

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13587

研究課題名(和文) 減圧するマグマ中での硫黄の固気液相間の分配関係：火山ガス組成の予測モデルの確立

研究課題名(英文) Sulfur partition among gas, melt, and crystal during magma decompression

研究代表者

奥村 聡 (Okumura, Satoshi)

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：40532213

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：マグマ中の硫黄は水蒸気などと一緒に火山ガスとして地表へ放出され、大気組成や気候に大きな影響を与えている。そのため硫黄がガスとして大気へ放出されるのか、岩石中に固定されるのかを決定づけるマグマ中の硫黄の固気液相間の分配関係を決定することは、火山ガス組成の理解と予測には必要不可欠である。本研究ではマグマの上昇・減圧過程(1～900MPa/hの減圧速度)の再現実験を行った。その結果、高減圧速度下において水・硫黄の非平衡脱ガスによってマグマが酸化し硫化金属が分解することを発見した。この結果は、固気液相間の硫黄分配が減圧速度に依存し、火山ガス組成はマグマ減圧速度の違いによって変化しうることとを意味する。

研究成果の概要(英文)：Magmatic sulfur is released to the surface as a volcanic gas and it has a large impact on atmospheric chemistry and climate. Therefore, it is necessary to determine the partition of sulfur among gas, melt, and crystal. In this study, we investigated the partition of sulfur by performing decompression experiments. The decompression experiments were conducted at decompression rates of 1 to 900 MP/h that simulate a part of magma ascent during explosive to effusive eruptions. The experiments demonstrated that rapid decompression causes the oxidation of magma, resulting in sulfide breakdown. The partition between melt and crystal shows the dependence of decompression rate and hence we conclude that the composition of volcanic gas is controlled by the decompression rate.

研究分野：火山学

キーワード：マグマ 硫黄 火山ガス 減圧 酸化・還元 硫化金属

1. 研究開始当初の背景

硫黄は水・二酸化炭素に次ぐマグマ中の主要な揮発性成分であり、火山ガスとして大量に放出されると大気中の水蒸気と反応しエアロゾルを形成し気候などへ影響を与える(例えば Robock, 2000). また、火山ガス中の硫黄の分子種 (H_2S/SO_2) は火山ガスがマグマと分離する圧力(つまり深度)に依存し(Burgisser and Scaillet, 2007), 初期地球における地殻の厚さ変化(つまりガス分離圧力と硫黄分子種の変化)が大気中の酸素濃度の大幅な変化を引き起こしたという説もある(Gaillard et al., 2011). 一方で、硫黄はマグマ中にガスとしてだけでなく、鉄や銅と結合し硫化金属を形成する。この硫化金属は密度差によりマグマから取り去られ、マグマ中に水に富むガスが形成されると分解し、硫黄・銅などはガス側へ分配される(例えば Scaillet, 2010).

このようにマグマ中の硫黄は火山ガスを通して地表環境を変動させるだけでなく、鉱物・鉱床形成の環境場においても重要な役割を果たす。そのため硫黄が硫化金属やメルトに溶解して固定されているのか、比較的移動しやすいガス相へ分配されるのか、精密に予測する必要がある。しかし、地殻内を上昇し減圧されつつあるマグマ中において、マグマを形成する珪酸塩メルト、水を主体とする気相、硫化鉄などの固相のどこへ、どの程度硫黄が分配されるのか示すデータは未だない。

