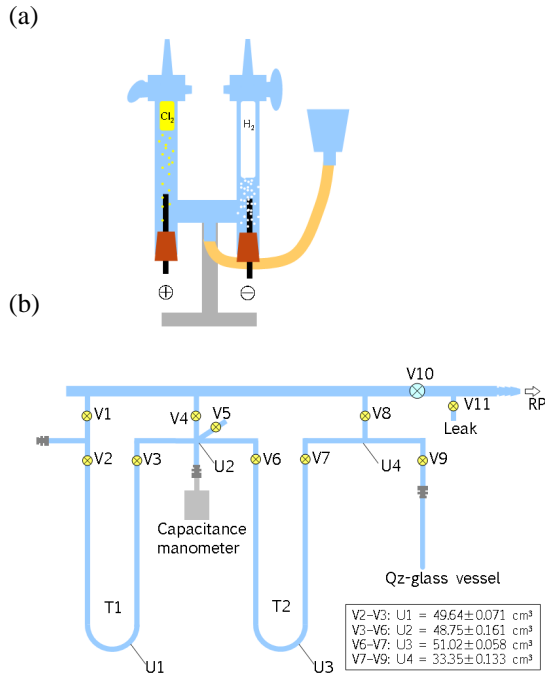


図 1 . (a) 電解塩素発生装置（ホフマン型電解装置）と、(b) 塩素精製ライン

## (2) 塩素の拡散実験

流紋岩質メルトの出発物質には、長野県和田峠の黒曜石を用いた。これは、すでに本研究実施者の吉村が先行研究（Yoshimura & Nakamura, 2010）で使用したものであり、化学的に均質且つ低い結晶度のため、本実験に最適である。実験容器には、肉厚の石英ガラス管（外径 6mm 内径 2.5mm の管、または外径 4.5mm、内径 1.5mm の管）を用いた。この石英ガラス容器は反応耐久性が高く、かつ安価であるため、本研究のような、比較的低压条件下で高反応性の流体を扱う実験には適している。黒曜石を角柱状に成型し、あらかじめ片方の端を溶接封鎖した石英管に入れた。そして、石英管を上記塩素ラインに接続し、真空吸引後、液体窒素で塩素を固化凝縮させ、酸素バーナーで石英管の底から 10 cm 程度の部分を焼き切り、封じ込めた。本研究では、メルトの含水量を変化させるため、塩素+H<sub>2</sub>Oを用いた実験も行った。この場合は、あらかじめ、黒曜石と共に既知量の水をシリンジで秤量して入れておき、そこに上記の方法で塩素を加えた。このとき、真空吸引により水が失われないよう、石英管の底部を塩素導入の直前まで、-50 で冷却し続けた。

塩素の拡散実験は、この石英容器を電気炉で加熱することで行った。温度は 650 ~ 950 である。加熱により、塩素は容器内で高い内圧を発生し、試料に拡散した。導入した塩素

(+H<sub>2</sub>O)の物質と、状態方程式（Duan et al.1998）によれば、内圧は 30 ~ 120 気圧である。120 気圧より高い圧力では、ガラス容器は破裂した。加熱時間は最大 16 日間とした。

実験後、石英容器を換気の良い場所で切断し、花崗岩質ガラスを取り出した。そして、ガラスを中央で切断・鏡面研磨し、電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）を用いて表面から内部へ向かって化学組成のプロファイルを分析した。

実験の結果、流紋岩質ガラスの内部へ向かって塩素が溶解・拡散するプロファイルが得られた。そこで、このプロファイルに半無限媒体中の拡散方程式の解（Crank, 1963）をフィッティングすることにより、拡散係数を決定した。ガラスの化学組成は、カルシウムの溶脱 (<0.5wt%) を除き、変化しなかった。

## 4. 研究成果

次の 3 点が、本研究による新たな成果である。

(1) 塩素の拡散係数は、従来考えられてきたより数桁小さいこと

本研究で得られた塩素の拡散係数は、Bai & Koster van Groos (1994)の値に比べ、3 ~ 4 桁拡散係数が低かった。なぜ、このように大きな差が生じたのかは、まだ十分に明らかではないが、一つの可能性としては、先行研究では塩素源に NaCl 溶融塩を用いたために、ナトリウムも同時に拡散し、ケイ酸塩のネットワークを切断することで、拡散速度が増加していたということである。本研究では、塩素の溶解中、ガラスの組成はほとんど変化しなかった。このことから、塩素の脱ガスを考察するには、本研究で得られた値を今後用いてゆくのが適切と考えられる。なお、活性化エネルギーについては、本研究では 99 +/- 11 kJ/mol であり、Bai & Koster van Groos (1994)の値 (86 +/- 11 kJ/mol) とほぼ等しい。このことから、拡散のメカニズムは、両実験とも同じであると考えられる。

