

箱根カルデラ中央火口丘熱水系における火山性流体の化学的進化

大場 武*・澤 毅*¹・平 徳泰*・大和田道子*²・森川徳敏*²・風早康平*²

Chemical evolution of volcanic fluid present in the hydrothermal system developed on the central cones of Hakone volcano caldera

by

Takeshi OHBA*, Takeshi SAWA*¹, Noriyasu TAIRA*, Michiko OHWADA*², Noritoshi MORIKAWA*²,
and Kohei KAZAHAYA*²

Abstract

Fumarolic gases the gases discharged from borehole and hot spring water were sampled at three geothermal areas, Owakudani, Sounjigoku and Yunohanazawa, developed at the flanks of the central cone of the Hakone volcano. The volcanic gases could be classified on the basis of the redox potential and the CH_4/CO_2 ratio as follows: 1) oxidized magmatic gases, 2) partially reduced magmatic gases and 3) reduced hydrothermal gases. For the above sequence, the chemical evolution of gas occurs. A hybrid-type gas—a mixture of magmatic gas and hydrothermal gas—was also observed. An excessively high content of ^{84}Kr and ^{132}Xe was observed in hot spring water in comparison to ^{36}Ar . The excess amount of ^{84}Kr and ^{132}Xe could be generated at boiling, followed by a quick separation of the conjugated vapor phase. The Mn/Mg ratio of the hot spring water was identical to that of the andesitic lava of the central cones. The Fe/Mg ratio of the water was generally smaller than the ratio of the lava, thereby suggesting a deposition of Fe from secondary minerals such as FeS_2 . Several water samples were equilibrated in terms of a precipitation reaction involving FeS_2 at around 200°C , which was supported by a similar temperature range estimated by the SiO_2 geothermometer.

1. はじめに

火山ガスの化学を研究する一つの目的は、地表における観測では到達不可能な地下環境の物理化学的条件を定量的に評価することである。活火山の地下に潜むマグマから放出される揮発性物質は、地殻内を移動し、噴気、土壌ガス、温泉水、火口湖水などとして地表に到達する。ガスは地殻内で移動が早く、地下の物理化学的環境をすばやく地表に反映する。その意味で、噴気などの火山ガスは「地下から届いた e-mail」と言える。

実際の応用として、噴気の地球化学的観測は、火山活動を評価するために利用されてきた。草津白根山では、過去に、噴火に先立ち、たとえば、噴気の $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比が増大し、その一年後に実際に噴火が起きている (Ossaka *et al.*, 1980)。また、2000 年有珠山噴火の前兆として、土壌ガスとして放出される CO_2 の濃度増加が観測されている (Hernandez *et al.*, 2001)。噴気の観測から火山

活動の評価を行うためには、火山活動と組成変化の関係を経験的に実際の観測から見出す必要があるが、変化の原因を演繹的に探る研究も重要である。有史の噴火がなく熱水系が発達し、噴気を放出している火山は数多い。そのような火山の噴気の一つの特徴は、 CO_2 や H_2S にとみ、マグマ起源ガスである SO_2 や HCl に乏しい。そのような噴気でも火山活動の変化に対応してガスの組成は変化する場合があるが、その原因を追究した研究例は少ない。

箱根山は、神奈川県西部に位置する活火山で、日本の首都東京から 80 km の距離にある (Fig. 1)。箱根山はカルデラ構造を有し、中央火口丘の山腹には地熱地帯が発達している。中央火口丘を形成するマグマ噴火活動は、約 5 万年前 (久野, 1972) に始まり、約 3 千年前 (小林他, 1997) まで継続したと考えられているが、最終のマグマ噴火活動から現在に至る期間の長さは、全体の

* 東京工業大学・火山流体研究センター 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

* 1 SMG 株式会社 〒222-0033 横浜市港北区新横浜 3-18-14 (旧所属は*)

* 2 産業技術総合研究所・地質情報研究部門・深部流体研究グループ 〒305-8567 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 7 論文, 神奈川県温泉地学研究所報告, 第 39 巻, 1-42, 2007.



図 1. 箱根山の位置

Fig. 1 Location of Mt. Hakone

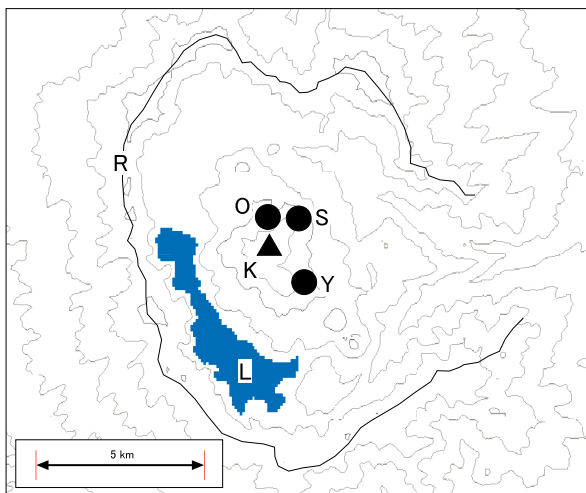


図 2. 箱根山カルデラ内における地熱地帯の位置. 実線 (R) はカルデラのリムを示している. O, S, Y はそれぞれ、大涌谷、早雲地獄、湯の花沢地熱地帯. K は中央火口丘のひとつである神山の山頂位置. L は芦ノ湖. 等高線は 200 m 間隔.

Fig. 2 Location of geothermal areas in Hakone volcano caldera. The bold curve outlines the rim of the caldera. The filled circles denoted by O, S and Y indicate the geothermal areas, Owakudani, Sounjigoku and Yonohanazawa, respectively, where the volcanic gases and water were sampled. The filled triangle indicates the peak of Kamiyama, which is one of the central cones in the caldera. The filled area that denotes L indicates the Lake Ashi. The interval of contour is 200 m in altitude.

活動継続期間に比べて、はるかに短く、今後マグマ活動が再開しないとは断言できない (町田、1971)。約 3 千年前の噴火時には、中央火口丘神山が山体崩壊し発生した岩屑なだれによって、早川が堰き止められ、芦ノ湖が形成された (大木・袴田、1975)。

箱根山で有史の噴火活動はないが、カルデラ内ではたびたび火山性地震が群発する (萬年、2003)。特に、2001 年 6 月から 10 月にかけて、活発な地震活動が起こり、中央火口丘の地下で体積膨張が観測され、山体に地殻変動をもたらした (代田・他、2007)。箱根火山のカルデラ内には、15000 人が居住し、平均して毎日 5 万人の観光客が訪れている。箱根山における火山災害を防止するために、火山活動を監視する必要がある。神奈川県温泉地学研究所は箱根山で多項目の観測を 1961 年以来実施している (<http://www.onken.odawara.kanagawa.jp/>)。観測項目は、地震活動、地殻変動、地下水位、温泉水化学組成などであるが、噴気は観測項目に含まれていない。このひとつの理由は、火山ガスの地球化学的観測は自動化が難しく、観測に手間がかかるためであろう。

火山活動の本質はマグマの脱ガス現象であり、マグマ脱ガスに伴い放出される揮発性成分の一部は、火山ガスの成分を構成する。火山ガスは、火山現象を理解する上で本質的に重要な研究対象と言える。現時点で、火山ガスの組成を自動連続的に観測するための技術は限られている。今後、信頼性の高い多成分観測が可能な技術開発が必要である。

火山ガスは、 H_2O を主体とする気体であり、密度が小さい。そのために、地殻内を移動する間に、たとえば、冷却され水蒸気が凝縮するなどの、「変質」作用を受けやすい。地表に現れた噴気は地殻内での凝縮以外にも地下水の混入など複数の作用を受けている。噴気の化学組成や同位体比からマグマに関する情報を抽出するには、噴気が受けている変質作用を正しく理解する必要がある。本研究では、箱根カルデラの中央火口丘山麓に発達している地熱地帯で噴気を採取し、地殻内における火山ガスに対する化学的な作用を調べた。箱根山では、噴気の周辺で温泉水が自然流出している。Oki and Hirano (1970) は箱根山において、温泉水の組成を利用して火山熱水系のモデルを構築した。温泉水は火山熱水系を構成する主要な要素であり、火山ガスの組成と密接に関係していると考えられる。本研究では、噴気の近傍で流出している温泉水も研究対象に含めた。

2. 火山ガス・温泉水試料

本研究では、地熱地帯で自然に放出される噴気、ボー

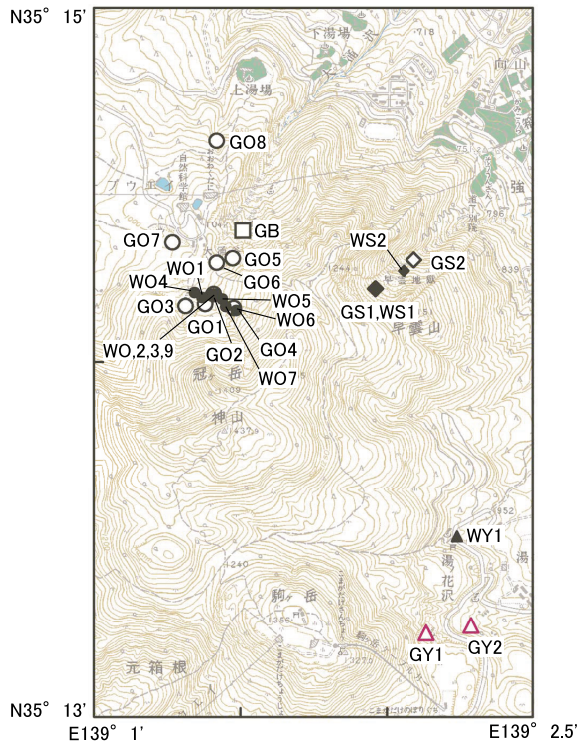


図 3. 本研究で採取した噴気、ボーリング孔、温泉水の分布。背景には、国土地理院発行二万五千分の一地形図を使用。

Fig. 3 Detailed map of the distribution of volcanic gases and hot spring water. The background shows the topographic map issued by Geographical Survey Institute of Japan.

