

# 霧島硫黄山で採取した噴気の化学組成・安定同位体比（2015年12月～2018年1月）\*

## Chemical composition and stable isotope ratio of the fumarolic gases sampled at Iwoyama volcano, Kirishima, Japan (Dec. 2015 to Jan. 2018)

東海大学\*\*, 気象研究所\*\*\*, 産業技術総合研究所\*\*\*\*

Tokai University\*\*, Meteorological Research Institute\*\*\*

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology\*\*\*\*

### 1. 概要

2015年12月から2018年1月にかけて、霧島硫黄山で繰り返し、噴気を採取・分析した。噴気の $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{He}/\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 比は2016年5月頃まで上昇したが、同年7月以降低下し、2017年1月から9月にかけては停滞した。これらの比は熱水系内におけるマグマ起源成分の比率を反映していると考えられる。その後、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{He}/\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 比は2017年10月、11月にかけて協調的に上昇し、その後低下した。2017年11月から2018年1月にかけては、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比が低下したものの、 $\text{He}/\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 比は上昇した。これらの比の変化から地表付近の浅い領域では若干温度が低下し、熱水系深部ではマグマ起源成分の比率が増加しつつあると推定される。

### 2. 噴気の採取・分析

硫黄山では、図1に示す噴気孔a, b, c, hで噴気を採取した。噴気を採取するために、金属チタン管を噴気孔に差し込み、管と孔の隙間を砂などで注意深く塞いだ。次にチタン管にゴム管を接続し、ゴム管の出口を真空ガラス瓶のコックに接続した。真空ガラス瓶にはあらかじめ高濃度のアルカリ性水溶液（KOHあるいはNaOH）20mlを封入した。真空ガラス瓶のコックを慎重に開けることにより火山ガスをアルカリ性水溶液に吸収させた。安定同位体比の測定のために噴気を水冷したガラス二重管に通し、凝縮水を採取した。採取後の噴気の化学分析は、主に小沢の方法[1]に従った。

### 3. 結果

2017年5月に山頂付近で火山ガスの放出量が増大したが、2017年9月に放出量は低下したように感じられた。その後、2017年11月まで放出量の少ない状態が継続し、2018年1月には若干放出量が増大

\* 2018年3月8日受付

\*\* 大場武, 西野佳奈, 沼波望

\*\*\* 谷口無我

\*\*\*\* 篠原宏志, 風早竜之介

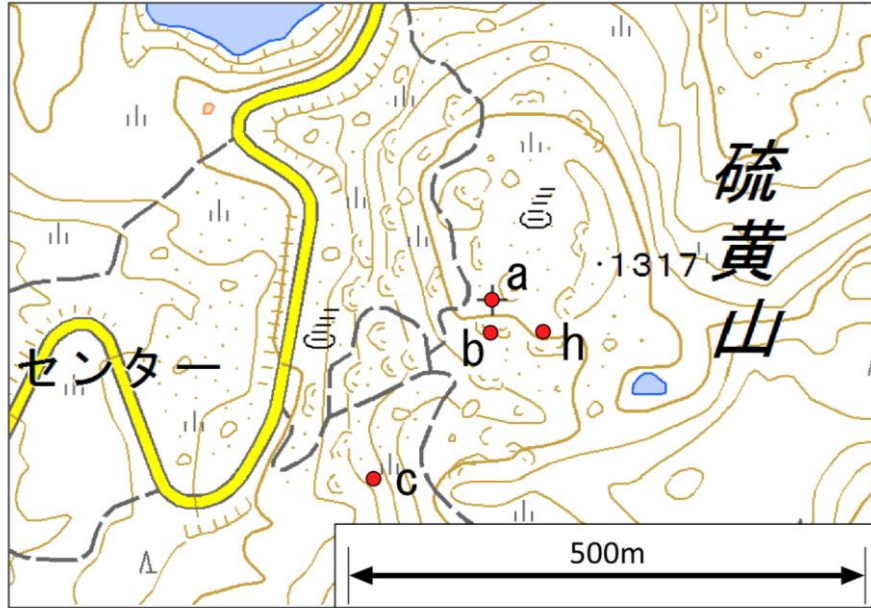


図1. 硫黄山噴気 a, b, c, h の位置 (背景の地図として, 国土地理院 1/25000 地形図を使用した)

Fig.1. Location of fumaroles a, b, c and h at Mt. Iwoyama Kirishima Japan (The topographic map provided by Geographical Survey Institute was used for background)

表1. 霧島硫黄山噴気の化学組成, 安定同位体比, 見かけ平衡温度 (AET)

Table 1. Chemical composition and isotopic ratios of fumarolic gases with the apparent equilibrium temperature (AET) at Mt. Iwoyama, Kirishima Japan

