

火山岩と HCl および SO₂ ガスの反応により 生成する水溶性物質

Water-soluble materials formed by the reaction between a volcanic rock and HCl and/or SO₂ gases

赤木 誠司 (Seishi AKAGI)*

山本 雅弘 (Masahiro YAMAMOTO)**

Experiments on the reaction of a volcanic rock, dacite, with HCl and/or SO₂ gases have been carried out at room temperature to 800°C for understanding of the condition of the formation of water-soluble materials on volcanic ash. HCl reacted with the dacite mainly at low temperatures ($\leq 200^\circ\text{C}$), whereas SO₂ did at high temperatures ($\geq 400^\circ\text{C}$). It was also found that Cl/SO₄ ratios of water-soluble materials were very high at low temperatures, but decreased rapidly with increasing temperature. In the experiments using a mixture of HCl and SO₂, the cation composition at 600°C and 800°C was revealed to be significantly different from that at lower temperatures, suggesting the change in the reaction process with temperature.

Keywords: Volcanic gas, Volcanic ash, Water-soluble material, Cl/SO₄ ratio

I. 序

火山灰水溶性物質は、火山活動に伴い放出される火山灰と火山ガスが反応し生成されと考えられている。よって、火山灰水溶性物質に含まれる Cl や SO₄ は、火山ガス中の HCl や SO₂ がその起源と考えられ、その分析により火山ガスの組成を推定する試みがなされてきた。

野口ほか(1962)は浅間山火口付近で採取した火山灰の水溶性成分を分析し、Cl と SO₄ の間に正の相関があることを示した。Taylor and Stoiber (1973) は中央アメリカの6火山から採取した火山灰の水溶性成分を分析し、それらが噴火中に火山ガスから火山灰に吸着されたこと、並びにその組成が火山ガスの組成あるいは火山ガス凝縮水の組成と類似していることを示した。小坂ほか(1984)は桜島火山において、火山ガスの HCl/SO₂ 比の変化と火山灰水溶性物質の Cl/SO₄ 比の変化が対応すること、並びにその変化が桜島火山の火山活動の推移に対応することを示した。

火山ガスの化学組成は、一般に温度に強く依存することが知られており (Iwasaki et al., 1966), 火山ガスの HCl/SO₂ 比や SO₂/H₂S 比などは、火山活動の指標に

なると考えられている。ところが火山ガスの採取は火山活動が活発化しその重要性が高まると共に危険で困難になる。そこで火山灰水溶性物質の組成から火山ガスの組成を推定し火山活動の推移を考察する試みが、上述の桜島火山のほか、1988~89年の十勝岳の噴火(小坂ほか, 1998)などで行われている。この方法は、容易に採取できる火山灰を用いて簡便に火山ガスの組成を推定し得るという利点がある一方、間接的な方法であるため、火山ガスの組成以外の要因の影響を受ける可能性がある。よって火山灰水溶性物質の特徴や生成過程の解明は、それを利用する上で重要な意味を持つ。本研究は室内実験を通じ反応条件と火山灰水溶性物質の化学組成との間の関係を明らかにすることを目的とする。

II. 実験方法

1. 岩石試料

本実験では比較的最近噴出した溶岩である、雲仙岳平成溶岩(デイサイト)を用いた。岩石試料は、粉碎し、80-150メッシュのものを水洗し、II-5.で述べる処理により検出される陰イオンが十分小さくなったも

* 岡山大学大学院自然科学研究科, 〒700-8530 岡山市津島中3丁目1-1

* Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama 700-8530, Japan

** 岡山大学理学部地球科学科, 〒700-8530 岡山市津島中3丁目1-1

** Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Okayama University, Okayama 700-8530, Japan

のを110℃で乾燥して実験に用いた。岩石試料の化学組成を Table 1 に示す。分析は東京工業大学草津白根火山観測所の野上健治氏に依頼し、蛍光X線分析を行っていただいた。

2. ガス試料

火山灰水溶性物質の生成において主要な火山ガスはHClとSO₂である。よって本実験では、岩石試料と反応させるガスとして、これら2種のガスを、N₂で25%に希釈したものを用いた。また、噴煙は大気中に放

Table 1. Chemical composition of Unzendake-Heisei lava (dacite).