リング孔から放出される火山ガス、自然湧出する温泉水を採取・分析した。箱根山では、中央火口丘のひとつである神山 (K) の周辺に、大涌谷 (O)、早雲地獄 (S)、湯の花沢 (Y) の地熱地帯が存在する (Fig. 2)。試料の詳細な採取位置を Fig. 3 に示す。さらに大涌谷における詳細な採取位置を Fig. 4 に示す。ガス試料の採取地点における写真を Photo-1 ~ 16 (付録参照)、水試料の採取地点における写真を Photo-17 ~ 26 (付録参照) に示す。なお、本論文では、採取した試料の記号として、アルファベットと数字を用いる。記号の最初の文字が、G、W の場合は、それぞれ、ガス、水試料を意味する。記号の二文字目の文字は採取場所を意味し、O、S、Y、B をそれぞれ、大涌谷、早雲地獄、湯の花沢、大涌谷ボーリング孔とする。記号の 3 文字目は数字で、各採取地点におけるガスおよび水試料の通し番号を意味している。

大涌谷の 52 号蒸気井 (Fig. 3、4 の GB) は、箱根温泉供給株式会社の敷地内に掘削されている。蒸気井の孔底深度は 500m である。同社は、大涌谷で複数のボーリ

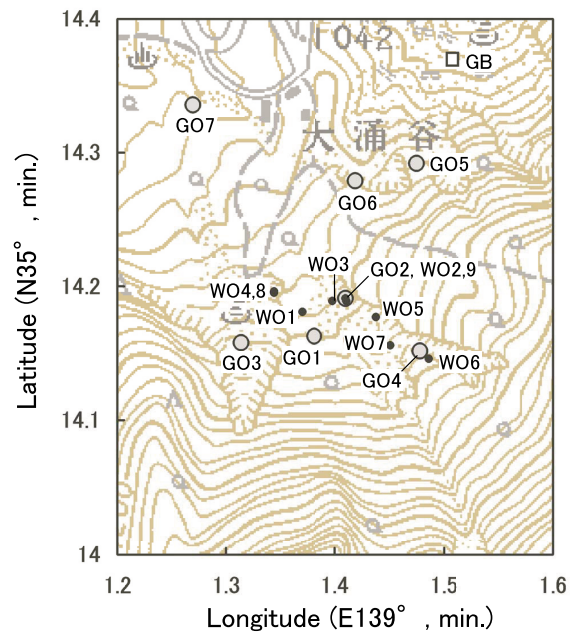


図 4. 大涌谷で採取した火山ガスと温泉水の位置。背景には、国土地理院発行二万五千分の一地形図を使用。

Fig. 4 Detailed map of the distribution of fumarolic gas, bore hole and hot spring water at Owakudani geothermal area. The background shows the topographic map issued by Geographical Survey Institute of Japan.

ング孔から放出される蒸気を筒状の構造物 (以下、ドラムと記す) の中で冷水と混合し、温泉水を調製している。52 号井の蒸気には、 SO_2 と H_2S ガスが含まれており、以下の反応がドラム内で起き、自然硫黄が発生している。



同社は毎朝、冷水の供給を一時的に止め、ドラム内に蓄積した硫黄を除去する作業を行っている。蒸気井からの火山ガスの採取は、冷水の供給を止めているおよそ 30 分程度の短時間内で実行した。GY2 は箱根町が所有する蒸気井から採取したガスである。GB、GY2 以外は全て自然に地表から放出される噴気であった。ガスおよび温泉水の採取地点の位置は、携帯型 GPS により観測した。

3. 火山ガスの採取・分析法

火山ガスの採取には、二口の注射器を用いる簡便かつ

迅速な方法 (Ozawa, 1968) もあるが、本研究では、希ガスを分析対象にしているの、空気の混入を最小限に抑えることができる Giggenbach ボトル (Giggenbach, 1975) を採取に用いた。本研究で用いた Giggenbach ボトルは内容積約 120 ml のパイレックスガラス製真空瓶である。採取の前に、内部に 20ml の 5M KOH 水溶液入れ空気を排気した。Giggenbach ボトルにはテフロン製のスクリュウ式コックが付いており、コックをゆっくり開けることにより、大気と瓶内の圧力差を利用して、自動的に噴気を吸引することができる。

実際の採取では、まず、噴気孔の出口にチタンパイプを挿入し、パイプの出口にゴム管を接続し、しばらく様子を見た。パイプが噴気の熱で温まり、自然にゴム管の端から蒸気が漏れ出るようになったら、Giggenbach ボトルを接続し、コックをゆっくり開け、ガスをボトル内に吸引した。十分な量のガスを吸引したらコックを閉めて、研究室に持ち帰り分析に供した。ガス採取直後はコックの温度が高いが、しばらくして冷却すると、コックの中心棒が熱収縮し、ねじ式のコックが緩む場合がある。空気の混入を避けるために、Giggenbach ボトルのコックは、冷却してから増締めする必要がある。

は、冷却してから増締めする必要がある。

KOH 水溶液に吸収されないガス成分 (R-gas) は Giggenbach ボトル内のヘッドスペースに溜まる。R-gas は、N₂、O₂、H₂、CH₄、希ガスなどの混合物であり、Ar ガスをキャリアに用いたガスクロマトグラフ (GC) で分析した。この際に、ボトル内部の圧力も同時に測定し、Giggenbach ボトルに採取された R-gas のモル数を決定した。GC 分析後に、希ガス分析用に、R-gas の一部を BM ガラス管に分取、封入した。BM 管は、電線などの封入に用いられる硬質ガラスで、He 透過率が低い。BM 管に封入したガス試料は、VG5400 型質量分析計により、希ガス組成、³He / ⁴He 比を測定した。

試料ガスの水蒸気の安定同位体比 (D/H、¹⁸O/¹⁶O) を測定するために、現場で Giggenbach ボトルとは別に、二重ガラス管からなる凝縮器で、凝縮水を 20ml 程度採取した。凝縮水の D/H 比は、金属亜鉛を用いた水素還元法 (Coleman et al, 1982)、¹⁸O/¹⁶O は CO₂-H₂O 平衡法 (Epstein and Mayeda, 1953) で CO₂ 試料を調製し、MAT252 質量分析計を用いて同位体比を測定した。ガスに含まれる CO₂ の安定同位体比 (¹³C/¹²C) を測定するた

表 1 本研究で採取した火山ガス試料および水試料の地点と出口温度。地点座標は GPS により観測した。座標は Tokyo 系に基づく。

Table1. Sampling location of gas and water with their outlet temperature

Location	Category	Code	Date	Temp. °C	Longitude 139deg+ min	Latitude 35deg+ min
Owakudani	Gas	GO1	2005/8/3	92.5	1.381	14.163
Owakudani	Gas	GO2	2005/8/3	96.2	1.410	14.191
Owakudani	Gas	GO3	2005/10/21	95.2	1.314	14.158
Owakudani	Gas	GO4	2005/10/21	96.6	1.478	14.152
Owakudani	Gas	GO5	2005/10/25	96.7	1.475	14.292
Owakudani	Gas	GO6	2005/10/25	97.0	1.419	14.279
Owakudani	Gas	GO7	2005/10/25	95.5	1.270	14.336
Owakudani	Gas	GO8	2005/11/1	94.3	1.419	14.624
52 bore hole	Gas	GB	2005/10/25	152.0	1.508	14.370
Sounjigoku	Gas	GS1	2005/11/1	96.9	1.961	14.206
Sounjigoku	Gas	GS2	2005/11/1	97.6	2.093	14.288
Yunohanazawa	Gas	GY1	2005/11/8	96.4	2.135	13.238
Yunohanazawa	Gas	GY2	2006/1/10	137.0	2.288	13.259
Ohwakudani	Water	WO1	2005/8/3	92.5	1.370	14.181
Ohwakudani	Water	WO2	2005/8/3	92.4	1.410	14.191
Ohwakudani	Water	WO3	2005/8/3	78.7	1.398	14.189
Ohwakudani	Water	WO4	2005/10/21	54.8	1.344	14.195
Ohwakudani	Water	WO5	2005/10/21	93.6	1.438	14.177
Ohwakudani	Water	WO6	2005/10/21	96.5	1.486	14.146
Ohwakudani	Water	WO7	2005/10/21	93.6	1.451	14.156
Ohwakudani	Water	WO8	2005/12/1	83.2	1.344	14.196
Ohwakudani	Water	WO9	2006/1/10	95.2	1.411	14.189
Sounjigoku	Water	WS1	2005/11/1	95.6	1.961	14.206
Sounjigoku	Water	WS2	2005/11/1	94.8	2.058	14.257
Yunohanazawa	Water	WY1	2005/11/8	87.4	2.240	13.510

The coordinate indicated in Table is based on Tokyo-GPS-system.

