

様式 6

平成 19 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. 課題番号または共同利用コード 2007-G-01

3. 研究課題（集会）名 和文：マグマ再現実験における酸化還元状態制御法の検討  
英文：Redox state measurements in IHPV at high temperature and high pressure

4. 研究期間 平成 19 年 4 月 1 日 ~ 平成 20 年 3 月 31 日

5. 研究場所 東京大学地震研究所・岡山大学地球物質科学研究センター

6. 研究代表者所属・氏名 岡山大学地球物質科学研究センター・山下茂  
(地震研究所担当教員名) (安田敦)

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

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）  
別紙

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）

平成 20 年度の継続研究の成果とあわせて、火山学会、雑誌「火山」で報告予定。

備考 

- 研究成果を論文等で発表される場合、以下の形式の文章を謝辞等に記載して下さい。

（英語）This study was supported by the Earthquake Research Institute cooperative research program.

（和文）本研究は、東京大学地震研究所共同研究プログラムの援助をうけました。

・特定共同研究 B については、プロジェクト終了年度に冊子による報告書の提出が必要です。

・研究成果について、本所の談話会、セミナー、「広報」での発表を歓迎いたします。

研究実績報告書（課題番号 2007-G-01）  
マグマ再現実験における酸化還元状態制御法の検討

山下茂（岡山大学地球物質科学研究センター）

### はじめに

マグマだまりから火道内の温度圧力条件にあるマグマを再現する装置として、Arガスを圧力媒体に用いる内熱式ガス圧装置が国内外で広く利用されている。この種の装置で試料（マグマ）の酸化還元状態を制御するには適量のH<sub>2</sub>ガスをArガスに添加する方法が一般的だが、日本国内では高圧ガス保安法による規制のためにこの方法をとることができない。したがって国内では、Arガス中の不純物（H-O系ガス）が装置炉内のArガスに暴露している部分と反応することで決まる装置固有の酸化還元状態で実験を行っているのが現状である。酸化還元状態はマグマ中の磁鉄鉱や角閃石族、雲母族結晶の安定領域に大きく影響するため、マグマの物性を調べる再現実験では明らかにしておく必要のあるパラメーターである。今回の研究では、この装置固有の酸化還元状態を高温高圧下で酸素フュガシティーセンサーを用いて測定したので報告する。

### 実験方法

岡山大学地球物質科学研究センターの内熱式ガス圧装置について、Taylor et al. (1992)の方法で装置固有の酸化還元状態を測定した。この方法は、Ni-Pd合金がNiOと共に存する時、Ni-Pd合金の組成が酸素フュガシティーと温度、圧力によって一意的に定まることを利用する。試薬グレードのNi粉末、Pd粉末、NiO粉末を乳鉢で均一に混合し、直径1mm、長さ約1mmのペレット状に圧縮整形して酸素フュガシティーセンサーとした。酸化還元反応が平衡に達していることを確かめるために、二つの組成((Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub>)<sub>72</sub>NiO<sub>28</sub>と(Ni<sub>6</sub>Pd<sub>94</sub>)<sub>72</sub>NiO<sub>28</sub>)を用意した。これら二つのセンサーペレットと脱イオン水を、水素透過性の高いPtもしくはAg<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>カプセル（外径5.0mm、内径4.7mm、長さ約15mm）に封入した。その際、センサーペレット間の接触、およびセンサーペレットとカプセルの接触を防ぐためにZrO<sub>2</sub>粉末をインシュレーターとして用いた（図1）。封入した水の一部はH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に解離し、カプセル外の酸化還元状態に応じてセンサーペレットに対する酸化剤もしくは還元剤として働く。カプセルをArガス圧力100MPaのもと、850～1200°Cで69～184時間保持した後に急冷して回収し、センサーペレット内の実験生成物をEPMA分析と顕微X線回折により観察した。

### 実験結果

今回行ったすべての実験（850°C、184時間；1000°C、69時間；1200°C、70時間）で、センサーペレット内の実験生成物としてNi-Pd合金とNiOが共存することが確認された（図2）。二つのペレット内のNi-Pd合金の組成は初期の組成のいずれとも異なる単一の組成に収束した（図3）。このことは、実験のタイムスケールでカプセル内部の酸化還元状態が平衡に達していることを示すが、カプセル内と外の酸化還元状態平衡を保証するものではない—水の解離で生成したH<sub>2</sub>がカプセル内から外へ逃散し続けている遷移的な状態を凍結している（osmotic equilibrium）にすぎないのかもしれない。いずれにしても、今回の実験で得られた酸化還元状態は赤鉄鉱と磁鉄鉱が平衡共存する条件に近く（図3）、通常は赤鉄鉱を含まない天然マグマの酸化還元状態としては酸化的すぎる（装置炉内のH<sub>2</sub>フュガシティーが低すぎる）。なお、今回の一連の実験では予期していなかった硫化物（Pd<sub>4</sub>S）がセンサーペレット内で確認された（図2）。Pd<sub>4</sub>Sを作った硫黄の由来は明らかでないが、Ni-Pd合金を取り囲むようなPd<sub>4</sub>Sの産状（図2）や、Pd-Pd<sub>4</sub>S平衡（Sassani & Shock, 1998）から求めたカプセル内のS<sub>2</sub>フュガシティーがPtSの安定領域に近いことから、装置炉内が硫黄化合物に汚染されており、硫黄化合物から発生したS<sub>2</sub>ガスがカプセルと反応してカプセル内部へ混染して硫化物を作ったと考えている。現在、炉内のArガスに暴露する部分を新規パーツに交換し、今後の実験の準備を整えているところである。

