

平成20年度共同利用実施報告書(研究実績報告書)

1. 共同利用種目(該当種目にチェック)

- 特定共同研究(A) 特定共同研究(B) 特定共同研究(C) 一般共同研究
 地震・火山噴火予知研究 施設・実験装置・観測機器等の利用
 データ・資料等の利用 研究集会

2. 課題番号または共同利用コード 20_08_ _ G _ _ 03_

3. プロジェクト名、研究課題、集会名、または利用施設・装置・機器・データ等の名称

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(その2)英文：Redox state in internally heated pressure vessels at high temperatures and high pressures

4. 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)

5. 利用者・参加者の詳細(研究代表者を含む。必要に応じ行を追加すること)

氏名	所属・職名	利用・参加内容または施設,装置,機器,データ	利用・参加期間	日数	旅費支給
山下茂	岡山大学地球物質科学研究センター・准教授	内熱式ガス圧装置	2008年11月25日 ～11月29日	5	有

6. 研究内容(コンマ区切りで3つ以上のキーワードおよび400字程度の成果概要を記入)

キーワード：マグマ，酸化還元状態，内熱式ガス圧装置

岡山大学地球物質科学研究センターと東京大学地震研究所の内熱式ガス圧装置について装置固有の酸化還元状態を100MPa, 1000°Cの条件で酸素フュガシティーセンサー(Taylor et al., 1992)を用いて測定した。得られた酸素フュガシティーは、地球物質科学研究センターと地震研究所で、ともに 10^8 MPa程度で、鉄鉱と磁鉄鉱が平衡共存する酸素フュガシティー(1000°C, 100MPaで 10^7 MPa程度)に近く、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。

(別紙「研究実績報告書」に詳細を記した)

7. 研究実績報告(公表された成果のリスト*¹または2000～3000字の報告書)(*¹論文タイトル、雑誌・学会・セミナー等の名称、謝辞への記載の有無、ポイント数、電子ファイル添付のこと)

研究実績報告書 (課題番号 2008-G-03)

マグマ再現実験における酸化還元状態制御法の検討 (その2)

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H₂ガスをArガスに添加する方法が一般的だが、日本国内では高压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、岡山大学地球物質科学研究センターと東京大学地震研究所それぞれの装置固有の酸化還元状態を高温高压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。ところで、昨年度の研究「マグマ再現実験における酸化還元状態制御法の検討(その1)」ではセンサー内部に予想外の硫化物が生じているのが見いだされた。それを受けて実験手法を再検討したが、硫化物を生じた硫黄成分は装置由来のものではないとの見通しを得た。

実験方法

岡山大学地球物質科学研究センターと東京大学地震研究所それぞれ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((Ni₃₀Pd₇₀)₇₂NiO₂₈)の組成になるよう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。こ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、センサーペレットとカプセルの接触を防ぐためにZrO₂粉末をインシュレーターとして用いた。封入した水の一部はH₂とO₂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還元剤もしくは酸化剤として働く。カプセルをノミナルな(不純物を含まない)と想定した) Arガス圧力100MPaのもと、1000°Cで24~40時間保持した後急冷して回収し、センサーペレット内の実験生成物を光学顕微鏡とEPMA分析により観察した。

実験結果

今回行ったすべての実験で、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1)。センサーペレット内のNi-Pd合金の組成は、初期の組成(Ni₃₀Pd₇₀)よりもNiに乏しい組成(Ni₆Pd₉₄) (地球物質科学研究センター)、(Ni₆Pd₉₄) (地震研究所)へ変化した。これらの組成から計算した酸素フュガシティーは、地球物質科学研究センターと地震研究所で、それぞれ10^{-9.0} bar (10^{-9.0} MPa)と10^{-6.7} bar (10^{-6.7} MPa)でおおむね同じ値である。これらのことは、実験のタイムスケールで、水の解離で生成したH₂がカプセル内から外へ逃散し、同時に生成したO₂がセンサーペレットのNi-Pd合金のNiを酸化していることを示す。酸素フュガシティーが必ずしもカプセル内と外の酸化還元状態の平衡を凍結している保証はないが(H₂がカプセル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が)、いずれにせよ、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(1000°C、100MPaで10⁻⁷ MPa程度)に近く、通常は赤鉄鉱を初生鉱物として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(言い換えれば、装置炉内のH₂フュガシティーが低すぎる)。