表2 火山ガスの化学組成。単位は $\mu\text{mol/mol}$ 。nd は検出限界以下を意味する。

Table 2. Chemical composition of fumarolic gas and gas from bore hole

	H ₂ O	CO ₂	H ₂ S	SO ₂	HCl	H ₂	CH ₄	N ₂	O ₂
GO1	992800	4250	2770	39.3	14.4	46.4	0.64	93.0	nd
GO2	995200	3150	1320	18.6	26.5	212	1.63	67.3	nd
GO3	996800	2610	483	9.2	6.3	41.6	0.24	39.0	nd
GO4	996600	2030	1230	22.7	16.0	52.5	0.84	22.5	nd
GO5	991100	5590	3030	36.3	8.3	198	nd	69.6	nd
GO6	995100	2790	1870	24.4	53.9	85.3	0.25	33.4	nd
GO7	988700	7760	3310	33.1	1.6	81.6	1.25	108	nd
GO8	978000	20600	135	123	4.8	500	22.0	558	69.9
GB	987400	6570	3990	1780	166	2.0	nd	110	nd
GS1	991600	4970	3290	75.7	8.1	3.9	1.12	74.4	nd
GS2	990800	4390	4280	48.5	13.7	386	8.87	77.0	nd
GY1	996200	2760	953	12.0	12.5	11.4	1.10	36.9	nd
GY2	989400	5320	2190	110	nd	161	14.3	2280	504

Unit of the concentration of each composition is in $\mu\text{mol/mol}$. nd: not detected.

めに、現場で、50 ml のプラスチックシリンジに満たした 10ml の Ba(OH)₂ 飽和水溶液と、試料ガスを反応させ、BaCO₃ の沈殿を作成した。シリンジを研究室に持ち帰り、沈殿を分離し、真空ラインで磷酸と反応させ、CO₂ に転換し、同位体比を MAT252 質量分析計を用いて測定した。

ガス試料の主要な化学組成 (CO₂、全硫黄、HCl 等) は、Giggenbach ボトルから取り出した KOH 溶液を Ozawa (1968) の方法に従い、湿式分析した。ガス試料の H₂O 量は、試料採取前と後の Giggenbach ボトルの重量差を測定し、それが採取した H₂O の質量に相当すると仮定して計算した。ガスの SO₂ / H₂S モル比は、ヨウ素溶液とガスを反応させ、生成した硫酸イオンと自然硫黄の量を測定する Ozawa (1968) の方法を用いて決定した。

4. 温泉水の採取・分析法

温泉水の温度は採取地点で、デジタル温度計を用いて測定した。溶存 H₂S 濃度を測定するために、採取地点で、温泉水を 5 ～ 20 ml 程度正確に採取し、570 ml のポリビンに投入し、6N HCl を 5ml 加え、試料を強酸性にしてから蓋をして、試料水に溶存している H₂S ガスをポリビン内に拡散させた。その後にポリビン内の H₂S 濃度をガステック製の検知管で測定し、溶存 H₂S 濃度を計算で求めた。温泉水に溶存している希ガスを分析するために、銅管に試料水を泡が入らないように注意して導入し、銅管の両端をクランプで圧着封印した。

温泉水の陰イオン組成は、イオンクロマトグラフにより分析した。温泉水の陽イオンの内、Na と K の濃度は原子吸光光度法により測定した。これ以外の陽イオン濃度、シリカ濃度は、ICP 発光分析法により測定した。水試料の pH は実験室で、Orion 社の pH 複合電極を用いて 25℃において測定した。

5. 火山ガスの分析結果

Table 1 に試料の採取年月日、出口温度、採取地点座標を示す。GB、GY2 は蒸気井からのガスで、それぞれ、152、137℃と出口温度が高かったが、自然噴気の出口温度は、94.3 ～ 97.6℃の範囲を示し、噴気地帯の海拔高度、約 1000m における水の沸点温度、96.5℃に近い。Table 2 にガス試料の化学組成を示す。化学組成の特徴として、全ての試料で H₂O の相対濃度が 97% 以上であり主成分を占めていた。H₂O に次いで多い成分は CO₂ で、3 番目に多い成分は H₂S であった。これらの特徴は GO8 を除いて共通している。GO8 は特異な組成を示している。GO8 は、2001 年以降に大涌谷の北斜面に出現した噴気であり、CO₂ 濃度が他のガス試料に比較して飛びぬけて高いが、一方で H₂S 濃度は他のガス試料に比べて、顕著に低い。

SO₂ は GB で、1780 $\mu\text{mol/mol}$ と高いが、それ以外は 123 $\mu\text{mol/mol}$ 以下であった。HCl も GB のみが、166 $\mu\text{mol/mol}$ と高いが、それ以外は 54 $\mu\text{mol/mol}$ 以下であった。H₂ は GO8 が 500 $\mu\text{mol/mol}$ で最も高く、GB、GS1 は 4 $\mu\text{mol/mol}$ 以下の低濃度であった。CH₄ は GO8 が、22 $\mu\text{mol/mol}$ と、最も高濃度で、GB と GO5 では検出限界以下であった。GO5 は GB に最も近い位置に存在する噴気である。

N₂ は、GY2、GO8 で 500 $\mu\text{mol/mol}$ 以上の高い濃度を示したが、この原因は、空気の混入である可能性が高い。なぜなら、O₂ 濃度を見ると、GY2 と GO8 のみ検出されており、それ以外の噴気では検出されていない。O₂ は地殻内の酸化還元条件では存在しえない化学種であり、O₂ ガスの検出は、試料採取時における空気混入の証拠である。

表 3 火山ガスに含まれる H₂O, CO₂ の安定同位体比と希ガス組成. 希ガスの濃度の単位は, $\mu\text{mol/mol}$.

Table 3 Stable isotope ratios of H₂O and CO₂ with the concentration of rare gases in gas samples

Sample	Date	$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ‰	⁴ He	²⁰ Ne	³⁶ Ar	⁴⁰ Ar	⁸⁴ Kr	¹³² Xe	³ He/ ⁴ He $\times 10^{-6}$
GO1	2005/8/3	-69	-11.8	-0.3	1.98E-02	5.60E-04	3.36E-03	1.00E+00	1.41E-04	1.06E-05	9.2
GO2	2005/8/3	-43	-5.2	0.5	3.30E-02	4.53E-04	2.02E-03	6.18E-01	7.47E-05	5.05E-06	9.1
GO3	2005/10/21	-51	-6.5	-2.1	1.16E-02	2.80E-04	1.02E-03	3.09E-01	3.62E-05	2.66E-06	9.5
GO4	2005/10/21	-53	-6.8	-2.5	8.09E-03	2.75E-04	1.34E-03	3.97E-01	4.94E-05	3.79E-06	9.0
GO5	2005/10/25	-40	1.4	-0.8	2.17E-02	1.78E-04	5.95E-04	1.84E-01	2.06E-05	1.87E-06	8.9
GO6	2005/10/25	-39	-0.1	-1.2	1.19E-02	3.62E-04	1.03E-03	3.09E-01	3.17E-05	2.12E-06	8.7
GO7	2005/10/25	-86	-9.8	-2.3	3.13E-02	6.96E-04	3.68E-03	1.11E+00	1.44E-04	9.82E-06	9.2
GO8	2005/11/1	-75	-12.2	-1.1	6.11E-02	8.00E-03	1.74E-02	5.18E+00	4.13E-04	1.89E-05	8.9
GB	2005/10/25	-32	0.6	-1.1	1.76E-02	1.23E-03	2.43E-03	7.27E-01	6.07E-05	3.58E-06	8.8
GS1	2005/11/1	-61	-4.6	-1.2	1.58E-02	1.34E-03	1.81E-03	5.35E-01	4.52E-05	3.14E-06	8.2
GS2	2005/11/1	-57	-4.3	-1.1	3.26E-02	3.86E-04	2.20E-03	6.67E-01	9.30E-05	7.04E-06	9.1
GY1	2005/11/8	-58	-6.7	-4.3	5.08E-03	2.99E-04	1.55E-03	4.63E-01	5.90E-05	4.17E-06	9.0
GY2	2006/1/10	-49	-6.4	-2.5				2.75E+01			