| | |
|--------------------------------|-------------|
| SiO ₂ | 65.10 (wt%) |
| TiO ₂ | 0.57 |
| Al ₂ O ₃ | 15.84 |
| FeO* | 4.08 |
| MnO | 0.09 |
| MgO | 2.25 |
| CaO | 4.76 |
| Na ₂ O | 3.37 |
| K ₂ O | 2.34 |
| P ₂ O ₅ | 0.16 |
| Total | 98.55 |

* Total iron as FeO

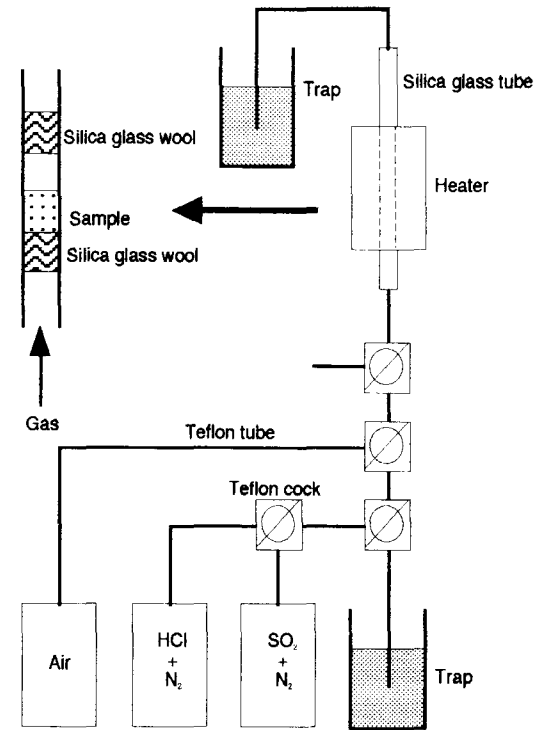


Fig. 1. Schematics of reaction system.

Table 2. Experimental results

| Run No. | Wt (g) | Cl | SO ₄ | Na | K | Ca | Mg | Fe | Al | Cl/SO ₄ molar ratio |
|---------|--------|------|-----------------|------|------|------|------|------|------|--------------------------------|
| Cl-0 | 1.8012 | 32.6 | | 22.9 | 6.7 | 5.5 | 1.2 | | 0.9 | |
| Cl-1 | 1.8011 | 19.9 | | 23.0 | 6.5 | 5.3 | 1.0 | | 7.7 | |
| Cl-2 | 1.8010 | 31.5 | | 18.1 | 7.0 | 3.7 | 1.2 | | 0.3 | |
| Cl-3 | 1.8008 | 33.7 | | 27.0 | 7.6 | 5.4 | 1.8 | | 4.9 | |
| Cl-4 | 1.8013 | 29.1 | 4.2 | 24.4 | 6.2 | 3.8 | 1.4 | | 0.8 | |
| Cl-5 | 1.8019 | 26.3 | 9.1 | 30.2 | 6.8 | 5.9 | 1.8 | | 4.4 | |
| Cl-6 | 1.8014 | 7.1 | | 19.6 | 4.2 | 6.1 | 1.7 | | 1.7 | |
| Cl-8 | 1.8013 | 125 | 6.7 | 81.9 | 9.1 | 9.3 | 1.3 | | 0.5 | |
| S-0 | 1.8014 | | | 24.5 | 7.9 | 5.1 | 0.9 | | 5.4 | |
| S-1 | 1.8011 | | 8.0 | 24.0 | 6.5 | 4.9 | 0.8 | | 9.7 | |
| S-2 | 1.8019 | | 8.8 | 23.7 | 5.8 | 4.7 | 0.7 | | 14.1 | |
| S-3 | 1.8015 | | 11.3 | 26.0 | 6.1 | 4.9 | 0.8 | | 16.9 | |
| S-4 | 1.8020 | | 31.5 | 30.3 | 7.0 | 6.6 | 1.5 | | 4.2 | |
| S-5 | 1.8014 | | 97.3 | 35.0 | 7.3 | 15.6 | 3.3 | | 0.3 | |
| S-6 | 1.8014 | | 164 | 52.5 | 13.5 | 28.6 | 6.0 | | 6.4 | |
| S-8 | 1.8016 | | 132 | 30.1 | 6.4 | 47.6 | 4.6 | | 8.1 | |
| B-0 | 1.8008 | 58.3 | | 30.2 | 9.0 | 8.5 | 2.3 | | | * 39.5 |
| B-1 | 1.8015 | 20.0 | | 22.2 | 5.9 | 4.2 | 0.9 | | 2.5 | * 13.6 |
| B-2 | 1.8017 | 27.0 | | 19.4 | 6.6 | 4.5 | 1.2 | | | * 18.3 |
| B-3 | 1.8014 | 15.7 | 38.6 | 27.1 | 8.0 | 7.1 | 2.0 | | 0.5 | 1.10 |
| B-4 | 1.8013 | 4.4 | 222 | 52.2 | 22.6 | 22.2 | 5.4 | 1.49 | 0.2 | 0.054 |
| B-5 | 1.8014 | 1.6 | 432 | 94.0 | 38.3 | 45.3 | 11.2 | 2.92 | 0.9 | 0.010 |
| B-6 | 1.8008 | 1.4 | 412 | 77.2 | 20.4 | 76.4 | 16.9 | | | 0.009 |
| B-8 | 1.8015 | 1.6 | 359 | 46.0 | 9.9 | 122 | 7.0 | | 0.5 | 0.012 |
| Blank | 1.8556 | 2.1 | | 31.7 | 7.1 | 6.0 | 0.5 | | 7.9 | |