なお、昨年度に行った一連の実験では、予期していなかった硫化物(Pd₄S)がセンサーペレット内で安定に存在することが確認され、その硫黄成分が装置由来のものであることが懸念されたが、今回の実験ではそのような硫化物の生成は認められなかった(図1)。この違いが何に由来するのか現時点で確実な証拠はないが、(1)装置炉内のArガスに暴露する部分をEPMA分析とX線回折分析により観察したが、硫黄化合物は発見できなかった、

(2) 実験に用いたZrO₂インシュレーターの純度をXRF分析により検定したところ、昨年度の研究で用いたロットがSO₃換算で0.17 wt.%の硫黄を含むのに対し、本年度の研究で用いたロットは0.04 wt.%と一桁低いことがわかった。これらのことから、昨年度の研究で検出された硫黄成分は、カプセル内のZrO₂インシュレーターに含まれる微量の硫黄化合物が水流体に溶解して移動・濃集してセンサーペレットのNi-Pd合金と反応し、Pd₃S固相として安定化したと考えられる。

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。カプセル内の酸素還元状態の直接測定にあたっては、硫黄化合物の混染に特別の注意が必要である。酸素フュガシティーセンサーを構成する物質を高温処理して硫黄化合物を蒸散させておくなどの工夫が必要であろう。

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.I. & 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.

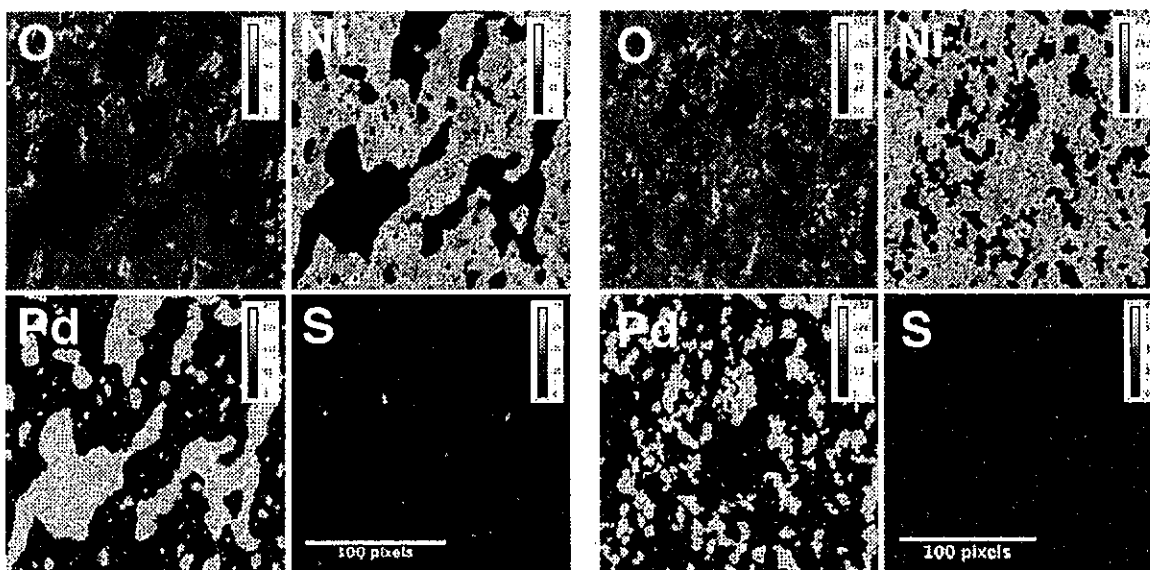


図1. 実験生成物のEPMAによる元素マッピング（左：実験#RS081128T-1，地球物質科学研究センター，100MPa，1000°C，40時間；右：実験#RS081127-1，地震研究所，100MPa，1000°C，24時間。Sのマップにあるグリッチは試料表面の付着物，傷などの効果が強調されているもので，特性X線のカウント数はノイズレベル）。