2. 研究の目的

本研究では、マグマの減圧過程を実験的に再現し、非平衡過程を考慮した硫黄の固気液相間の分配関係を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1)以下の方法で減圧実験を行った。まず最初に水・硫黄を含む流紋岩ガラスを、水熱合成実験装置を用いて合成した。粉末にした合成ガラスを金カプセルへ封入し、減圧速度を精密にコントロールできる水熱合成実験装置を用いて減圧実験を行った。減圧実験では、最初に 100MPa, 800°C の条件で試料を 20 時間アニールし、その後 1, 10, 100, 300, 900MPa/h の速度で減圧した。最終圧力は、10, 30, 50MPa とした。クエンチは、試料を入れたフィルターロッドを水冷部分へ移動させることで行った。また実験中の fO_2 は圧力容器と Ni フィラーロッドにバッファされ、ほぼ $NN0 \sim NN0+1$ であった(後で示す XANES 分析の結果から示された)。減圧の結果、メルトに溶け込んでいた水・硫黄がガス析出し、気泡を形成した。(2)回収した試料に対して以下の分析を行った。まず最初にガラス管内に試料とジルコニア球を一緒にいれ、振動させることで試料を破壊した。この破壊に伴って試料気泡内から放出されるガスを回収し、ガスクロマトグラフィ質量分析器で H_2S/SO_2 を測定した。破

壊された試料の一部を樹脂にマウントし、EPMA による主要元素および硫黄濃度の分析を行った。さらにガラス中の鉄の二価/三価比を XANES (KEK-PF) により測定した。XANES による鉄の二価/三価比測定のために、スミソニアン博物館の標準試料を用いて検量線作成も行った。破壊した試料の一部はさらに粉末化し、全岩硫黄濃度分析を行った。

4. 研究成果

(1)減圧中の硫黄の固気液相分配の解明

減圧速度に依存して、硫黄の固気液相間の分配が変化することが実験的に示された。100MPa/h よりも小さな減圧速度では、出発物質に含まれる磁硫鉄鉱が減圧後も試料中に存在していた(図 1)。これらの実験で得られたガスにはほとんど SO_2 は含まれていなかった。また、ガラス中の鉄の二価/三価比は $NN0$ 程度のバッファでの fO_2 を示した。一方で、300MPa/h の減圧速度では磁硫鉄鉱が分解(図 1)し、ガラス中の fO_2 は最大で $NN0+3$ 程度まで増加した。これらの結果から、急激なマグマ上昇過程においては、マグマ中の液相(メルト)は酸化され硫化金属が分解することが分かった。つまり、減圧過程においては、その速度に依存して固相とメルト+気相間の分配関係が変化することが示された。

メルトと気相間の分配関係は、誤差が大きく減圧速度依存性を明らかにすることはできなかったが、誤差の範囲では過去の研究結果と一致した。

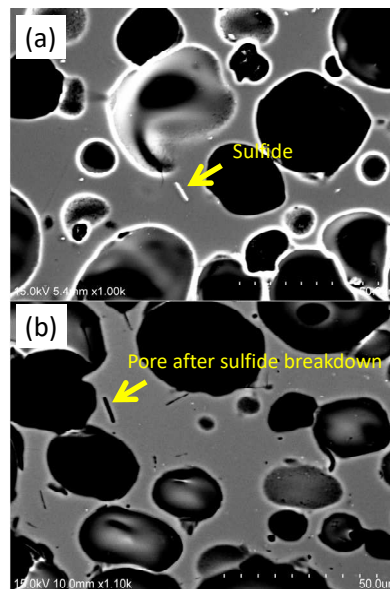


図 1. 回収試料の SEM 像。(a) 100MPa/h で 30MPa へ減圧した試料。(b) 300MPa/h で 30MPa へ減圧した試料。硫化金属が分解し形成された空隙が観察される。

水・硫黄を含むマグマとの比較のために水だけを含むマグマの減圧実験も行った。その結果、水だけを含むマグマの方が減圧過程における酸化の程度は大きくなった。例えば 100MPa/h の減圧速度で 30MPa まで減圧した場

合、水・硫黄を含むマグマでは NN0 バッファ程度の f_{O_2} を示したが、水だけを含むマグマでは最大で NN0+4 程度まで増加した。これらの結果を理解するために、水・硫黄を含むマグマと、マグマと共存するガスとの熱力学モデルを利用して減圧中のマグマの酸化・還元状態の変化を計算した。ここで、メルト中の硫黄の拡散は水よりも2桁程度遅い。そのため、大きな減圧速度では硫黄は脱ガスできず、水だけが脱水すると考えられる。そこで 100MPa/h 以下の速度では平衡脱ガスを仮定し、一方で 300MPa/h よりも大きな減圧速度では水だけが脱水すると仮定すると、高い減圧速度でメルトが酸化された結果は定性的に説明可能であることが分かった。この拡散分別により減圧速度と酸化・還元状態の変化、さらには硫黄の固気液相間の分配関係の変化が誘発されると考えられる。今後、定量的モデルの構築も進めたい。

