

ケイ酸塩メルト中における溶存硫黄種と硫黄溶解度の関係に関する実験的研究

Experimental study on the relation between dissolved sulfur species and sulfur solubility in silicate melts

辻村 知之[1], 北風 嵐[2], 秋月 瑞彦[3]

Tomoyuki Tsujimura[1], Arashi Kitakaze[2], Mizuhiko Akizuki[3]

[1] 東北大・理・地球物質, [2] 東北大・東北アジア研究センター, [3] 東北大・理・地学

[1] Inst. of Min.Pet. and Econ Geol, Fac. of Sci. Tohoku Univ., [2] Center for Northeast Asian Studies, Tohoku University, [3] Inst. Mineral. Petrology & Economic Geol. Fac. Sci., Tohoku Univ.

ケイ酸塩メルトに対する硫黄溶解度の実験を 1250 °C・1kb・ $f_{O_2}=CCO$ の条件下で行った。実験の結果 FeO 含有量の高いメルト ($X(FeO) > 10wt. \%$) に対する硫黄含有量は、従来の分析値と大きく矛盾しない。しかし FeO 含有量の低いメルト ($X(FeO) < 10wt. \%$) に対する硫黄含有量は、FeO 成分よりむしろ CaO 成分との相関性が確認された。硫黄溶解度の CaO 成分との正相関は、熱力学モデルの適用および SK アルファ線化学シフトの分析から硫酸型硫黄 ($CaSO_4$ 種) の効果により説明できる。FeO 含有量の低いメルトでは 2 価鉄と結合できなかった硫黄が CO_S 種などの硫黄種としてガス中に存在していることにより、硫黄酸化還元電位が高いと推測される。

1: 研究目的

マグマ性鉱床成因および火山噴火時における硫黄の挙動を明らかにする上で、マグマ中の硫黄溶解度は基礎的なデータである。マグマから分離した硫化物メルトはマグマ中に微量に溶存するニッケルや白金族元素を濃集する。そのためどのような物理化学条件下でマグマから硫化物メルトが分離するかという問題は鉱床学の分野で重要視され、マグマ中の硫黄溶解度についてこれまでも多くの研究が行われてきた。その結果ケイ酸塩メルトの硫黄溶解度は、メルト FeO 量と正の相関関係があることが確認されている (Haughton et al., 1974; Shima and Naldrett, 1975)。Poulson and Ohmoto (1990) は、これまでの硫黄溶解度実験結果から FeO 含有量の高いメルト中では硫黄は " Fe_3S_2 " という硫黄種で溶存する可能性を指摘している。しかし FeO 含有量の低いメルト中における硫黄溶存状態は、各々の実験において温度・圧力・酸素分圧・メルト組成値などの値が異なるため、確かなことは未だ明らかになっていない。このような FeO 含有量の低いメルト中における硫黄溶存状態の研究は鉱床成因のみならず、近年注目されているような過剰硫黄脱ガス現象 (例: 1991 年ピナツボ噴火) 解明のための第一歩になると考えられる。本実験の研究目的は FeO 含有量の低いメルト中での硫黄溶存状態と溶解度の関係を明らかにすることである。

2: 実験方法

化学組成の異なる 33 種類のケイ酸塩物質と硫化物 (FeS) をそれぞれ合成した。そして重量比でケイ酸塩:硫化物 = 97:3 で調合したものを出発物質として用いた。出発物質は、粉末状炭素とともに白金カプセルに詰めた。高圧発生装置は東京工業大学理学部設置急冷式内熱型ガス圧縮装置 (KOBELCO SMC-2000HIP) を用いた。実験条件は 1250 °C・1kb・加圧時間は 8 時間である。急冷試料回収後、分析は東北大理学部設置波長分散型 EPMA (JEOL8800EPMA) を用いた。また一部分析試料に関して硫黄 K アルファ線化学シフトの分析を行った。

3: 分析結果・議論

実験結果 FeO 含有量の高いメルトの硫黄溶解度は、メルト FeO 成分と明瞭な正の相関関係が認められ従来の報告と矛盾しない。しかし FeO 含有量の低いメルトでは硫黄含有量は、CaO 成分と正の相関関係が得られた。

本実験の酸素分圧は $\ln NNO = -3.58$ と非常に還元性である。従って硫黄は硫化物型として溶存すると考えられる。しかし波長分散型 EPMA を用いた SK アルファ線化学シフトの分析により、FeO 含有量の低いメルトにおける硫黄はおもに硫酸型として溶存していることが明らかになった。このことは FeO 含有量の低いメルト中では硫黄は主に $CaSO_4$ 種として溶存する可能性がある。

分析の結果から Fe-S-O 結合および Ca-S-O 結合をもとに化学反応式を組み立てると Eqn. (1) ~ Eqn. (5) を導くことができる。

硫化物型硫黄に関して

$$\log X(FeO) < -2.7$$

$$FeS(\text{sulfide melt}) + O_2(\text{silicate melt}) = FeO(\text{silicate melt}) + S_2(\text{silicate melt}) \dots \text{Eqn. (1)}, \log K(1) = -6.01$$

$$\log X(FeO) < -1.3$$

FeS(sulfide melt) FeS(silicate melt)...Eqn.(2) , logK(2)=-3.31

-1.3<logX(FeO)<-1.0

FeO(silicate melt)+FeS(sulfide melt) Fe2S0(silicate melt)...Eqn.(3) , logK(3)=-1.91

-1.0<logX(FeO) –1.0

2FeO(silicate melt)+FeS(sulfide melt) Fe3S02(silicate melt)...Eqn.(4) , logK(4)=-0.94

硫酸型硫黄に関して

CaO(silicate melt)+S02(gas)+02-(silicate melt) CaS04(silicate melt)...Eqn.(5) , logK(5)=2.27 (±0.03)

これらの式を用いることで硫化物型・硫酸型硫黄として溶存している硫黄量を計算することが可能である。

硫化物型硫黄・硫酸型硫黄がメルト中において共存している場合、S2-+202 S042-...Eqn.(6)の酸化還元反応式により支配される。そして Eqn.(6)を用いて計算される酸素分圧は、実験酸素分圧と一致するはずである。しかし計算の結果求めた f02 は、実験酸素分圧より logfo2 で約 2.0 高く求まる。これは

S2-(sulfide melt)+C02(gas) COS(gas)+0.502(gas) ...Eqn.(7)により硫黄がガス相に拡散していったことに起因すると考えられる。