In the first column of Run No., Cl is HCl series, S SO₂ series, and B HCl+SO₂ series.

Numbers following series names indicate reaction temperatures, i. e. 0: room temperature, 1: 100°C, 2: 200°C, etc.

*Calculated assuming 4mg/kg for SO₄

出後、空気と混合、拡散することから、キャリアガスとして、空気を用いた。

3. 実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。実験は φ 8mm のシリカガラス管をシリカウールで仕切り、その中に岩石試料約 2 g をいれ、管状炉にセットし、加熱して行った。ガスは、ボンベからテフロンチューブを通してシリカガラス管に導入した。

4. 実験操作

実験は、各岩石試料について、HCl のみ (Cl シリーズ)、SO₂ のみ (S シリーズ)、HCl と SO₂ の両方を流したものの (B シリーズ) について行った。反応温度は各シリーズについて、室温、100, 200, 300, 400, 500, 600, 800℃ である。各実験とも反応時間は 5 分、ガスの流量は流量計で調節し、HCl・N₂、SO₂・N₂ 混合ガスがそれぞれ 20ml/min (HCl, SO₂ 換算 5ml/min)、キャリアを含めた全流量が 100ml/min である。

5. 処理および分析方法

反応後、岩石試料は、約 1.8 g を精秤して水約 20ml に浸し、24 時間約 80℃ に加温した後ろ過し、25ml の定容としたものを分析に用いた。各成分は、Cl と SO₄ はイオンクロマトグラフ、Na, K は蛍光光度法、他の陽イオンはプラズマ発光分光分析法で定量した。各成分の量は岩石試料 1kg に対する量を mg で表す。

III. 実験結果と考察

実験結果並びにガス試料との反応操作を行わずに処

理したブランクテストの結果を Table 2 に示す。ブランクテストにおいて陰イオンは、Cl は微量、SO₄ は検出限界以下である。一方陽イオンは Fe を除き有意の量が検出される。これらの成分は処理過程において岩石から溶出してきたものと考えられる (赤木・山本, 1995)。

1. 陰イオン

Fig. 2 に各実験における陰イオンの量を、温度に対してプロットした。Cl シリーズでは Cl の量は 600℃ で少なく、800℃ で多くなっている以外、30mg/kg 程度でおおよそ横ばい傾向にある。S シリーズでは SO₄ の量は 300℃ 以下ではわずかであるが、400℃ 以上から増加し、600, 800℃ では 130 ~ 160mg/kg 程度である。B シリーズでは Cl の量は 200℃ 以下の低温で多く、200℃ から 500℃ にかけて温度上昇と共に急速に減少し、500℃ 以上ではごくわずかになる。一方 SO₄ の量は 200℃ 以下では検出限界以下であるが、300℃ 以上から急速に増加し、500℃ 以上では 400mg/kg 前後になる。

B シリーズと Cl シリーズの Cl の量を比べると、200℃ 以下では両シリーズとも室温を除きほぼ同じ値を示しているが、300℃ 以上では急速に減少する B シリーズに対し、減少傾向の見られない Cl シリーズと、その温度パターンが異なっている。

