

様式 6

平成16年度共同利用実施報告書(研究実績報告書)

1. 研究種目名 一般共同研究 2. 課題番号 2004-G-12
3. 研究課題(集会)名 和文：マグマへのイオウの溶解度に及ぼす酸化還元状態の変動の影響に関する実験的研究
英文：Application of XAFS to the speciation of sulfur in volcanic glasses
4. 研究期間 平成16年 4月 1日 ~ 平成17年 3月31日
5. 研究場所 東京大学地震研究所
6. 研究代表者所属・氏名 広島大学大学院理学研究科・高橋 嘉夫
(地震研究所担当教員名) 藤井 敏嗣 教授
7. 共同研究者・参加者名(別紙可)

共同研究者名	所属・職名	備考
清水 洋	広島大学大学院理学研究科・教授	
高橋 嘉夫	広島大学大学院理学研究科・助教授	
安田 敦	地震研究所・助教授	
藤井 敏嗣	地震研究所・教授	

8. 研究実績報告(成果)(別紙にて約1,000字 A4版(縦長)横書)(別紙に作成)
10. 成果公表の方法(投稿予定の論文タイトル、雑誌名、学会講演、談話会、広報等)

はじめに

火山爆発をもたらす要因のひとつとして、酸化還元状態の変動に伴い、イオウのマグマへの溶解度が減少する現象が考えられている。この場合、酸化的なマグマ (イオウは SO_4^{2-} として存在) と還元的なマグマ (イオウは S^0 として存在) が混合した結果イオウの溶解度が極小となって、イオウが気化することで、噴火を誘発すると考えられる。しかし、固相中のイオウの化学種を把握した上で、ケイ酸塩メルトへのイオウの溶解度を厳密に調べた例は少なく、一層の研究が必要である。このような背景から、本研究では、強力なX線光源である放射光を用いたX線吸収微細構造 (XAFS 法) を用いて、火山岩中のイオウの存在状態を決定する手法を確立すると共に、酸化還元雰囲気を変化させた環境下で作成した火山ガラス中のイオウの状態分析に応用することを目指した。

実験

ガラス試料は、地震研究所のガスフロー型の電気炉で行った。イオウの XANES 測定は、高エネルギー加速器研究機構物質構造化学研究所放射光実験施設の BL-9A で行った。このビームラインは、ヘリウム置換が可能な試料セルを備え、簡便にイオウ K 吸収端の XAFS を測定することができる。

結果と考察

三宅島玄武岩約 8g に $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ を添加し、1250-1350°Cまで加熱し、急冷することで、ガラス試料を得た。電気炉に流す CO_2 および H_2 の流量を調整することで、酸化還元状態の異なる以下の2つのガラス試料を得た。

- No. 1019 (試料: 三宅島玄武岩 Myk1712S 7.66 g、 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 55.6 mg 添加、1350°Cで1時間加熱、 CO_2 流量 535 cm^3/min 、 H_2 流量 15 cm^3/min 、酸素フュージョンは NNO パッフア程度)
- No. 1020 (試料: 三宅島玄武岩 Myk1712S 8.16 g、 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 130 mg 添加、1250°Cで0.5時間加熱、 CO_2 流量 500 cm^3/min 、 H_2 流量 50 cm^3/min 、NNO パッフアよりも還元的)

得られたガラス試料中のイオウ濃度は、当初の予想である 1000 ppm 程度よりも小さくなり、No. 1019 と No. 1020 でそれぞれ 100 ppm、200 ppm 程度であった。

No. 1019 と No. 1020 のイオウの K-edge XANES を図 1 に示す。いずれの試料でも、イオウの量は微量であったにもかかわらず、XANES スペクトルを得ることができた。また参照試料のデータから、XANES スペクトルを用いることで、イオウ化学種の酸化還元状態が推定できることが分かった。また、同じ硫酸イオンや硫化物イオンのスペクトルでも、対陽イオンによってスペクトルに変化が見られた。これらのことから、XANES 法は火山岩中のイオウの状態を決めるのに有効であることが分かる。

試料 1019 と 1020 では、いずれも 2.48 keV 付近にピークを示し、これらの試料中では硫酸イオンが主要なイオウ化合物であることが分かる。従って、ガラス試料調製時の酸化還元雰囲気の違いは、これらのガラス試料には反映されていない。

2つの試料では、2.485 keV 付近の構造に違いがみられる。これは、硫酸イオン中のイオウの 1s 電子の 3d 様空軌道への遷移が変化するためと解釈されており (Sekiyama et al., 1986)、対陽イオンの違いによって影響を受ける。従って、試料 1019 と 1020 では硫酸塩を構成する陽イオンに変化があると考えられる。

以上のことから、イオウの K-edge XANES を用いることで、イオウの酸化還元状態や硫化物イオン・硫酸イオンの対陽イオンが特定できる可能性が示された。今後、酸化還元雰囲気を制御したガラス試料を多数作成することで、イオウの溶解度とイオウの化学状態の関係を詳細に議論できると期待される。

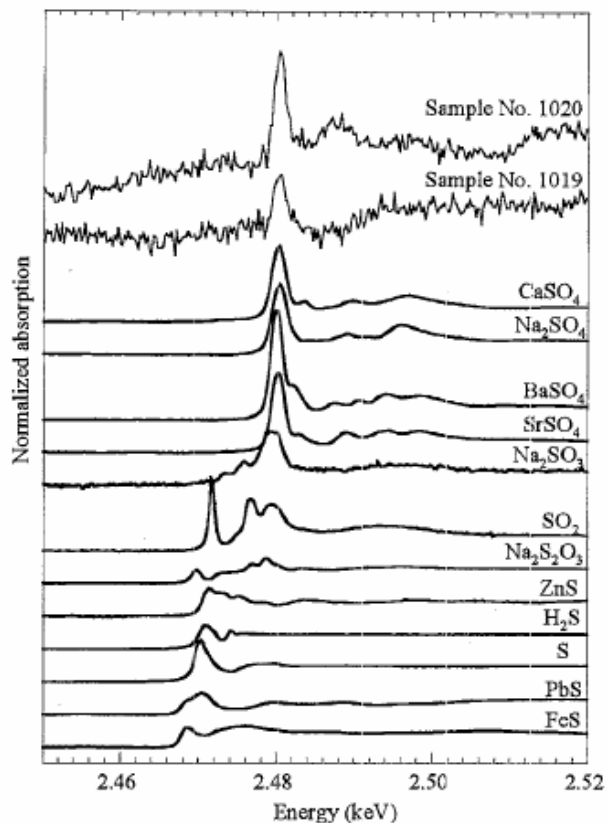


Figure 1. Sulfur K-edge XANES for reference materials and volcanic glasses (No. 1019 and 1020).