Location	Date	Temp °C	H2O %	CO2 %	H2S %	SO2 %	He %	H2 %	CH4 %	δ D ‰	δ 18O ‰	AET °C	分析
硫黄山-a	2015/12/22	97.2	98.4	1.42	0.12	0.003	2.1E-05	1.7E-04	4.0E-05	-91	-14.1	218	東海大・気象研
硫黄山-a	2016/2/24	97.2	98.2	1.65	0.10	0.008	2.3E-05	7.4E-04	2.1E-05	-52	-6.3	278	東海大・気象研
硫黄山-a	2016/5/6	95.3	97.8	2.02	0.15	0.006	1.9E-05	4.3E-04	2.1E-05	-57	-6.6	252	東海大・気象研
硫黄山-a	2016/8/30	96.9	98.3	1.42	0.30	0.005	1.2E-05	8.8E-04	1.6E-05	-41	-5.3	265	東海大・気象研
硫黄山-a	2017/1/17	96.4	99.2	0.65	0.18	0.007	4.3E-06	1.5E-03	6.0E-06	-43	-3.6	295	東海大・気象研
硫黄山-a	2017/5/15	96.5	98.8	0.66	0.22	0.230	5.5E-06	4.7E-02	8.8E-06	-42	-2.2	534	東海大・気象研
硫黄山-a	2017/9/15	106.0	99.1	0.54	0.31	0.022	5.5E-06	2.4E-03	7.7E-06	-48	-3.7	321	東海大・気象研
硫黄山-a	2017/10/18	96.0	99.0	0.87	0.14	0.015	7.0E-06	2.0E-03	5.5E-06	-48	-3.5	319	東海大・気象研
硫黄山-a	2017/11/28	95.9	99.1	0.70	0.20	0.010	8.0E-06	4.9E-03	7.6E-06	-49	-3.7	347	東海大・気象研
硫黄山-a	2018/1/26	96.8	98.9	0.78	0.32	0.008	7.6E-06	2.7E-03	4.5E-06	-48	-3.7	311	東海大・気象研
硫黄山-b	2016/2/24	96.2	98.3	1.58	0.10	0.004	2.2E-05	7.0E-04	1.8E-05	-78	-11.9	269	東海大・気象研
硫黄山-b	2016/5/6	95.2	97.3	2.49	0.17	0.005	2.4E-05	5.5E-04	2.6E-05	-67	-9.2	256	東海大・気象研
硫黄山-b	2016/8/30	95.2	97.5	2.08	0.43	0.006	1.9E-05	1.4E-03	2.8E-05	-56	-7.5	278	東海大・気象研
硫黄山-b	2017/1/17	97.0	99.3	0.55	0.16	0.002	4.0E-06	4.2E-04	5.4E-06	-46	-4.6	238	東海大・気象研
硫黄山-b	2017/5/15	96.6	98.9	0.79	0.16	0.068	1.0E-05	6.0E-02	1.6E-05	-46	-4.0	530	東海大・気象研
硫黄山-b	2017/9/15	96.4	99.3	0.40	0.26	0.004	4.6E-06	2.7E-03	7.4E-06	-44	-1.9	306	東海大・気象研
硫黄山-b	2017/10/18	96.0	99.0	0.82	0.13	0.005	7.6E-06	1.8E-03	4.4E-06	-45	-2.6	301	東海大・気象研
硫黄山-b	2017/11/28	96.0	98.5	1.19	0.25	0.003	1.3E-05	4.4E-03	1.1E-05	-47	-3.4	323	東海大・気象研
硫黄山-b	2018/1/26	96.4	99.1	0.64	0.26	0.001	7.3E-06	1.7E-03	4.9E-06	-44	-1.9	268	東海大・気象研
硫黄山-c	2017/5/15	95.2	99.0	0.80	0.11	0.037	1.1E-05	4.2E-02	1.4E-05	-57	-6.8	499	東海大・気象研
硫黄山-c	2017/9/15	96.1	99.5	0.30	0.21	0.002	4.2E-06	1.1E-03	6.6E-06	-44	-2.7	265	東海大・気象研
硫黄山-c	2017/10/18	96.2	99.0	0.90	0.13	0.002	7.5E-06	3.1E-04	5.7E-06	-48	-3.7	232	東海大・気象研
硫黄山-c	2017/11/28	95.8	98.6	1.16	0.25	0.004	1.3E-05	5.2E-04	1.4E-05	-51	-4.5	247	東海大・気象研
硫黄山-c	2018/1/26	95.7	99.0	0.72	0.26	0.002	7.9E-06	4.5E-04	3.9E-06	-44	-2.7	236	東海大・気象研
硫黄山-a	2016/2/10	95.7	98.7	1.10	0.13	0.015		3.0E-04		-57	-7.0	251	産総研(AIST)
硫黄山-a	2016/3/21	96.4	98.2	1.62	0.11	0.014		4.1E-04		-54	-6.5	263	産総研(AIST)
硫黄山-a	2016/7/26	95.8	98.5	1.21	0.20	0.034		1.1E-03		-48	-6.2	300	産総研(AIST)
硫黄山-a	2016/12/10	95.8	98.6	0.98	0.41	0.003		3.7E-03		-44	-4.1	309	産総研(AIST)
硫黄山-a	2017/2/23	97.0	98.9	0.80	0.23	0.041		4.7E-03	1.2E-05	-43	-3.4	364	産総研(AIST)
硫黄山-a	2017/7/25	95.6	99.3	0.49	0.07	0.091		2.5E-02		-39	-1.6	493	産総研(AIST)
硫黄山-h	2017/7/25	148.0	98.8	0.52	0.32	0.269		2.9E-02		-37	0.2	495	産総研(AIST)

\*AET の計算では平衡圧力を 1bar と仮定した.

したように感じられた。表1に硫黄山で採取した噴気の化学組成、 $H_2O$ の安定同位体比、見かけ平衡温度(AET)を示す。噴気a, b, cの温度は水の沸点程度であったが、噴気hの温度は2017年7月に148℃と、比較的高い温度を示した。図2に示すように、 $CO_2/H_2O$ 比は2016年5月頃にピークに達し、その後は2017年9月まで徐々に低下したが、噴気bとcは2017年11月にかけて上昇し、2018年1月には再び低下した。 $H_2S/H_2O$ 比は2017年10月に低下したが、その後上昇傾向にある(図3)。 $CO_2/H_2S$ 比は $CO_2/H_2O$ 比と類似した変動がみられる(図4)。 $CO_2/CH_4$ 比(図5)と $He/CH_4$ 比(図6)の変動は類似している。即ち、2017年9月までは比較的小さな変動で推移したが、それ以降は大きな変動を伴い上昇した。火山ガス組成から計算される見かけ平衡温度(AET)は2017年5月から7月にかけて500℃に達する高い温度を示した後、9月には300℃程度まで急激に低下し、その後は安定している(図7)。2017年11月と2018年1月の値を比較すると、a, b, cすべての噴気でAETは低下した。AETは火山ガスの成分間で以下の化学反応、