(2) 金カプセル中の試料の酸化還元反応速度

上述のように、減圧に伴う硫黄の固気液相分配を調べるためには酸化還元状態の変化を理解することが重要である。しかし金カプセルなどを用いた高温高压実験では、水素が金カプセルを通過することでカプセル内の酸化還元状態が外部からバッファされてしまう可能性がある。そこで、減圧実験中に金カプセルを通した水素がマグマの酸化還元状態をどの程度変化させるか調べた(図2)。その結果、 800°C 、 100MPa 条件下では、20時間で試料の端から $100\ \mu\text{m}$ 程度の位置まで酸化・還元反応が進むことが分かった。この速度では減圧時間中に試料全体の酸化還元状態を変化させることはできない。この結果から、(1)で得られた減圧中の酸化還元状態の変化は、カプセル外部との反応では説明できないことが示された。

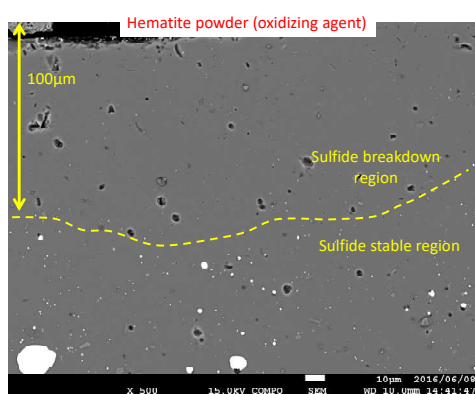


図2. Sulfideを含む流紋岩ガラスを金カプセルに封入し、Hematite粉末を用いてカプセルごと酸化させた結果(800°C 、 100MPa 、20時間)。金カプセル表面から $100\ \mu\text{m}$ 程度の領域が酸化され、Sulfideが分解した。

(3) XANES を用いた鉄の二価/三価比測定法の確立他

スミソニアン博物館から借りた標準試料

を用いて検量線作成を行った。この検量線を利用することで、XANESを用いた玄武岩および流紋岩質ガラス中の鉄の二価/三価比測定が可能となった。微量試料の全岩硫黄濃度測定についても方法が確立された。

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 件)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 奥村聡、岩本将明、佐々木理、高結晶度マグマの発泡とそれに伴う流動化、日本火山学会 2015 年度秋季大会、2015 年 9 月 28 日~30 日、富山
- ② 石橋秀己、硫黄の脱ガスが玄武岩質メルトの酸素フュガシティに及ぼす影響；平衡脱ガスモデルによる試算、日本鉱物科学会 2015 年年会、2015 年 9 月 25 日~27 日、東京
- ③ Okumura, S., M. Nakamura, and K. Uesugi, Laboratory Simulation of Shear Deformation and Outgassing of Silicic Magmas, Goldschmidt Conference 2016 (招待講演), 2016 年 6 月 26 日~7 月 1 日, Yokoyama, Japan
- ④ Miwa, T. and H. Ishibashi, Redox variation of erupting magma during Strombolian activity, Goldschmidt Conference 2016, 2016 年 6 月 26 日~7 月 1 日, Yokoyama, Japan

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥村 聡 (OKUMURA Satoshi)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：40532213

(2) 研究分担者

古川 善博 (FURUKAWA Yoshihiro)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：00544107

石橋 秀己 (ISHIBASHI Hidemi)
静岡大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：70456854

(3) 連携研究者

角野 浩史 (SUMINO Hirochika)
東京大学・大学院総合文化研究科・准教授
研究者番号：90332593

(4) 研究協力者

()