The unit of rare gas concentration is in $\mu\text{mol/mol}$

Table 3 にガス試料の安定同位体比と希ガス組成を示す。H₂O の $\delta^{18}\text{O}$ は、GO1、GO7、GO8 を除いて、箱根地域の局地天水の値 (Matsuo *et al.*, 1985)、-8.5‰ よりも高い (Fig. 5 の LMW が局地天水)。GB、GO5、GO6 は他のガスに対して顕著に高い $\delta^{18}\text{O}$ を示している。この 3 つの試料は、近接している (Fig. 4)。GB、GO5、GO6 は δD に関しても他のガス試料よりも高い値を示している。

希ガス組成に関しては、個別の濃度だけを見ても、なかなか明確な特徴が見えてこない。希ガスの組成に関しては、付録において詳細に希ガス濃度間の相関を検討する。³He/⁴He に関しては明確な特徴がみられる。全ての試料が、 8×10^{-6} 以上の値を示し、 $8.2 \sim 9.5 \times 10^{-6}$ の狭い範囲に収まった。これらの値は空気の数値、 1.4×10^{-6} に比較して顕著に高い。

6. 温泉水の分析結果

温泉水の化学組成を Table 4 に示す。全ての試料の pH が 4.7 以下であり、酸性を示した。Cl⁻ 濃度は全ての試

料で低く、9 mg/l 以下であった。これに対し、SO₄²⁻ 濃度はどの試料でも高く、440 mg/l 以上を示し、WS1 は最高値として、9600 mg/l に達した。溶存 H₂S の濃度は、WY1 で最も高く、32 mg/l に達した。この温泉は道路わきから湧出している温泉で、強い H₂S 臭を放っていた。WY1 の H₂S 濃度に匹敵するのは、WS1 のみであり、それ以外の温泉水の H₂S 濃度は、6 mg/l 以下であった。WS1 は最も pH (=1.57) の低い温泉水であり、Mn、Fe、Mg、Ca、Al の濃度が最高値を示した。WS2 は pH が最も高く (=4.65)、Al 濃度は、0.17 mg/l と最低値を示した。SiO₂ 濃度は他の陽イオン濃度に比較して変動幅が小さく、217 ~ 363 mg/l の幅に収まった。

Table 5 に温泉水の同位体比と溶存希ガス組成を示す。水試料の $\delta^{18}\text{O}$ は全て、箱根地域の局地天水の数値である -8.5‰ よりも高い値を示した。 δD に関しても、3 つ (WY1、WO3、WO4) を除いて、局地天水の数値である -53‰ (Matsuo *et al.*, 1985) よりも高い値を示した。特に、WO2、WO9、WS1 の δD は、安山岩質火山のマグマ性ガスに特有な値 (Giggenbach, 1992) である -30 ~

表 4 温泉水の化学組成. 成分濃度の単位は mg/l.

Table 4 Chemical composition of water

	pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ S _{aq}	Na ⁺	K ⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	SiO ₂
WO1	2.45	2.3	989	2.5	21	2.4	2.10	43	27	54	29	253
WO2	2.09	3.3	1840	5.6	7.1	0.9	0.99	132	17	37	126	232
WO3	2.59	2.1	1100	0.29	42	5.1	4.95	31	84	124	8.1	314
WO4	2.29	2.6	893	1.2	10	1.4	0.96	30	23	46	44	220
WO5	2.54	4.7	1550	4.3	93	9.7	3.30	57	70	175	45	294
WO6	2.53	3.1	905	0.88	43	3.9	2.31	34	42	94	14	327
WO7	3.34	2.6	445	1.2	33	5.7	1.33	1.6	32	68	2.4	281
WO8	1.99	3.5	2760	0.10	19	1.3	4.66	144	69	106	171	314
WO9	2.11	1.3	2080	2.9	7.5	0.4	1.63	71	26	48	184	233
WS1	1.57	8.5	9580	22.1	75	4.5	14.8	361	245	434	607	363
WS2	4.65	1.5	1330	1.4	87	11.4	8.06	7.1	121	196	0.17	217
WY1	2.28	6.1	798	31.5	23	3.1	0.92	6.7	15	54	22	229

The unit of concentration for each composition is in mg/kg.

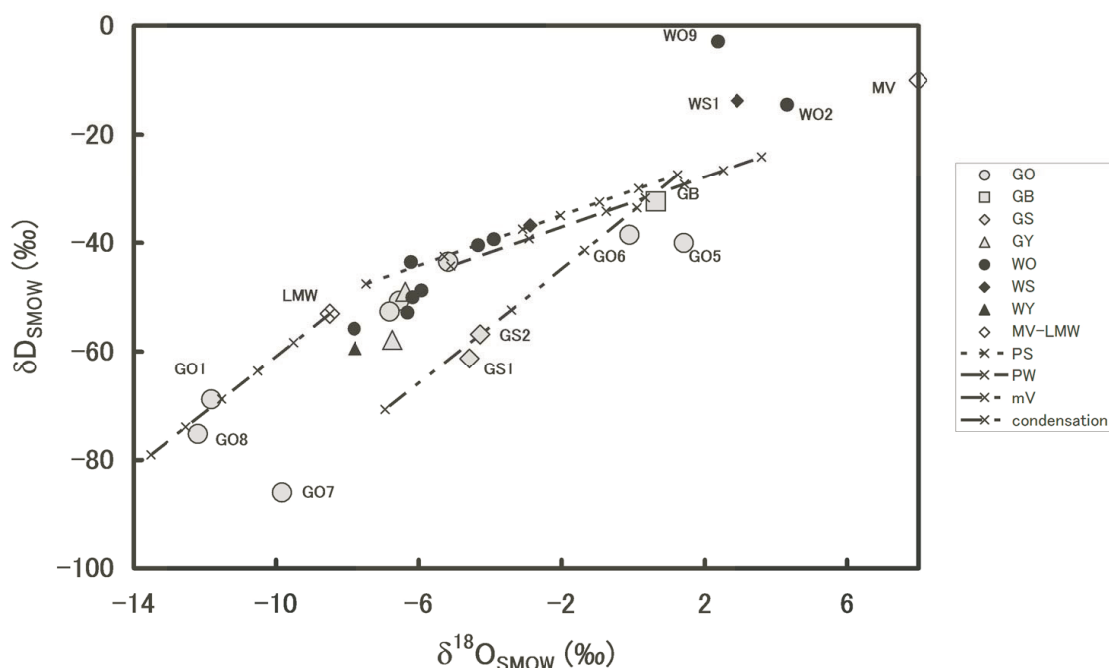


図 5. 火山ガスと温泉水の H₂O 安定同位体比. PS, PW はマグマ性蒸気 (MV, 900℃) と局地天水 (LMW, 15℃) が混合して発生する 200℃の蒸気と熱水. mV は天水が沸騰した場合に発生する蒸気の範囲. Condensation は蒸気が冷却して部分的に水を失う場合の残された蒸気の同位体比.

Fig. 5 δD vs. $\delta^{18}O$ of gas and water samples. PS and PW is the steam and water of 200℃, respectively, which are formed after the mixing of-high temperature magmatic gas at 900℃ (MV) and cold meteoric water of 15℃ (LMW). MV indicates the range of the isotope ratio of the vapor resulting from the boiling of LMW. The condensation signifies a change in isotope ratio of vapor with a partial removal of water due to cooling.

-10‰に匹敵する。溶存希ガスに関しては、³He/⁴He 比は、高い値を示すに過ぎない。
ガス試料に比べて低く、WO5、WO6 で大気値である
1.4×10⁻⁶ (Ozima and Podosek, 2002) よりも高い値を示
したものの、大半の試料は大気値か、それよりも若干

表 5 温泉水の安定同位体比と溶存希ガス濃度. 溶存希ガス濃度の単位は 1 グラムの水に溶解している希ガスを抽出して 1 気圧 25℃に保った場合の体積 (ml).