が平衡に到達する温度で、AETはガスの圧力に依存する。本報告では、平衡圧力として1barを仮定した。AETは火山ガスの $H_2/H_2O$ 比と $SO_2/H_2S$ 比に依存する。これらの値は、図8, 9にそれぞれ示すように、2017年5月~7月の期間、高い値を示したが、2017年9月以降は低い値を保っている。噴気に含まれる $H_2O$ の水素同位体比(図10)と酸素同位体比(図11)は、2016年2月から2017年5月にかけて、徐々に高まり、その後は安定している。

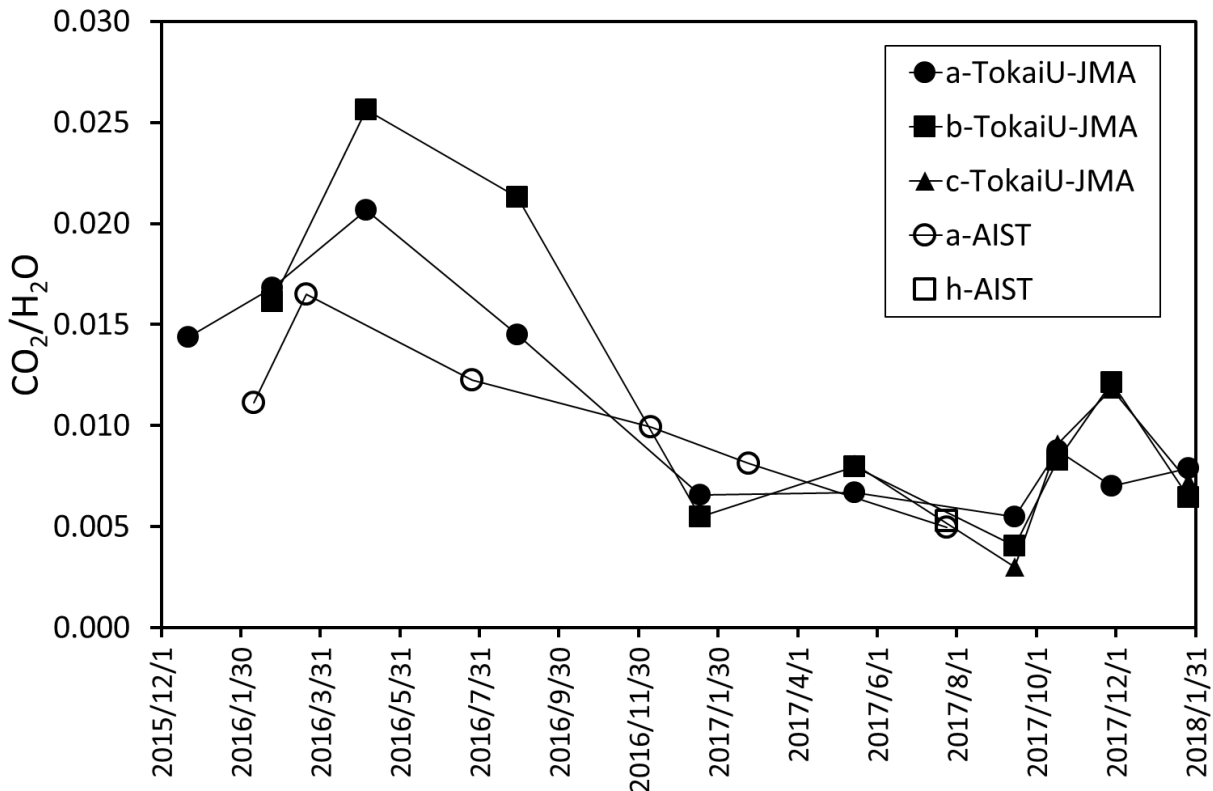


図2.  $CO_2/H_2O$ 比の時間変化

Fig.2. Change in the  $CO_2/H_2O$  ratio of fumarolic gases

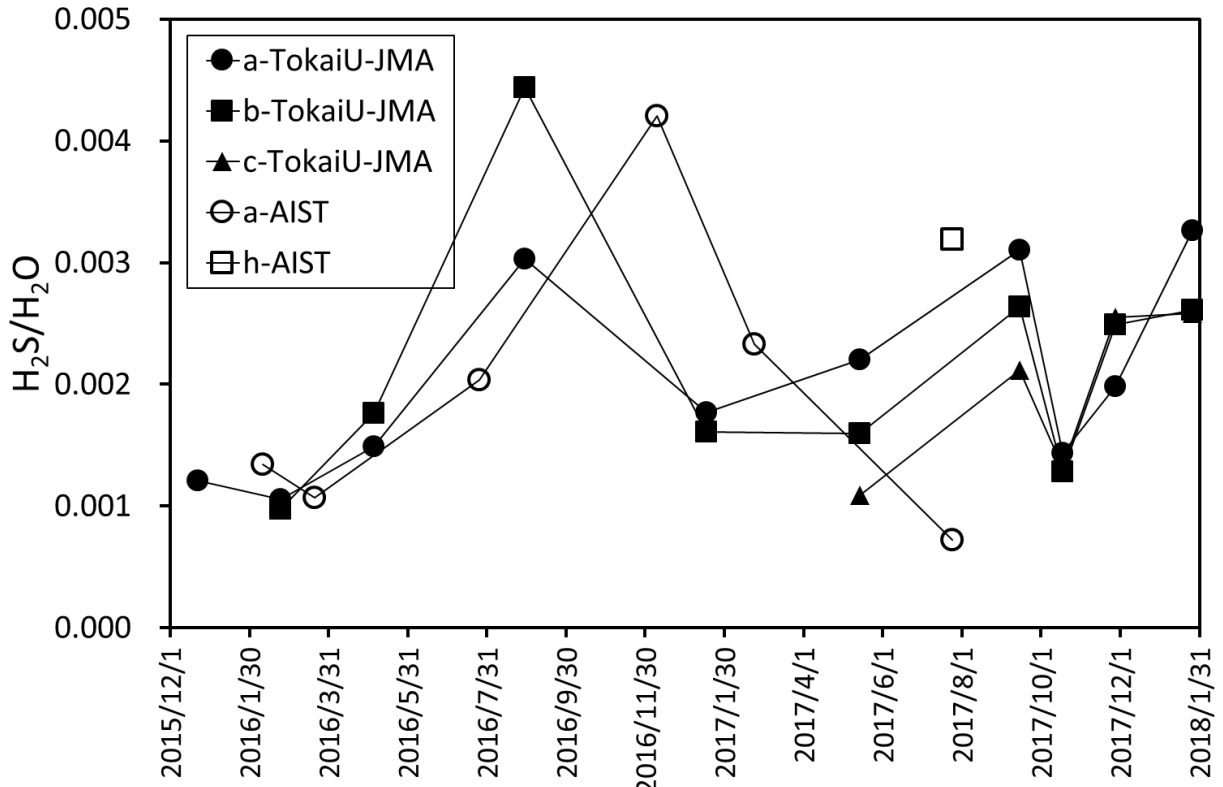