一方 B シリーズ、S シリーズの SO₄ の量を比べるとともに 200℃ 以下では検出限界以下ないしごくわずかであり、この温度での SO₂-岩石間の反応はほとんど進行しないことが示される。300℃ 以上では Fig. 2 に示される温度パターンは似ているものの、SO₄ の生成量は B シリーズの方がはるかに多い。

これらのことから、200℃ 以下の低温では HCl と岩石の反応のみが進行し SO₂ の存在の影響はないと考えられる。また 300℃ 以上において B シリーズと Cl シ

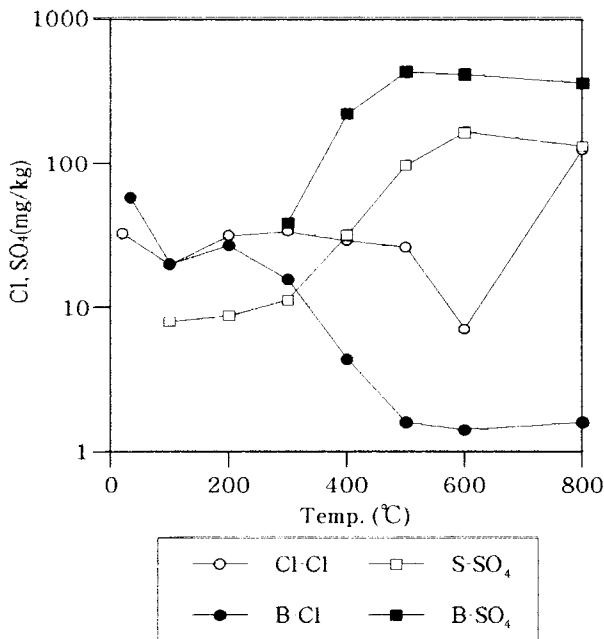


Fig. 2. Variation of Cl and SO₄ contents with temperature.

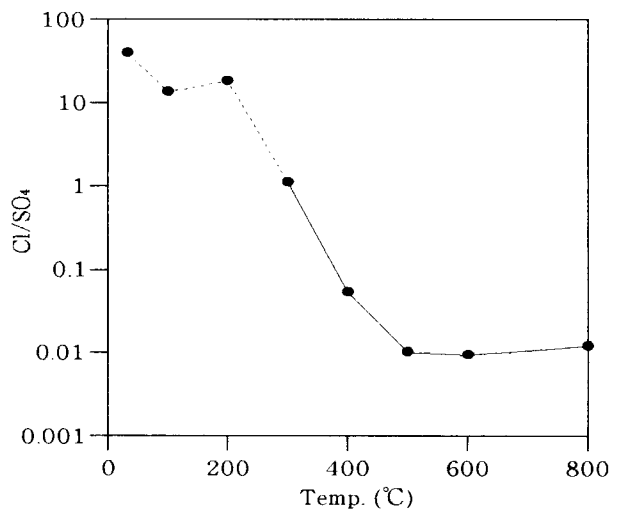


Fig. 3. Variation of Cl/SO₄ ratio with temperature. The ratios at temperatures ≤ 200℃ were calculated assuming 4mg/kg for SO₄

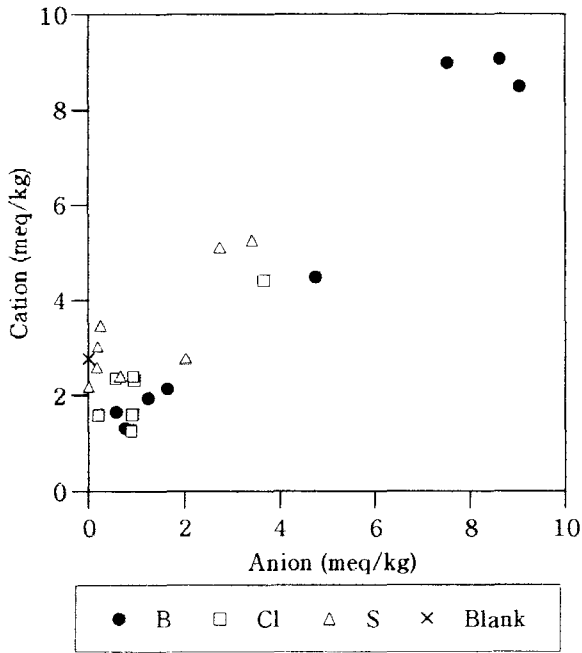


Fig. 4. Plot of total cation vs anion (Cl+SO₄).