Table 5 Stable isotope ratio of water and rare gases dissolved in water

Sample	δD_{SMOW} ‰	$\delta^{18}O_{SMOW}$ ‰	⁴ He	²⁰ Ne	³⁶ Ar	⁴⁰ Ar	⁸⁴ Kr	¹³² Xe	³ He/ ⁴ He x10 ⁻⁶
WO1	-50	-6.2	9.66E-09	2.19E-08	7.52E-08	2.20E-05	2.16E-09	1.14E-10	1.68
WO2	-14	4.3							
WO3	-56	-7.8							
WO4	-53	-6.3	3.70E-08	1.15E-07	5.09E-07	1.50E-04	1.69E-08	9.55E-10	1.58
WO5	-39	-3.9	5.44E-09	7.18E-09	4.44E-08	1.30E-05	1.81E-09	1.61E-10	4.54
WO6	-49	-5.9	1.23E-09	1.87E-09	1.23E-08	3.60E-06	5.99E-10	7.23E-11	2.43
WO7	-40	-4.4	4.20E-09	1.07E-08	6.16E-08	1.82E-05	2.25E-09	1.70E-10	1.73
WO8	-44	-6.2	3.32E-08	8.58E-08	2.80E-07	8.24E-05	7.93E-09	4.09E-10	1.74
WO9	-2.9	2.4	1.30E-08	3.53E-08	1.04E-07	3.03E-05	2.83E-09	1.53E-10	1.48
WS1	-14	2.9	6.82E-09	1.21E-08	5.98E-08	1.78E-05	2.43E-09	2.27E-10	2.01
WS2	-37	-2.9	2.05E-09	3.15E-09	2.32E-08	6.82E-06	1.11E-09	1.25E-10	1.97
WY1	-59	-7.8	5.64E-07	2.13E-06	4.34E-06	1.29E-03	9.84E-08	4.52E-09	1.50

The unit of the dissolved rare gas component is in the volume (ml) as gaseous state under standard condition (1atm 25℃) which is dissolved in one gram of water.

7. 考察

7.1. 火山ガスの化学的進化

付録において論じるように、 ^4He は火山ガスの中に含まれる希ガス成分としては、マグマ起源であり、かつ地下を移動する間に、化学反応に関与しないので、減少することがない。そのためにマグマから発散する物質の内火山ガスに含まれる成分の増減を論じる上で基準となる「保存成分」として利用することが可能である。

Fig. 6 は $\log(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O})$ と $\log(^4\text{He}/\text{H}_2\text{O})$ の相関を示している。図において、 $\log(A/B)$ はガス A の B に対するモル比の常用対数を意味している。ガス試料の多くは傾き 1 の直線の近辺に分布している。しかし、GS2 と GO2 は直線の下に、GY1 は直線の上にプロットされている。直線の y 軸切片には、GS2、GO2、GY1 を除いた試料の $\log(\text{CO}_2/^4\text{He})$ の平均値を用いている。ガス試料の CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ は、 $-4.3 \sim +0.5\text{‰}$ の範囲にあり (Table 3)、この値は火山起源の CO_2 として一般的な範囲である。以上から、基本的に CO_2 はマグマに由来する成分であり、 $\text{CO}_2/^4\text{He}$ 比は、3 つの試料を除いてほぼ共通の値を有すると言えるだろう。

GS2 と GO2 が直線の下方に位置することの解釈としては、二通りの考え方がありうる。ひとつは、共通の $\text{CO}_2/^4\text{He}$ 比から外れる試料が、異なる起源を持つと考える。この考え方は、仮に CO_2 以外の成分についても、

特定の試料について、同様な傾向が見られるなら支持されるかも知れない。これとは別に、共通の $\text{CO}_2/^4\text{He}$ 比から外れる試料は、もともとは、共通の $\text{CO}_2/^4\text{He}$ 比を有していたが、何らかの効果を受けて、 $\text{CO}_2/^4\text{He}$ 比が変化したとも考えられる。後者の考え方では、さらに、過剰な He が付加されているか、 CO_2 が残りのガスとは異なる起源を有するか、あるいは、なんらかの効果を受けて、元の CO_2 の量が減少したことになる。He の付加については、GS2 と GO2 が他よりも ^4He に富んでいる傾向は見られない (付録 1 参照 ; Fig. A3)。異なる起源を有する可能性として $\delta^{13}\text{C}$ を比較しても、これらの二つのガスに特徴は見られない。そこで、GS2 と GO2 に元来含まれていた CO_2 がなんらかの効果を受けて減少したと考えるのが適当だろう。GY1 については、マグマ起源以外の CO_2 の付加があったのかもしれない。

Fig. 7 に $\log(\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O})$ と $\log(^4\text{He}/\text{H}_2\text{O})$ の相関を示す。図 7 GO2、GO3、GO8 を除くと、ガス試料は、傾き 1 の直線の近辺に分布しており、共通の $\text{H}_2\text{S}/^4\text{He}$ 比を有する源の存在を暗示している。直線の y 軸切片は、GO2、GO3、GO8 を除く試料の $\log(\text{H}_2\text{S}/^4\text{He})$ の平均値に相当する。Fig. 7 において、傾き 1 の破線に対する y- 軸方向の距離が $\text{H}_2\text{S}/^4\text{He}$ 比の大小に対応している。最も高い $\text{H}_2\text{S}/^4\text{He}$ を有するのは、GB であり、GS1、GY1 がそれに続く。GO8 の $\text{H}_2\text{S}/^4\text{He}$ 比は非常に低い。GO8 は大涌

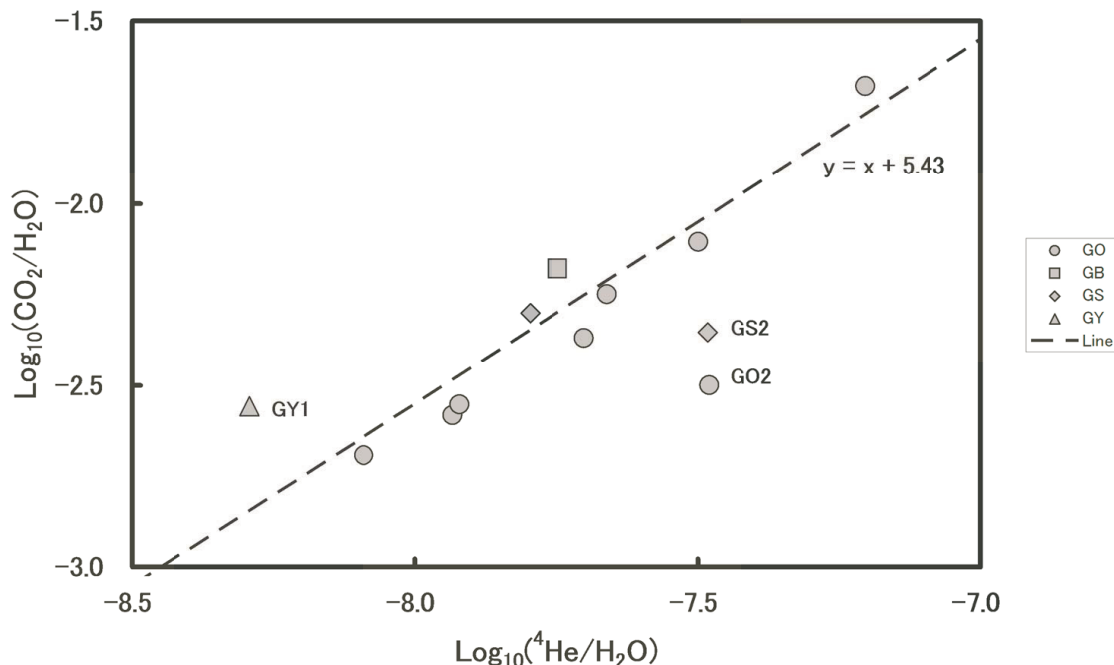


図 6. 火山ガスの $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ モル比と $^4\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ モル比の相関. 破線は $\log(\text{CO}_2/^4\text{He})=5.43$ の組成を示している.

Fig. 6 Correlation between $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ molar ratio and $^4\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ molar ratio in volcanic gases. The dashed line shows the composition of gas at 5.43 for $\log(\text{CO}_2/^4\text{He})$.