図 3. H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O 比の時間変化

Fig.3. Change in the H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O ratio of fumarolic gases

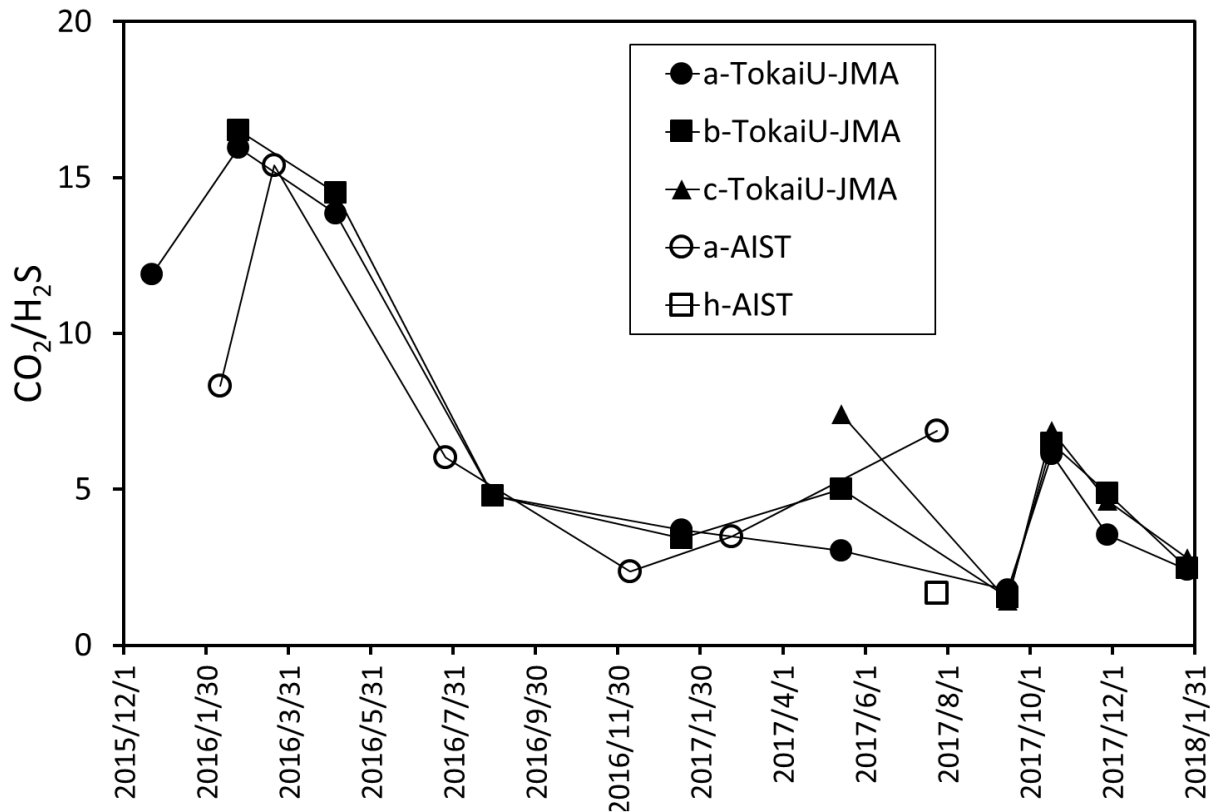


図 4. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 比の時間変化

Fig.4. Change in the CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S ratio of fumarolic gases