### 今後の見通し

今回の実験から、装置固有の酸化還元状態で実験を行ったのでは、天然に近いマグマを再現できないことが明らかになった。現有の内熱式ガス圧装置を用いて天然に近いマグマを再現する実験を行うには、二重カプセルを用い、内側のカプセルには試料（マグマ）を、外側のカプセルには試料カプセルからの水素の逃散を防ぎ適切な酸化還元状態を与える緩衝剤を充填するなどの工夫が必要である。

#### 引用文献：

- Taylor, J.R., Wall, V.J. & Pownceby, M.I. (1992). The calibration and application of accurate redox sensors. Amer. Mineral., 77, 284-295.  
 Pownceby, M.L. & O'Neill, H.S.C. (1994). Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. III. Activity-composition relations in Ni-Pd alloys from EMF measurements at 850-1250K, and calibration of the NiO-Ni-Pd assemblage as a redox sensor. Contrib. Mineral. Petrol., 116, 327-339.  
 Sassani, D.C. & Shock, E.L. (1998). Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000° C and 5 kbar. Geochim. Cosmochim. Acta, 62, 2643-2671.

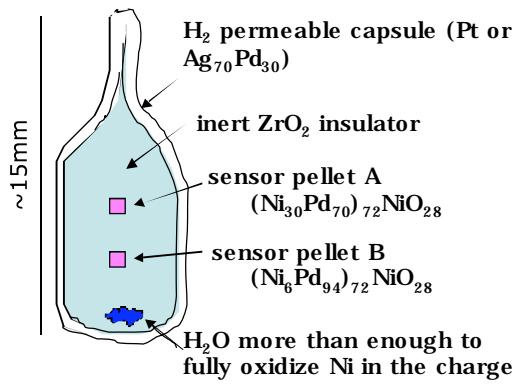


図1. 実験手法の概念図。

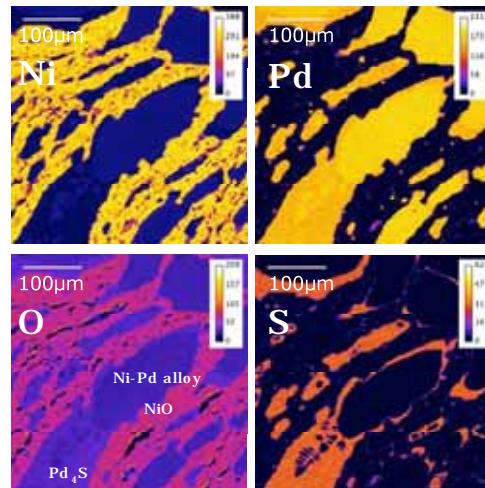


図2. センサーペレット内の実験生成物のEPMAによる元素マッピング（実験#RS1125-1: 100MPa, 1000°C, 69時間）。

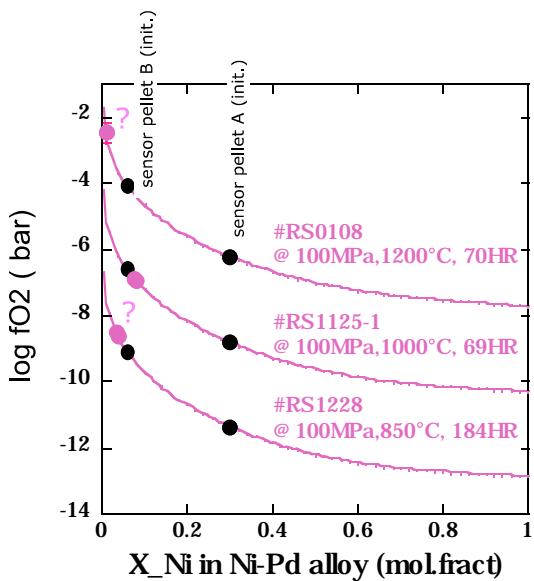


図3. センサーペレットの初期組成（黒丸）と実験生成物のNi-Pd合金の組成（赤丸）。酸素フュガシティーはNiOとNi-Pd合金の平衡から計算した。計算に必要な標準状態の熱力学データとNi-Pd合金の固溶体モデルはPownceby & O'Neill (1994)によった。