リーズのCl量, BシリーズとSシリーズのSO₄量が大きく違うことは, 火山灰水溶性物質の生成において, HCl, SO₂それぞれの火山灰との反応は, 火山ガスの組成 (HCl/SO₂比) にも影響されることを示唆する。

Fig. 3 はBシリーズのCl/SO₄比 (モル比) の温度に対するプロットを示す。ガスのHCl/SO₂比 (モル比) はおよそ1であるのに対し, 生成した水溶性物質のCl/SO₄比は非常に大きな変化を示す。SO₄が検出限界以下 (約4mg/kg以下) のものを, 仮に4mg/kgとして計算すると, Cl/SO₄比は200℃以下では13以上の大きな値であるが, 200~500℃の間は, 温度上昇100℃につきおよそ1桁の割合で急速に小さくなり, 500℃以上では, 0.01前後の非常に小さな値になる。

火山ガスのHCl/SO₂比は一般に高温になるほど大きくなることが知られており (Iwasaki et al., 1966), 上で示したCl/SO₄比の変化はそれと相対する。しかし実際の火山灰においては火山灰水溶性物質の組成は, 火山灰にあらかじめ含まれていた水溶性物質を除けばその噴出以降の高温から低温での反応が蓄積された結果である。よって噴出後の温度降下の過程が異なるとCl/SO₄比に差が生じると考えられる。実際に1990~1994年の雲仙岳火山活動に伴う火山灰では, 時間的, 空間的に接近した試料においてもCl/SO₄比にかなりの差が見られた (赤木・山本, 1995)。よって少数の火山灰試料では火山ガスのHCl/SO₂比を代表し得ない可能性があり, その信頼性を高めるためには多くの試料から平均的傾向を見ることが必要になる。また彼らはHClは低温でも火山灰と反応するがSO₂は高温でなければ反応しない可能性も論じている。本実験の結果はその可能性を実験的に裏付けている。