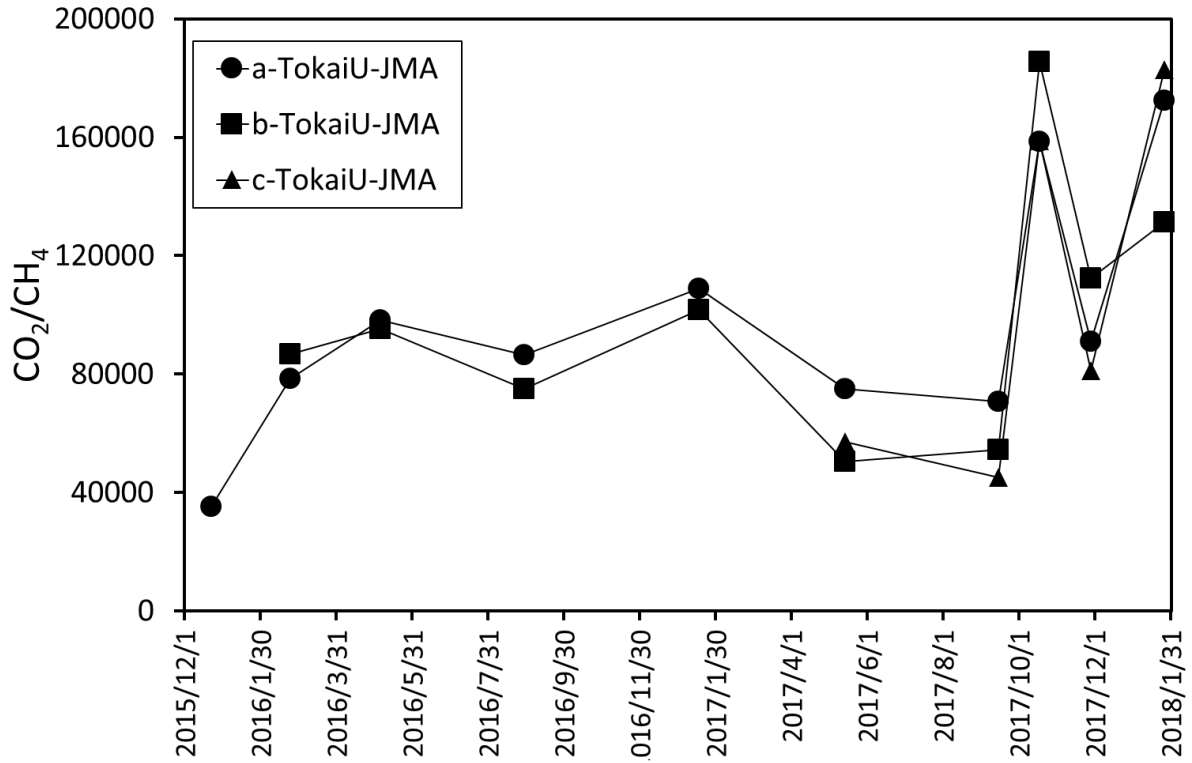


図 5. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>比の時間変化

Fig.5. Change in the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio of fumarolic gases