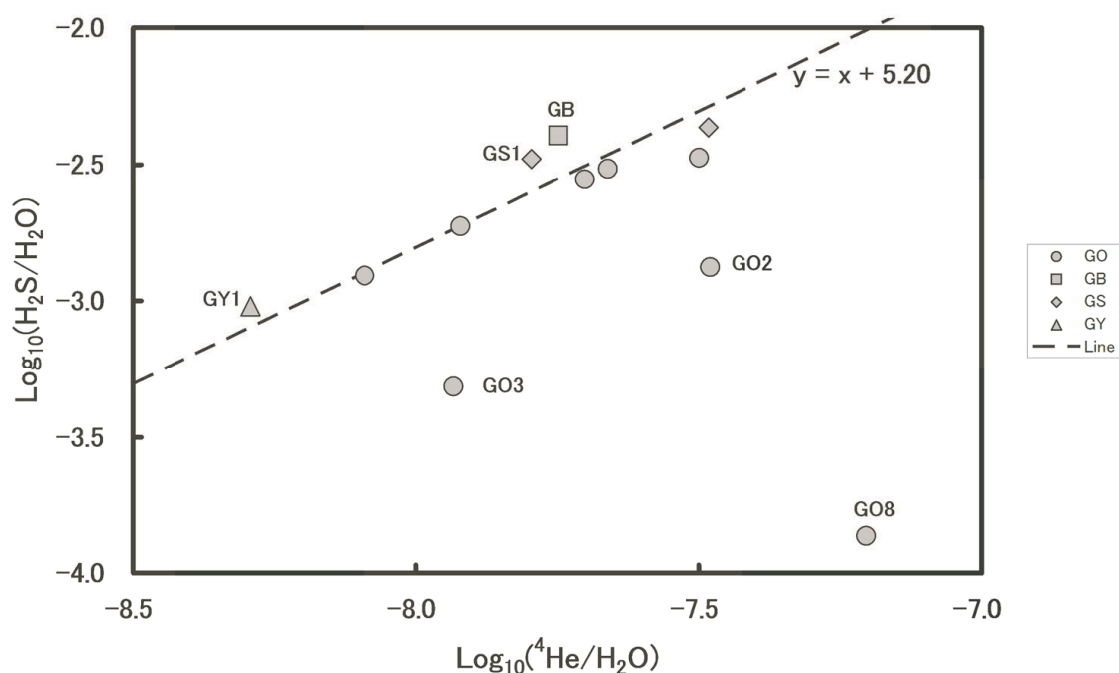


図 7. 火山ガスの $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ モル比と ${}^4\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ モル比の相関. 破線は $\log(\text{H}_2\text{S}/{}^4\text{He})=5.20$ の組成を示している.

Fig. 7 Correlation between $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ molar ratio and ${}^4\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ molar ratio in volcanic gases. The dashed line shows the composition of gas at 5.20 for $\log(\text{H}_2\text{S}/{}^4\text{He})$.

谷北側に最近になり出現した噴気である。GO8 には酸素が含まれているので H_2S が空気酸化されて SO_2 に転換した可能性もある。しかし GO8 の SO_2 が H_2S であったとしても GO8 の $\text{H}_2\text{S}/{}^4\text{He}$ の少なさは際立っている。

Aiuppa *et al.* (2005) によると、 H_2S の空気酸化の速度は遅く、 H_2S が噴気孔出口で空気と混合することにより酸化されることはない。GO8 の酸素は採取の際に混入したので、酸素により H_2S が酸化された可能性は低い。

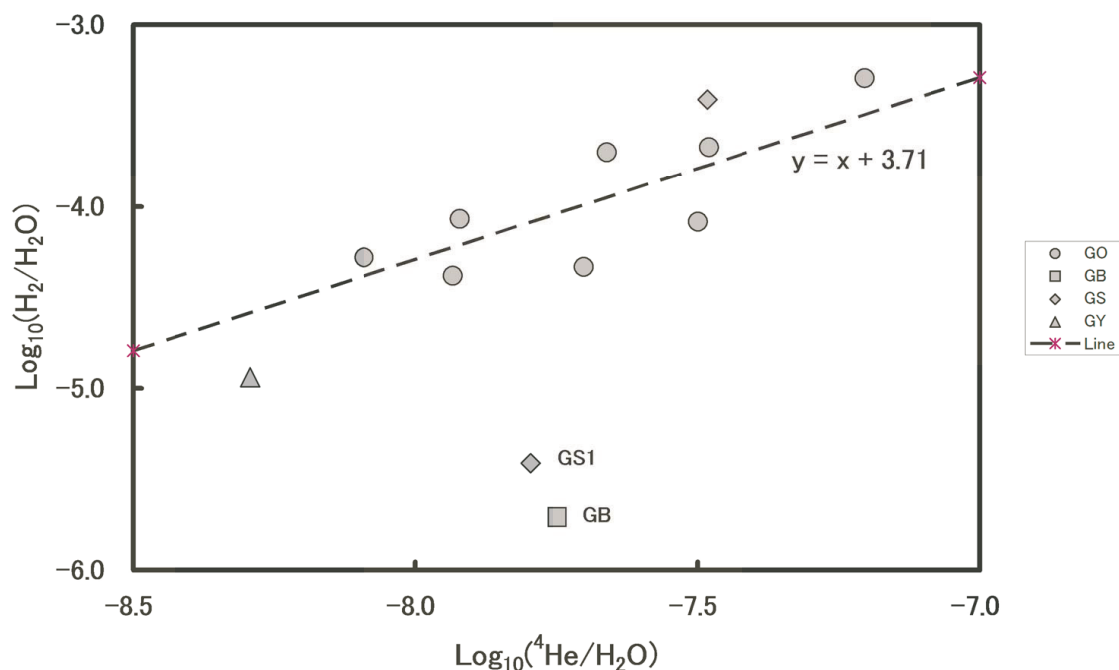


図 8. 火山ガスの $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ モル比と ${}^4\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ モル比の相関. 破線は $\log(\text{H}_2/{}^4\text{He})=3.71$ の組成を示している.

Fig. 8 Correlation between $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ molar ratio and ${}^4\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ molar ratio in volcanic gases. The dashed line shows the composition of gas at 3.71 for $\log(\text{H}_2/{}^4\text{He})$.

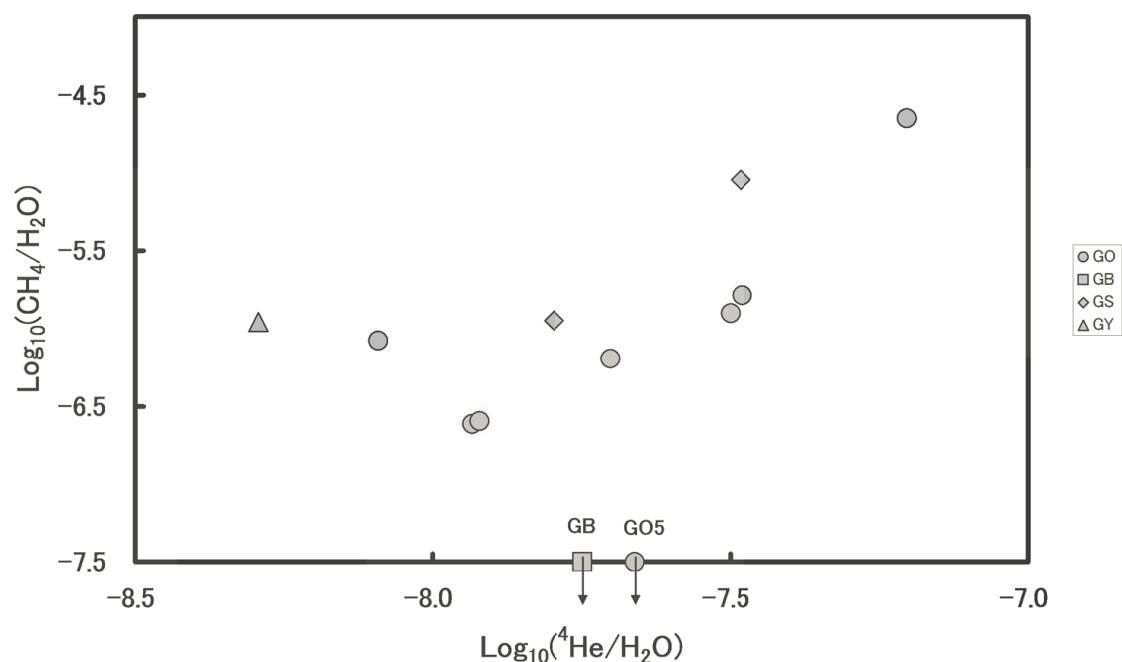


図 9. 火山ガスの $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ モル比と $^4\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ モル比の相関. GB と GO5 は CH_4 濃度が検出限界以下だったので, 便宜的に x 軸上にプロットしてある.

Fig. 9 Correlation between the $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ molar ratio and the $^4\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ molar ratio in the volcanic gases. Since the CH_4 concentration in GB and GO5 was less than the detection limit, the concentration points were arbitrarily plotted on the x-axis.

Fig. 8 に $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比と $^4\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ 比の相関を示す. GS1 と GB は, 他のガスに比較して, 顕著に $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比が低い. この二つのガスを除くと, $\log(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$ と $\log(^4\text{He}/\text{H}_2\text{O})$ の間に弱い相関が見える. Fig. 9 に $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 比と $^4\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ 比の相関を示す. GB と GO5 は CH_4 濃度が検出限界以下であり, 便宜的に x 軸上にプロットしてある. $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 比と $^4\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ 比の間には, 明確な相関が認められない.

各成分と ^4He 濃度の相関から以下のことが言えるだろう. GB は SO_2 , HCl を含有し, H_2O の同位体比が高い (Fig. 5). さらに還元的环境で代表的な成分である H_2 , CH_4 濃度が非常に低く, 酸化的な環境を反映している. 一般的に, マグマ性のガスが冷却した場合, SO_2 と H_2S の酸化還元対により酸化的環境が形成される (Giggenbach, 1987). つまり GB はガス試料のなかでは, マグマ性流体に最も近い特徴を示し, 変質の度合いが小さいガスであると言える. これに対し, GO8 は, H_2 と CH_4 濃度が高く, 還元的な特徴をもち, $\text{H}_2\text{S}/\text{He}$ 比がガス試料の中で最も低い. 対象的にマグマ性流体に最も近い GB は $\text{H}_2\text{S}/\text{He}$ 比がガス試料の中で最も高い. よって, 箱根カルデラ中央火口丘の熱水系で作用している火山ガスの化学的進化は以下のようにまとめることができる.