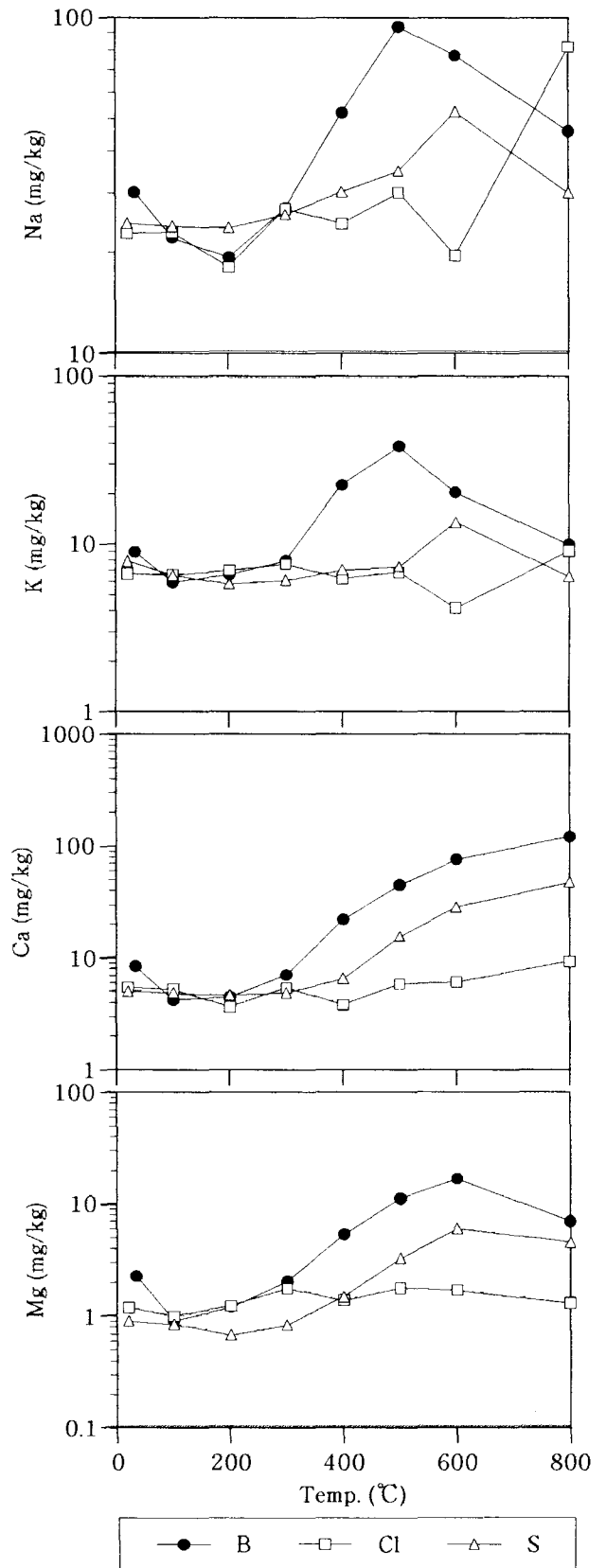


Fig. 5. Variation of cation contents with temperature.

2. 陽イオン

火山灰水溶性物質は火山灰放出時に共存する火山ガスとの反応によって火山灰表面に形成された水溶性塩類であると考えられる。Fig. 4 に示す陽イオンと陰イオンの量の関係 (meq/kg) では、特に水溶性成分の生成量の少ないもので陽イオンが過剰な傾向が見られるが、ブランクの値を考慮すれば陰イオンと陽イオンの量はほぼ対応しており、火山灰水溶性物質が水溶性塩類であるという考えに反しない。

Fig. 5 に陽イオンのうち、Na, K, Ca, Mg の量と温度の関係を示す。各成分とも 100~300℃ の範囲では、B シリーズと CI シリーズの値がおよそ一致している。100~200℃ では陰イオンの組成が B シリーズと CI シリーズではほぼ一致している、すなわち Cl が優勢で SO₄ は少量あるいはほぼ存在しないことから、HCl と岩石の反応の結果のみが生成した水溶性物質に反映され、B シリーズと CI シリーズで同様な値を示すものと考えられる。

400℃ 以上では、Cl/SO₄ 比から見ても SO₂ と岩石の反応が主要になるが、B シリーズと S シリーズを比べると各成分によって様子が異なる。Na と K は B シリーズでは 500℃ でピークになっているのに対し、S シリーズでは 600℃ でピークを示し、両成分の傾向は似ている。Ca と Mg は生成量に差があるものの B シリーズと S シリーズで同様のパターンを示す。以上のことから、200℃ 以下の低温では、SO₂ の存在は反応にほとんど影響せず、HCl と岩石の反応のみにより反応生成物の組成が決まる一方、400℃ 以上の高温では反応生成物に占める Cl の割合は小さいものの、ガスの組成 (HCl/SO₂ 比) によって反応生成物の組成が大きく左右されるものと思われる。

Fig. 6 に B シリーズの K・Ca・Mg それぞれの Na との関係を示した。それぞれ 500℃ 以下ではほぼ直線上に分布し、生成した水溶性物質の陽イオン組成は温度によらずほぼ一定であると考えられる。Na を基準とし近似直線の係数から 4 成分の相対組成を計算すると、Na : K : Ca : Mg = 0.47 : 0.21 : 0.26 : 0.06 になる。一方、600℃ 以上のものはそれぞれ 500℃ 以下のものが分布するラインからはずれており、この温度で生成する水溶性物質の陽イオン組成は 500℃ 以下のそれとは異なることが示される。これは 600℃ 以上では 500℃ 以下とは異なる反応が起きていることを示している。

IV. まとめ

火山岩と HCl, SO₂ ガスとの反応実験の結果、火山灰水溶性物質の Cl は主に低温での反応によって、SO₄ は高温での反応によって生成すると考えられる。そのため Cl/SO₄ 比は温度により非常に大きな変化を示し、低温では非常に大きく、温度上昇と共に急速に小さくなり、高温では非常に小さな値を示す。各温度での反応生成物の組成を見ると、100~200℃ では S シリーズのものは反応が進んでおらず、B シリーズと CI シ