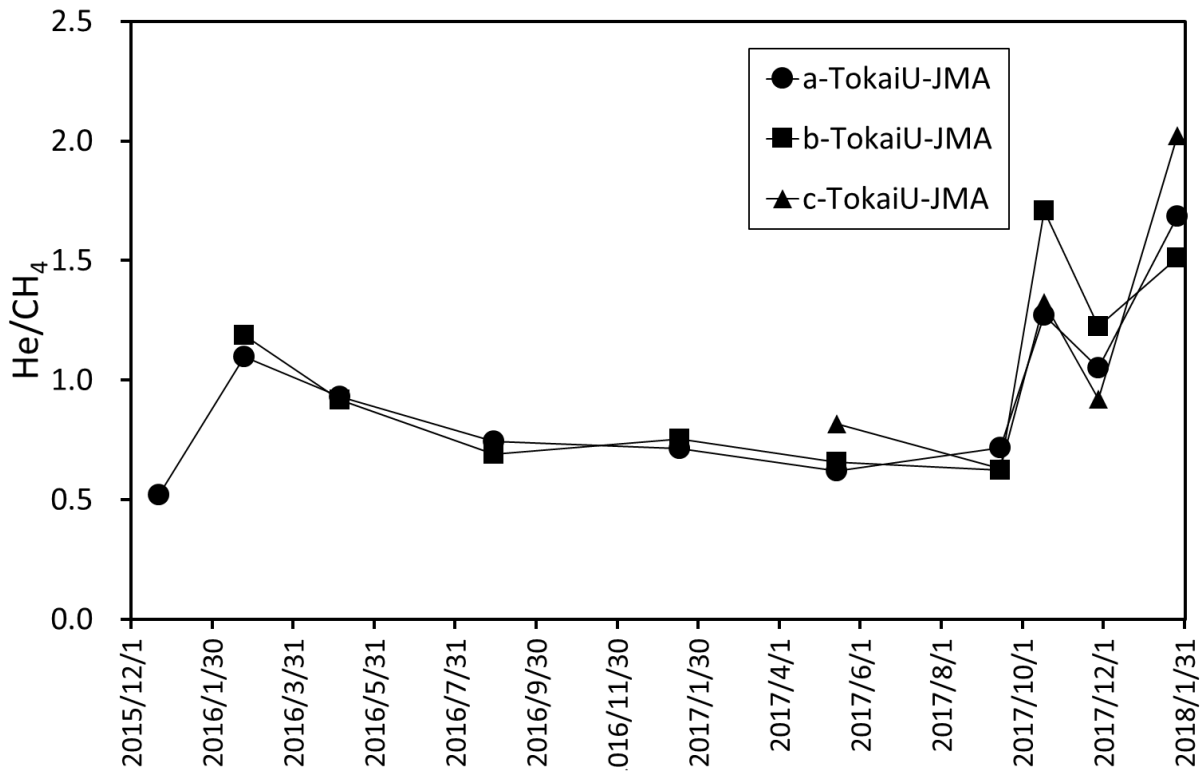


図 6. He/CH<sub>4</sub>比の時間変化

Fig.6. Change in the He/CH<sub>4</sub> ratio of fumarolic gases

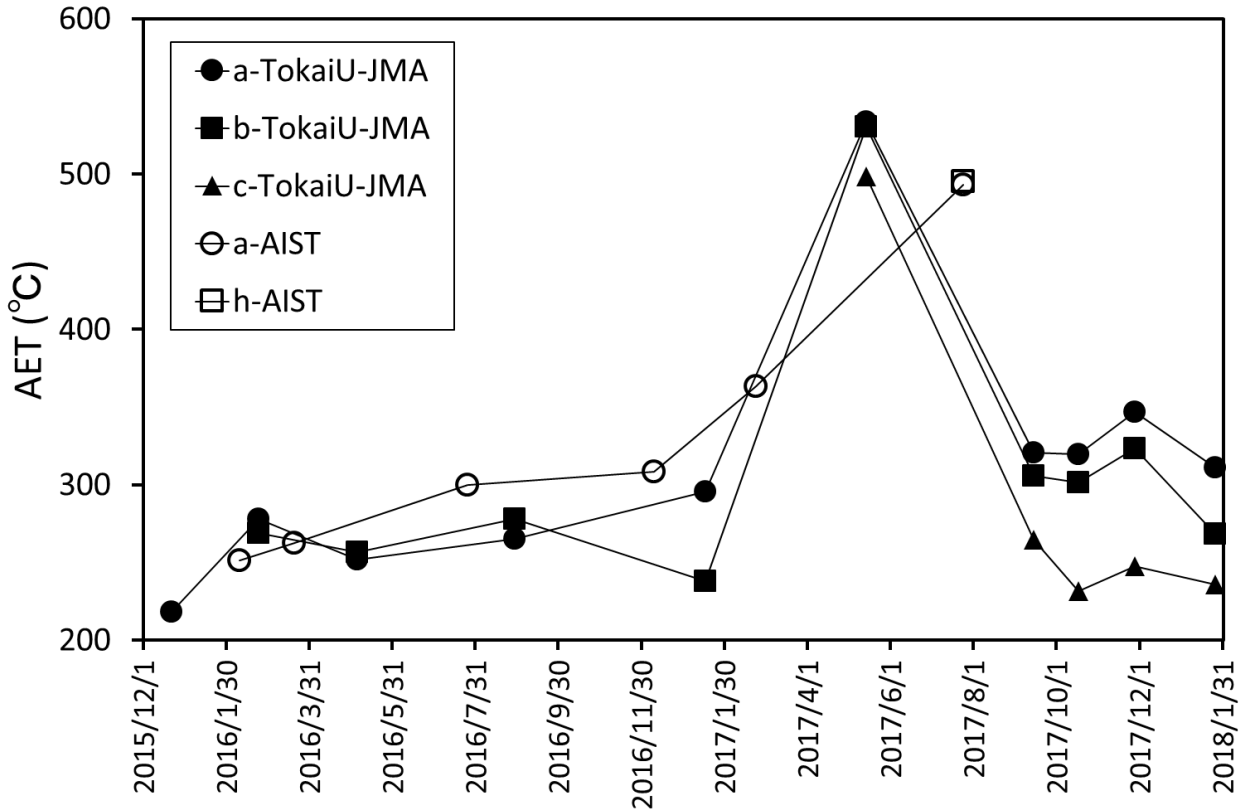


図7. 見かけ平衡温度 (AET) の変化

Fig.7. Change in the apparent equilibrium temperature (AET) of fumarolic gases

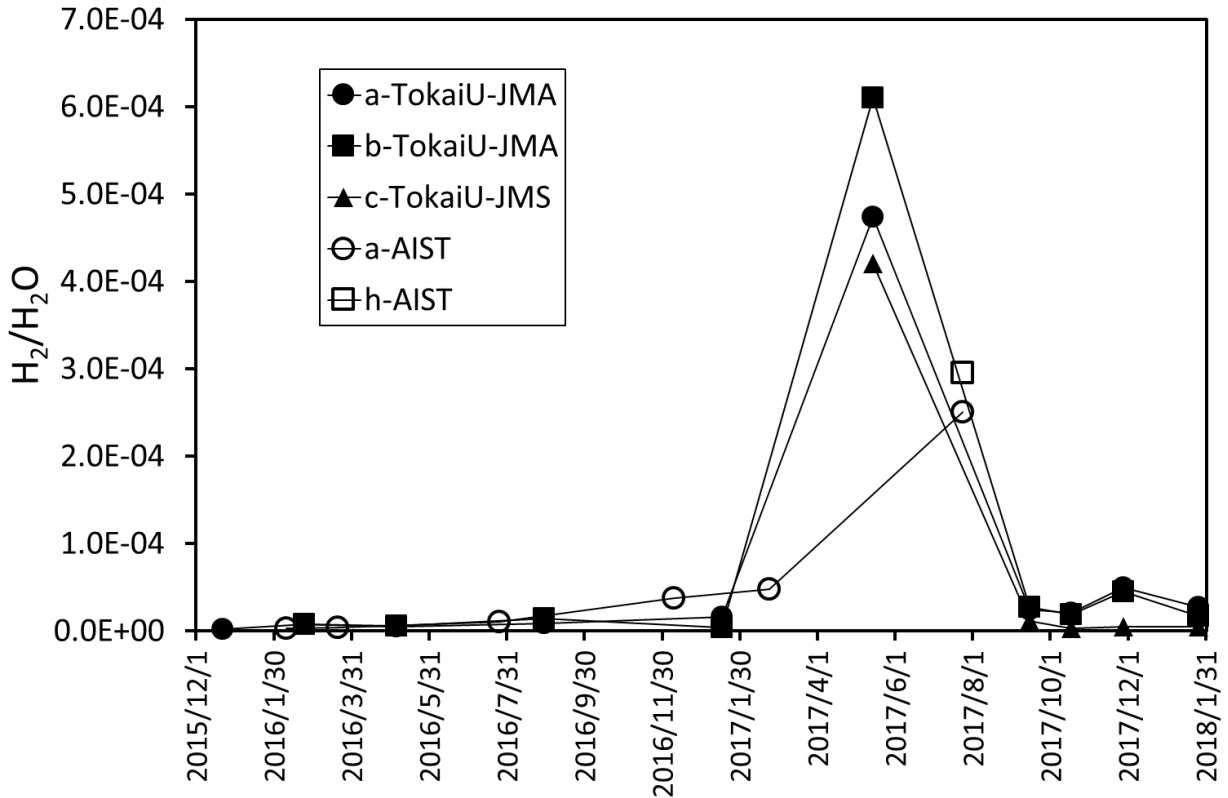


図8. H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 比の変化

Fig.8. Change in the H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O ratio of fumarolic gases

