

## 伊豆神津島における流紋岩質ガラスの溶解速度に影響を及ぼす要因

## Factors affecting the kinetics of rhyolitic glass dissolution in Izu-Kozu Island, Japan

# 横山 正[1], ジリアン F. バンフィールド[2]

# Tadashi Yokoyama[1], Jillian F. Banfield[2]

[1] 東大・理・鉱物, [2] ウィスコンシン大・地質地球科学

[1] Mineralogical Inst., Tokyo Univ, [2] Department of Geology and Geophysics University of Wisconsin-Madison

天然における流紋岩の溶解速度を求めるために、噴出当時の化学組成が等しく、風化年数が異なる神津島の4つの流紋岩(1.1, 1.8, 20, 40Ka)の化学組成を比較した。その結果 SiO<sub>2</sub> の溶解速度として 6E-19 (mol/cm<sup>2</sup>/sec) を得た。流紋岩を試料として純水中で溶解実験を行った結果、15 における SiO<sub>2</sub> の溶解速度として 4E-17 (mol/cm<sup>2</sup>/sec) を得た。神津島においては過去の気候変動の影響は小さく、年中多雨のため水-流紋岩の反応は定常的であったと考えられる。天然と実験の不一致の原因として、天然において溶液が SiO<sub>2</sub> に関して飽和状態に近いこと、変質層の存在により溶解が制限されること、が考えられる。

天然における岩石の溶解速度に影響を及ぼす要因については、従来から数多くの議論がある。天然と実験で溶解速度の不一致が生じることは従来から知られており、その理由として天然における反応面積の見積り誤り、溶液組成の違い、水の流動の影響、環境変化の影響などが指摘されている(鹿園・藤本, 1996)。しかし、複雑な系である天然において、個々の要因について定量的な議論を行うことは非常に困難であった。本研究では、溶解速度に影響を及ぼす主要因の解明を目的として、風化環境が一定であると仮定でき、天然における反応面積の直接測定が可能であるという点に着目し、伊豆神津島の4つの溶岩円頂丘を調査した。

研究対象とした4つの溶岩円頂丘は天上山(1.2 Ka)、神戸山(約 1.8 Ka)、大沢山(20 Ka)、阿波命山(約 40 Ka)であり、いずれも斜長石 5~10%、石英 2~4%、黒雲母 0.5~0.7%、ガラス 85~90 の黒雲母流紋岩からなる(谷口他, 1990)。これらの流紋岩について、その特徴を以下に列記する。

・4つの流紋岩の噴出時の化学組成はほぼ等しかった。(電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いたガラスの未風化部の分析による)

・4つの流紋岩は風化年数が異なるため、風化程度が著しく異なる。

・個々の溶岩円頂丘について見ると、いずれも軽石質(空隙率 30%以上)であり非常に透水性が良いため、露頭全体が均一に風化している(小口他, 1996)。

以上の特徴より、噴出年代の異なる流紋岩の bulk の化学組成の比較から、40,000年間の溶解速度に関する情報が得られる。なおここでいう溶解速度とは流紋岩質ガラスの溶解速度であり、他の鉱物についてはその存在量が少なく、溶解速度もガラスと比較して遅いことから対象外とする。

天然における溶解速度を算出するためには、単位時間あたりの元素の溶解量と反応面積を知る必要がある。単位時間あたりの元素の溶解量については、蛍光X線分析(XRF)によって測定した各流紋岩の bulk の化学組成を噴出年代に対してプロットし、その傾きから求める。次に反応面積について考えると、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた流紋岩の観察によれば、風化年数が長いものほど二次鉱物の量が増加しているが、ガラスの表面形態は変化が見られない。したがって、水-ガラスの反応面積は40,000年間ほぼ一定であったと仮定できる。この解釈のもと、天然における反応面積として BET 法によって測定した天上山(1.2 Ka)の流紋岩の比表面積を用いる。以上により、天然における流紋岩質ガラス(SiO<sub>2</sub>)の溶解速度として 3~6E-19 (mol/cm<sup>2</sup>/sec) を得た。

天然における溶解速度との比較のために、天上山(1.2 Ka)の流紋岩を用いて 15~90、純水、pH6 の条件で flow type の溶解実験を行った。反応溶液は ICP 質量分析装置及び ICP 発光分析装置を用いて分析した。溶解実験用の試料に関しては、従来の研究では BET 法により比表面積を測定する場合、粉末試料を用いていることがほとんどである。この場合、試料作成の過程で人為的に粉碎するため、天然の状態とは異なる反応表面が現れる。本研究では天然により近い状態を作り出すために、粉末試料(径 50~100 μm)の他に数 cm 角のブロック試料を作成した。比表面積は、粉末試料と同様ブロック試料についても BET 法により測定した。600~1000 時間にわたる溶解実験の結果、溶解反応の活性化エネルギーとして 62kJ/mol を、15 における SiO<sub>2</sub> の溶解速度として、粉末試料とブロック試料とでそれぞれ約 4E-17、約 8E-18 (mol/cm<sup>2</sup>/sec) を得た。

本研究で得られた一連の溶解速度を比較すると、粉末試料 > ブロック試料 > 天然、となり実験における粉末試料の溶解速度は天然の約 100 倍である。伊豆神津島においては、年中多雨のため水-流紋岩の反応は定常的であったと考えられる。まず粉末試料とブロック試料を比較した場合、天上山のブロック試料は 1,200 年間の風化の結果、ガラス表面に Al に富んだ変質層が形成されているのに対し、粉末試料においては変質層が存在しない表面が多い。次に天然とブロック試料を比較した場合、実験においては純水とブロック試料との反応であるが、天然においては雨水による元素の洗い流しが完全でないため、流紋岩の間隙中の水は SiO<sub>2</sub> に関して飽和状態に近いと考

えられる。

以上の考察より、伊豆神津島における流紋岩の溶解速度に影響を及ぼす要因として、変質層の存在及び溶液組成の違いが主要なものであると結論される。