H_2S の減少

H_2 の増加

CH_4 の増加

これらの作用が最も大きく現れているのは GO8 であり, 作用が最も小さいのは GB である. GS1 は $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比が低く, $\text{H}_2\text{S}/\text{He}$ 比が高いなど, GB に近い特徴を持っているが, CH_4 を含んでいる. GO5 は, CH_4 が検出限界以下であり, H_2O の同位体比が GB に匹敵するほど高い (Fig. 5). さらに GO5 は GB にもっとも近い場所に位置している. しかし, GO5 の $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比はかなり高い値を示す.

ここで, ガス試料の $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比がどのような要因により支配されているか考えてみる. $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比の常用対数は, Giggenbach (1987) により, R_H と定義され, 火山ガスの酸化還元ポテンシャルの有効な指標とされている. Fig. 10 にガス試料の R_H 値と出口温度の関係を示す. Fig. 10 には, ガスの R_H に対する影響を有する複数の緩衝線が描かれている. そのひとつは, 岩石中の Fe^{2+} と Fe^{3+} が決定する還元的な緩衝線である (Giggenbach, 1987). この緩衝線により決まる R_H は, 以下の反応で規制される.

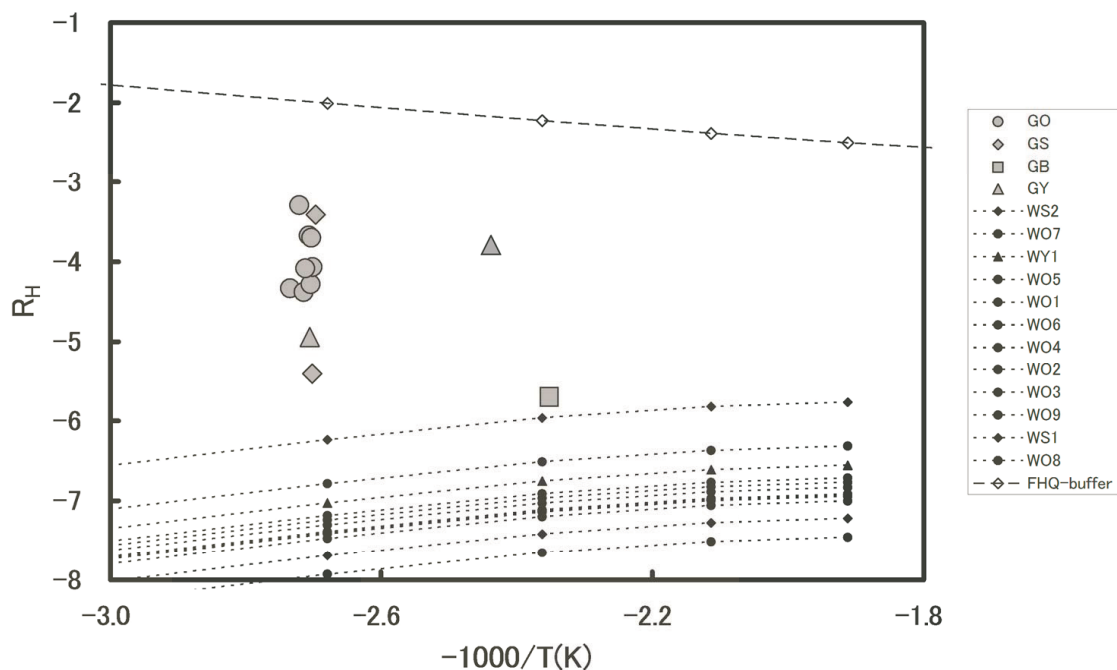
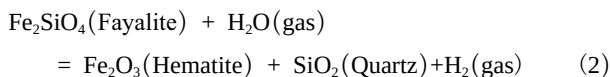


図 10. 火山ガス試料の R_H 値と温度の関係. 破線は, Fayalite-Hematite-Quartz により緩衝される R_H 値の温度依存性を示す. 点線は, それぞれの温泉水によって緩衝される R_H 値の温度依存性. 点線の上下関係は, 凡例の中で記載されている温泉水の上下関係に対応する.

Fig. 10 R_H value of volcanic gases and the temperature. The dashed line shows the R_H value buffered by the reaction in fayalite, hematite and quartz. The dotted curves indicate the R_H value buffered by the composition of each hot spring water. The relative position of the dotted curves corresponds to the relative position of each hot spring water indicated in the legend.



左辺の Fayalite は 2 価の Fe を, 右辺の Hematite は 3 価の Fe を代表している. 実際の地下環境で, これらの Fe は必ずしも鉱物相を形成している必要はなく, 岩石

の石基に含まれていると想定されている. しかし, 熱力学的な計算を行うためには相が必要なので, Fayalite と Hematite が熱力学的な代理物として導入された (Giggenbach, 1997). 反応 (2) で決まる R_H 値の温度依存線を Giggenbach(1987) に従い, Rock-buffer と呼ぶことにする. R_H の温度依存性を計算するために必要な反応平衡定数を Table 6 に示した. Fig. 10 において, 観測

表 6 熱水系で成立する可能性のある化学反応の平衡定数. (g), (aq) はそれぞれ, ガス状態, 溶存状態を示す. 平衡定数の計算には, Helgeson (1969), Helgeson et al. (1978) のデータを利用した.

Table 6 Temperature dependence of equilibrium constant for the reactions involved in hydrothermal system

Reaction	$\log_{10}K$						
	25°C	60°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2$	-1.52	-1.78	-2.01	-2.23	-2.38	-2.50	-2.59
$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	-34.63	-33.00	-31.72	-30.62	-30.05	-29.84	-29.95
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	-19.89	-16.84	-14.02	-11.21	-8.97	-7.13	-5.60
$2\text{FeS}_2 + 4(\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}4\text{H}_2\text{O}) + 7\text{H}_2\text{O} = 4\text{CaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4] + 8\text{SiO}_2 + 15\text{H}_2$	-106.83	-94.28	-82.84	-71.56	-62.63	-55.36	-49.29
$4\text{H}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4 = 2\text{FeS}_2 + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}_2$	20.67	17.49	14.60	11.77	9.56	7.78	6.31
$4\text{FeS}_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	-54.35	-48.56	-43.07	-37.65	-33.49	-29.54	-25.74

(g) and (aq) in the reaction equations indicate the gas and aqueous state of species. The equilibrium constants were derived from the thermochemical data in Helgeson (1969) and Helgeson et al. (1978).

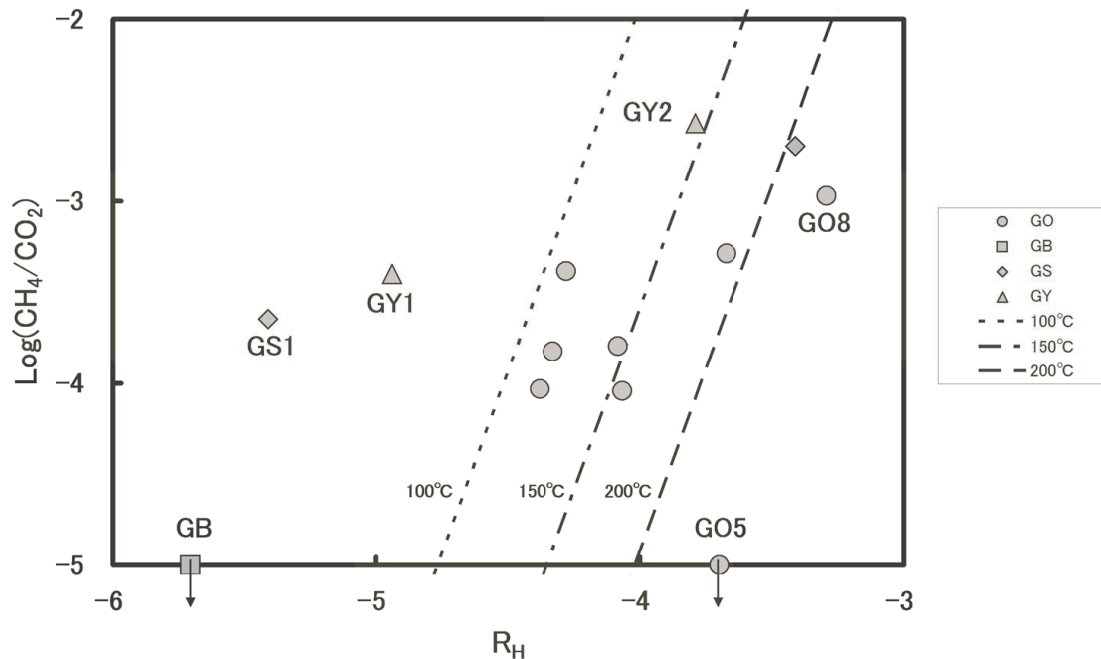
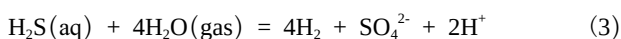


図 11. 火山ガスの R_H と CH_4/CO_2 比の相関. 図中の斜線群は, 反応 (5) の平衡線. GB と GO5 は CH_4 濃度が検出限界以下だったので, 便宜的に x 軸上にプロットしてある.