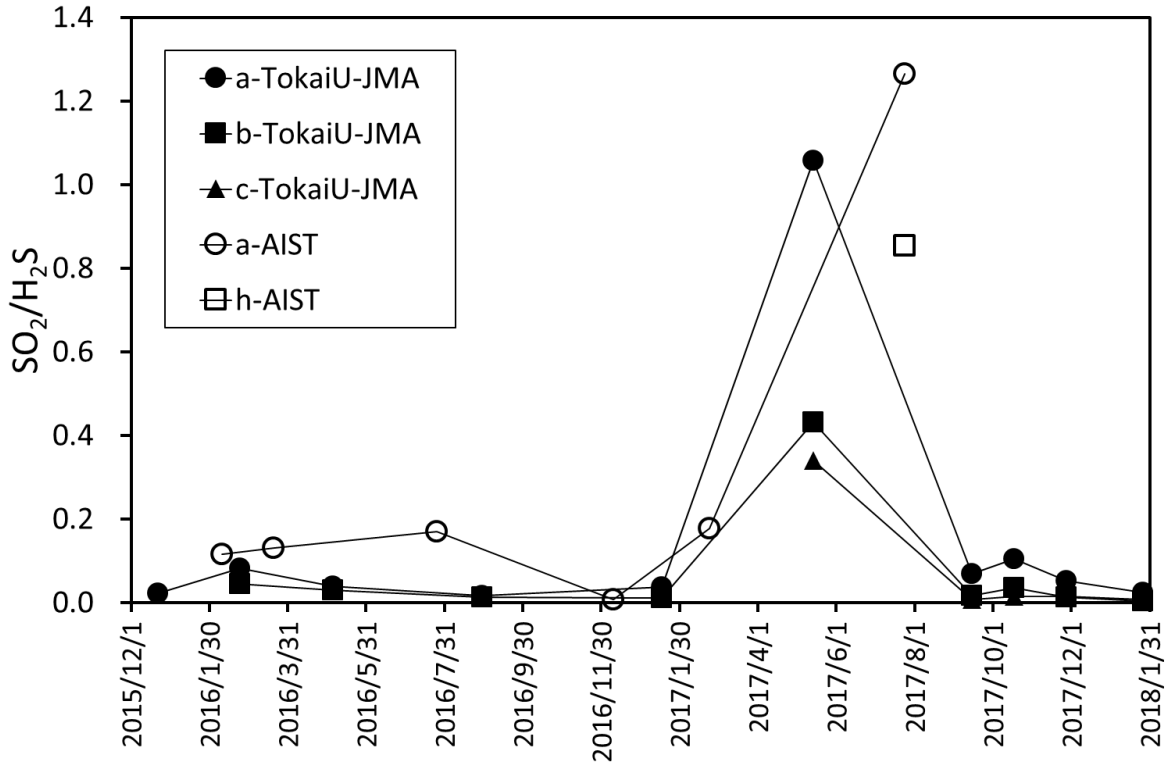


図 9. SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 比の変化

Fig.9. Change in the SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S ratio of fumarolic gases