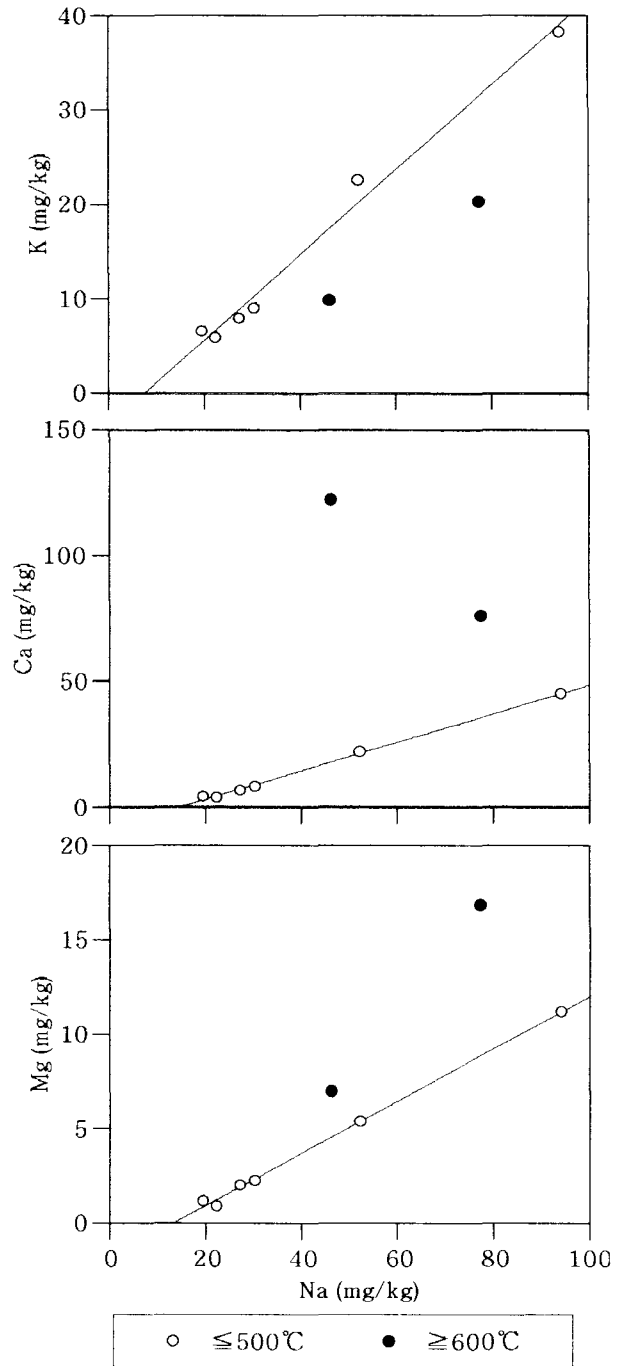


Fig. 6. Plot of K, Ca and Mg vs Na of B-series.

リーズのものにほとんど差がないことから、この温度での反応に SO₂ は関与しないものと思われる。一方 400℃ 以上では B・CI シリーズの Cl の値、B・S シリーズの SO₄ の値が大きく違うことから、ガスの組成が反応に影響を与えていると考えられる。B シリーズでは、500℃ 以下で生成する水溶性物質の陽イオン組成は主要 4 成分についてはほぼ一定であると考えられる。600℃ 以上では 500℃ 以下とは組成が異なり、異なる反応が起きていることが示される。

謝辞 東京工業大学草津白根火山観測所の野上健治博士には岩石試料のXRF分析をしていただいた。本理学部の岡野治博士には様々な助言をいただいた。地球化学講座の学生の皆様には様々な面でご援助いただいた。以上の方々に深く感謝します。

引用文献

- 赤木誠司・山本雅弘 (1995), 雲仙火山 1990～94年の火山活動に伴う火山灰水溶性物質. 岡山大学地球科学研究報告, 2, 55-62.
- 平林順一 (1982), 桜島火山の地球化学的研究. 火山, 第2集, 27, 293-309.
- Iwasaki, I., Ozawa, T., Yoshida, M., Katsura, T., Iwasaki, B. and Kamada, M. (1966), Differentiation of magmatic emanation. *Bull. Tokyo Inst. Technol.*, 74, 1-57.
- 野口喜三雄・神谷宏・中山弘 (1962), 浅間山火山灰の水溶性成分. 日本化学雑誌, 83, 47-50.
- 小坂文予・平林順一・小沢竹二郎 (1984), 桜島火山から放出された火山ガス組成. 科学研究費報告書: 火山ガス測定による噴火予測に関する基礎研究, 14-26.
- 小坂文予・野上健治・平林順一 (1998), 十勝岳 1988-1989年噴火で放出された火山灰の付着水溶性成分. 火山, 第2集, 43, 25-31.
- Taylor, P. S. and Stoiber, R. E. (1973), Soluble material on ash from active Central American volcanoes. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 84, 1031-1042.