(2) 強い含水量依存性があること

本研究では、メルト含水量が 0 (無水) および 2wt% における塩素拡散係数を測定した。その結果、2wt% の値は、無水での値に比べ、2 桁大きかった。このような、含水量増加とともにメルト中の元素拡散係数が増加する現象は、水がケイ酸塩の化学結合を切断することによって考えられている。本研究のデータに、Watson (1991)による含水量 8wt% での塩素拡散係数のデータを合わせると、log<sub>10</sub>D は含水量(wt%)の関数として、直線的に増加する関係があることがわかった。これは、H<sub>2</sub>O や CO<sub>2</sub> に比べ、塩素の拡散係数はより強い含水量依存性を持つということである。

### (3) 塩素の脱ガス挙動に関する新発見

上記(1),(2)から、塩素の脱ガスが効果的に起こる場所は、メルト中の H<sub>2</sub>O 濃度が十分に高い条件、すなわちマグマシステムの比較的深部に限られることになる。浅部では、水が脱ガスするため、塩素の拡散係数が急低下するためである。このことから、塩素脱ガスのシナリオは、次のようになると考えられる。

一般に、マグマ溜まりは揮発性成分に飽和しており、冷却結晶化に伴い、脱ガスが進行する。このとき脱ガスするのは、H<sub>2</sub>O を主体とする流体であるが、少量の塩素も分配係数に従って流体側へ析出し、塩素に富む流体を作る。この時、メルトの含水量が高く保たれているため、塩素の拡散速度はまだ十分に早く、塩素の脱ガスはスムーズに起こると考えられる。一方、火山噴火が起こり、マグマが上昇し、脱ガスする際は、H<sub>2</sub>O の急激な脱水に伴い、拡散係数が数桁下がってゆくため、塩素の脱ガス効率は著しく下がると考えられる。そして、揮発性成分であるにもかかわらず、拡散速度が遅いため揮発せず、石基ガラス中に閉じ込められたままとすると予想される。実際、火山噴出物の石基ガラスには、しばしば高濃度の塩素が保持されており、その濃度は、含水量の変化に対してほとんど変化せず、ほぼ一定の値である。以上から、塩素の脱ガスに関しては、H<sub>2</sub>O や CO<sub>2</sub> のような、拡散が早く速やかに脱ガスする揮発性成分と同列に、平衡論で取扱ってはならないということになる。このような考えは、従来の実験データ (Bai & Koster van Groos 1994) しかなかったころは、ほとんど想定し得ないものであった。将来的には、塩素の「石基に残る揮発性成分」という特異な性質を利用し、拡散モデルと組み合わせることで、マグマ上昇の速度、様々な深度での滞留時間、深部塩素の分布、輸送過程などを、簡単かつ高精度に推定できる可能性があり、これについては今後の研究課題としたい。

### 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)

[学会発表](計7件)

(1) S.Yoshimura, Diffusion experiments of chlorine in rhyolitic melts using a pure chlorine source. 日本地球惑星連合大会 2015 年大会, 幕張

(2) 吉村俊平, 地温勾配下における堆積盆間隙水の塩分濃度分布. 日本地球惑星連合大会 2015 年大会, 幕張

(3) 吉村俊平, マグマの脱ガス時における塩素の非揮発性について. 日本鉱物科学会 2014 年年会, 熊本

(4) 吉村俊平, マグマと揮発性成分の地球科学. 日本鉱物科学会・若手会 2014, 熊本

(5) S.Yoshimura, S.Kagashima, K.Nakashima, Microanalysis of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in silicate melt using laser Raman spectroscopy. 日本地球惑星連合大会 2014 年大会, 横浜

(6) 吉村俊平・加々島 慎一 (2013) 顕微ラマン分光法によるガラス中の H<sub>2</sub>O・CO<sub>2</sub> の局所分析. 日本鉱物科学会 2013 年会, 2013 年 9 月 13 日, 筑波大学.

(7) S.Yoshimura, M.Nakamura, H.Yurimoto, Carbon dioxide in granitic magma under lower crustal conditions. 日本地球惑星連合大会 2014 年大会, 横浜

### 6. 研究組織

(1) 研究代表者 吉村俊平  
(YOSHIMURA, Shumpei)  
山形大学・助教  
研究者番号: 20706436