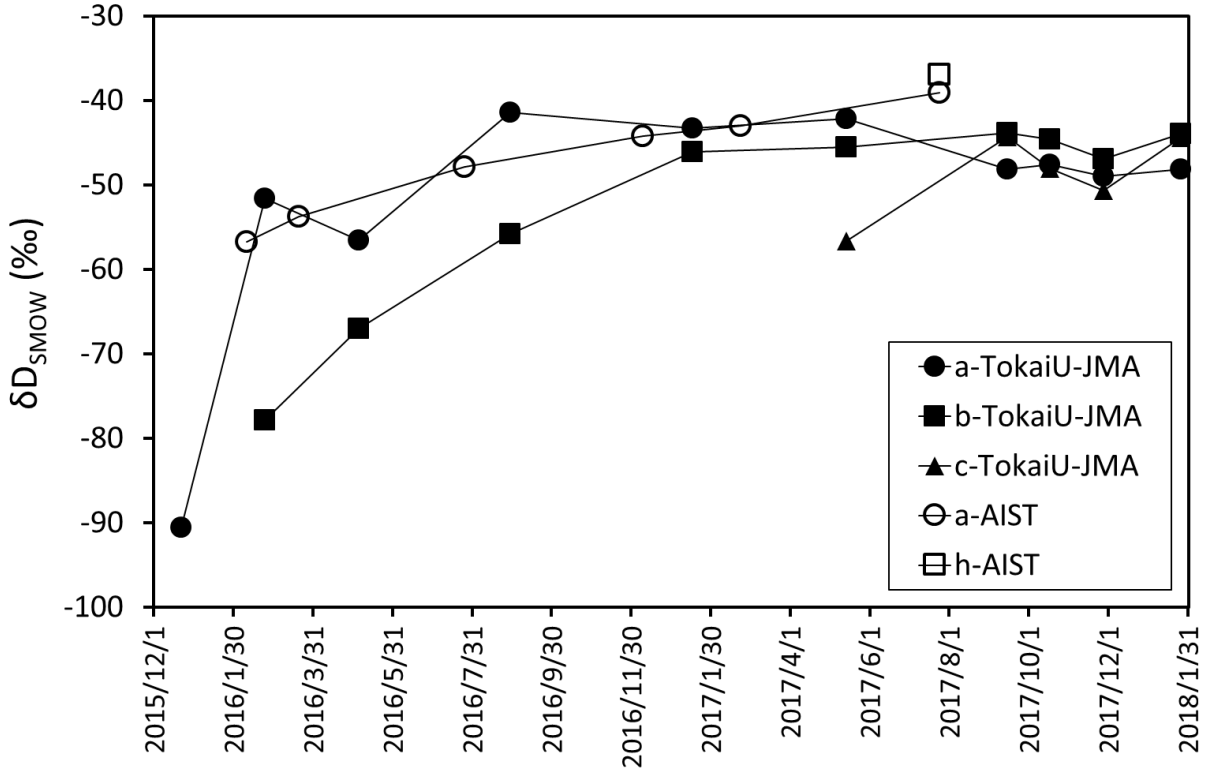


図 10. H<sub>2</sub>O の水素同位体比の変化

Fig.10. Change in the hydrogen isotope ratio of H<sub>2</sub>O

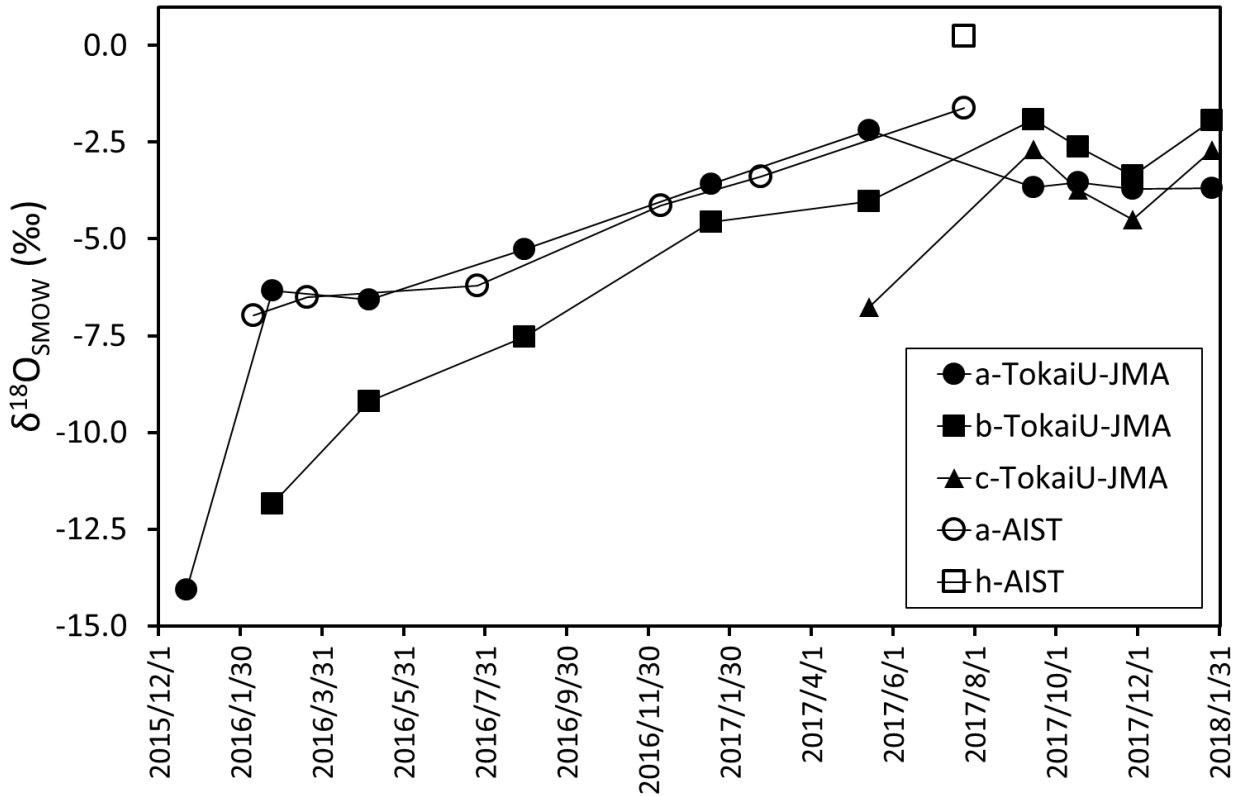


図 11. H<sub>2</sub>O の酸素同位体比の変化

Fig.11. Change in the oxygen isotope ratio of H<sub>2</sub>O

#### 4. 考察

噴気に含まれる He や CO<sub>2</sub> はマグマ起源の成分であり、H<sub>2</sub>S や CH<sub>4</sub> は熱水系で形成される成分に分類される。よって、これらのガスの比である CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, He/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> の上昇は、地下においてマグマ起源流体の比率が上昇していることを示し、火山活動の活発化と対応すると考えられる。実際に霧島硫黄山ではこの対応関係は成立しており、2015 年 12 月～2016 年 2 月の期間、火山性地震が頻発した時期にこれらの比は協調して高い値を示している（図 4, 5, 6）。同様に 2017 年 8 月以降に増加した火山性地震に対応し、2017 年 9 月から 10 月にかけて、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, He/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> は協調して上昇したと考えられる。しかし、2017 年 11 月から 2018 年 1 月への変化には、比によって相違がみられる。即ち、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S は低下したものの、He/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 比は上昇した。

噴気に含まれるガス成分には反応性に相違がある。たとえば、H<sub>2</sub> は最も変化しやすい成分とされ、地表に近い地下の条件（温度、酸化還元ポテンシャル）に影響される。H<sub>2</sub>S も同様で、噴気地帯に見られるように噴気孔の自然硫黄は硫黄成分が沈殿して形成されたものであり、噴気の硫黄成分濃度は地表近く変化している可能性がある。地殻の岩石に含まれる Fe<sup>2+</sup> と H<sub>2</sub>S が反応して火山ガスから H<sub>2</sub>S が失われる可能性もある。一方で、CO<sub>2</sub> や CH<sub>4</sub> は比較的变化し難い成分であり、He は希ガスのため決して地下を移動する過程で失われることは無い。これらのことから、変化し難い成分の比である He/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> は比較的深い地下の環境を反映していると考えられる。よって、2017 年 11 月から 2018 年 1 月にかけて生じた CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, He/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 比の変化は、AET の変化に示されるように、地下浅部の温度を示し、一方で



熱水系深部ではマグマ起源流体の比率が上昇しつつあることを示していると解釈される。

## 5. 文献

[1] 小沢竹二郎 (1968) 地球化学におけるガス分析法 (I). 分析化学, 17, 395-405.

## 6. 謝辞

福岡管区気象台は安全確保のために調査実施中に硫黄山の地震活動をモニタリングして下さいました。ここに記して感謝します。本研究実施のために、科研費「火山ガス観測により活火山ポテンシャル診断」(15K12485)を使用しました。