

SVC050-P03

会場:コンベンションホール

時間:5月23日 16:15-18:45

ガスバッグ採取による火山ガス水蒸気水素同位体比測定の試み Trial of measuring hydrogen isotopic ratios of water vapor in fumarolic gas collected in a gas bag

実政 光久^{1*}, 佐伯 和人¹, 中村 美千彦², 大場 武³, 土山 明¹
Mitsuhiisa Sanemasa^{1*}, Kazuto Saiki¹, Michihiko Nakamura², Takeshi Ohba³, Akira Tsuchiyama¹

¹ 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻, ² 東北大学大学院理学研究科地学専攻, ³ 東海大学理学部化学科
¹ Graduate School of Science, Osaka Univ., ² Graduate School of Science, Tohoku Univ., ³ School of Science, Tokai Univ.

1. はじめに

火山ガス中水蒸気の水素同位体比はマグマ水や天水などが混合する熱水系の構造を反映し、火山の活動状況を測る指標の一つである。我々は小型無人飛行機など移動体による火山ガス採取のためにガスバッグを用いて採取する方法を検討している。ガスバッグで得られる水は少量なので、水の水素同位体比測定のために Zn shot 法 (Coleman et al., 1982) と呼ばれる亜鉛を用いた還元処理法で水を還元した。しかしガスバッグ採取水の Zn shot 法の成功率が低かったため、その原因を検証した。

2. 火山ガス試料

試料は伊豆大島三原山の剣ヶ峰噴気で採取した。内容は、噴気を氷水で凝縮した水約 100 mL、噴気すぐ上でガスバッグ 10 L に採取したガス (Bag1,2,3)、噴気から斜面を 10 m 登った所でガスバッグ 10 L に採取したガス (Bag4,5,6) であった。試料採取後、凝縮水はマイクロシリンジで 2 μ L 量り、ガラスラインを用いて Zn shot 法で用いる還元ガラス管に、粒状亜鉛とともに封入した。ガスバッグは同じくガラスラインを用いて水のみを抽出し、還元管に封入した。ガスバッグ試料の水量は最大でおよそ 10 μ L と見積もられた。

3. 実験方法

粒状亜鉛と水を封入した体積 40 mL の還元管を、490 ~ 495 °C のマントルヒーターに、粒状亜鉛のある管底部を加熱部に接するよう投入し、30 分間還元した。還元後は管の壁面に Zn が再凝縮するため、この確認を以って還元成功とした。還元成功した試料は Sercon 社の質量分析器 Geo20-20 で水素同位体比を測定した。

4. 結果

凝縮水の 3 試料は全て還元成功し、およそ $D_{SMOW} = -69\%$ の値を示した。これは (Ohba, 2007) の結果と一致する。一方ガス試料は、Bag2 は 30 分加熱しても還元されなかった。Bag5 と 6 は 30 分加熱しても還元されなかったが、更に 30 分加熱すると還元された。しかし Bag5 は $D_{SMOW} = -78\%$ 、Bag6 は $D_{SMOW} = -141\%$ で、同じ場所で採取したにもかかわらず大きな差が生じた。

5. 考察

結果より Zn shot 法の過程に問題があると考えられる。還元過程には Zn の蒸発、拡散、還元反応の三段階があり、いずれも水蒸気圧が高いと阻害される可能性がある。初期水量がこれらの過程にどう影響するか、計算可能な拡散と還元反応について検証した。拡散について、初期水量を 2 μ L と 20 μ L の時の Zn 蒸気の拡散係数をその平均自由行程から導出した。これから拡散方程式を基にした、差分方程式によるシミュレーションで 300 秒後の Zn 蒸気の管内濃度プロファイルを求めた。この結果、水量の異なる 2 つの場合で拡散の様子に大きな差が無いことが分かった。次に 500 °C で還元反応の平衡定数を求め、初期水量 2 μ L と 20 μ L に対して平衡水素分圧を計算した。その結果、Zn が還元には十分量あれば、いずれの初期水量であっても平衡では水素分圧がほぼ全圧となり、全て還元することが分かった。以上の 2 つの計算から、固体 Zn からの Zn 蒸気の供給が十分であれば、気相内に Zn 蒸気は十分拡散し、水とも完全に反応して全て水素に還元することが示唆された。水量過多で Zn shot 法が失敗する原因として残り一つ考えられるのは、粒状亜鉛の酸化膜を割って液体 Zn が現れたときに、蒸発速度 < 酸化速度となって液体 Zn の表面が瞬時に酸化されて膜を生じ、Zn 蒸気が供給されないことである。

キーワード: Zn shot 法, 水蒸気, 水素同位体, 火山ガス

Keywords: Zn shot method, water vapor, hydrogen isotope, fumarolic gas