Fig. 11 Correlation between the R_H value and the CH_4/CO_2 molar ratio in the volcanic gases. The lines indicate the correlation between the R_H value and the CH_4/CO_2 molar ratio equilibrated in reaction (5). Because the CH_4 concentration in GB and GO5 was less than the detection limit, the concentration points were arbitrarily plotted on the x-axis.

されたガス試料の R_H は, Rock-buffer よりも明らかに低い R_H 値を示している。

中央火口丘の地熱地帯では, 噴気に伴い温泉水を放出している場所が多い。箱根山の温泉水には, 硫黄について酸化成分である SO_4^{2-} と, 還元成分である $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ (aq は水に溶けているという意味) が含まれている。これらの成分が以下の反応で, 酸化還元対を構成すると仮定する。



この反応の平衡定数を K_f とすると,

$$\log K_f = 4R_H - \log \left(\frac{C_{\text{H}_2\text{S}}}{C_{\text{SO}_4}} \right) - 2pH \quad (4).$$

ここで, C_i は i 成分の重量モル濃度を示す。 K_f は温度の関数であり, Helgeson (1969) の熱力学データに基づいて計算した値を Table 6 に示す。式 (4) により, 各水試料の分析値に基づいて R_H を温度の関数として描くことができる (Fig. 10)。温泉水の組成により規制される

R_H をここでは, Rock buffer に対比して, Fluid buffer と呼ぶこととする。 Fig. 10 において, Fluid buffer はガスの R_H 値よりも低く, 酸化的であることが分かる。GB の R_H 値は, Fluid buffer の内で最も還元的な曲線に接近している。 Fig. 10 に示されるガス試料の R_H 値の分布は, ガスの酸化還元状態が, 酸化的な Fluid buffer と還元的な Rock buffer の間のせめぎあいによって決定されていることを暗示している。

先に述べたように, CH_4 は保存成分である ^4He に対して相関が低く, マグマ成分とは起源が異なるように見える。 Giggenbach (1987) の地球化学的火山熱水系モデルによると, CH_4 は直接マグマからもたらされた酸化的な流体内にはほとんど含まれていない。 CH_4 は熱水系において Rock buffer により支配される還元的な領域に存在している。その領域は, 酸化的なマグマ性流体の領域を取り囲み, 筒状の分布をしているとされる。

このモデルは, 箱根山の火山熱水系でも適用され得るであろうか? Fig. 11 は, ガス試料について, R_H 値と CH_4/CO_2 比の相関を示している。図中の斜線群は, 以下の反応が飽和水蒸気圧下の 100, 150, 200°C で平衡にある場合の R_H 値と CH_4/CO_2 比の間の関係を表している。

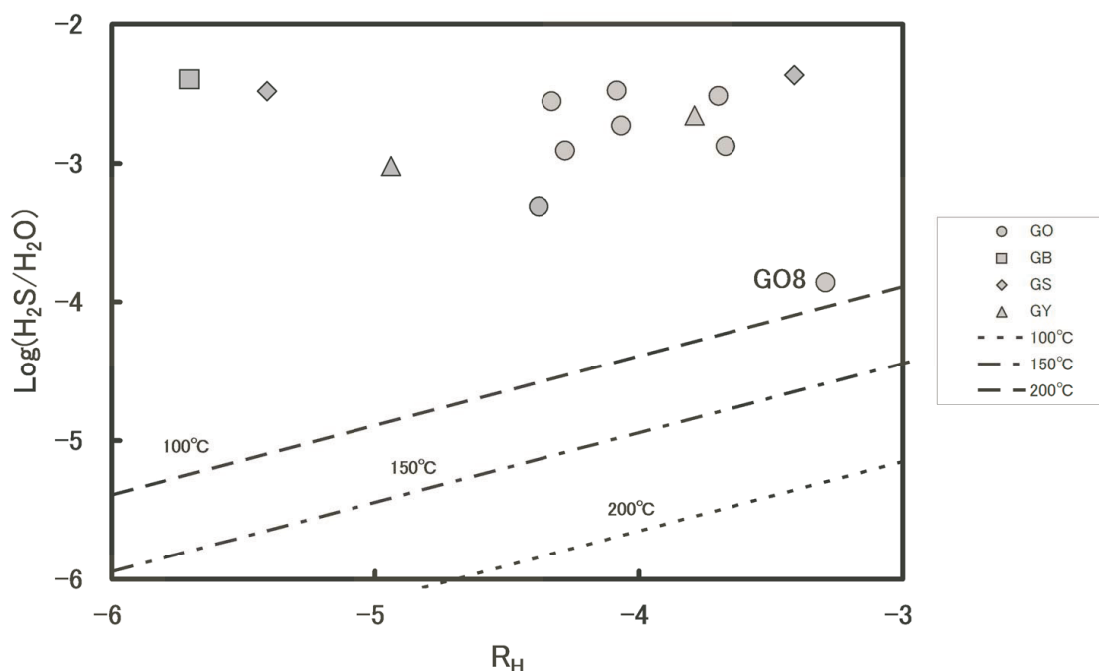
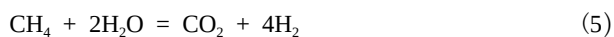


図 12. 火山ガスの R_H と H_2S/H_2O 比の相関. 図中の線は、反応 (6) の平衡線.

Fig. 12 Correlation between the R_H value and H_2S/H_2O molar ratio in the volcanic gases. The lines indicate the correlation between the R_H value and the H_2S/H_2O molar ratio equilibrated in reaction (6).



反応 (5) の平衡定数を Table 6 に示した。GB、GS1、CY1、GO5、GO8 など、反応 (5) について、100-200°C の範囲において、平衡状態から離れている。これに対し、GY2 は出口温度が 137°C であり、150°C の平衡線の近傍に位置しているので、反応 (5) についてほぼ平衡に達していると考えてよいだろう。

GB と GO5 の関係は、マグマ性流体の進化の過程を考える上で興味深い。GO5 は GB に最も距離が近い噴気であり、 R_H が高い点を除けば、GB と共通点が多い。よって、GO5 の組成はマグマ性流体が最初に受ける変質作用の結果を表していると考えられる。すなわち、最初に受ける作用とは、 R_H の上昇である。GB の酸化的な特徴が Fluid buffer によりもたらされていると考えれば、GO5 の R_H が高いことは、Fluid buffer の影響が弱くなったことを意味している。この現象は GO5 に対応するガスが地殻を上昇する過程で、酸化的な Fluid から遠ざかり、ガスが Rock buffer に支配される領域を通過したために起きたとすれば合理的に説明できる。しかし GO5 の場合、 CH_4 を含まないので、GO5 が通過した Rock buffer に支配される領域は CH_4 を含む還元的な熱水領域とは異なっていなければならない。GO5 のよ

うな組成のガスが、熱水系に長く滞在すると、次第に反応 (5) により CH_4 が生成され、 CH_4/CO_2 と R_H の関係は平衡に近づくだろう。そのような作用の結果の代表として、GY2 のようなガスが存在していると考えられる。

GO5、GO8 などのガスは 200°C の平衡線からさらに高温側に位置しているので、 H_2 を過剰に増加させる作用が、反応 (5) とは別に存在しており、これらの試料については、反応 (5) そのものが H_2 濃度を規定しているのではないことを暗示している。100°C の平衡線よりも低温側に位置し、さらに CH_4 濃度がある程度高い GS1、GY1 などのガスは、反応 (5) に関して平衡に達しているようなガスと、GB に代表される酸化的なガスとの混合により説明されるだろう。この意味で GB に代表されるマグマ起源の特徴を有する流体は、常にそれを取り囲む還元的な領域から流体の侵入に脅かされているといえる。

火山ガスの研究者の間では昔から、「メタンが出ようになったら噴火は終り」と語られてきた。これはまさに、酸化的ガスの領域に向かう還元的な気相の混入を意味している。マグマから放出される流体の流量が火山活動の低下に伴い減少したら、マグマ性ガスの存在領域は縮小し、それを取り囲む還元的領域から流体の侵入が始まるだろう。その流入はまた、GS1、GY1 などのガスに見られる非平衡的な CH_4 濃度の高さを合理的に説明する。先

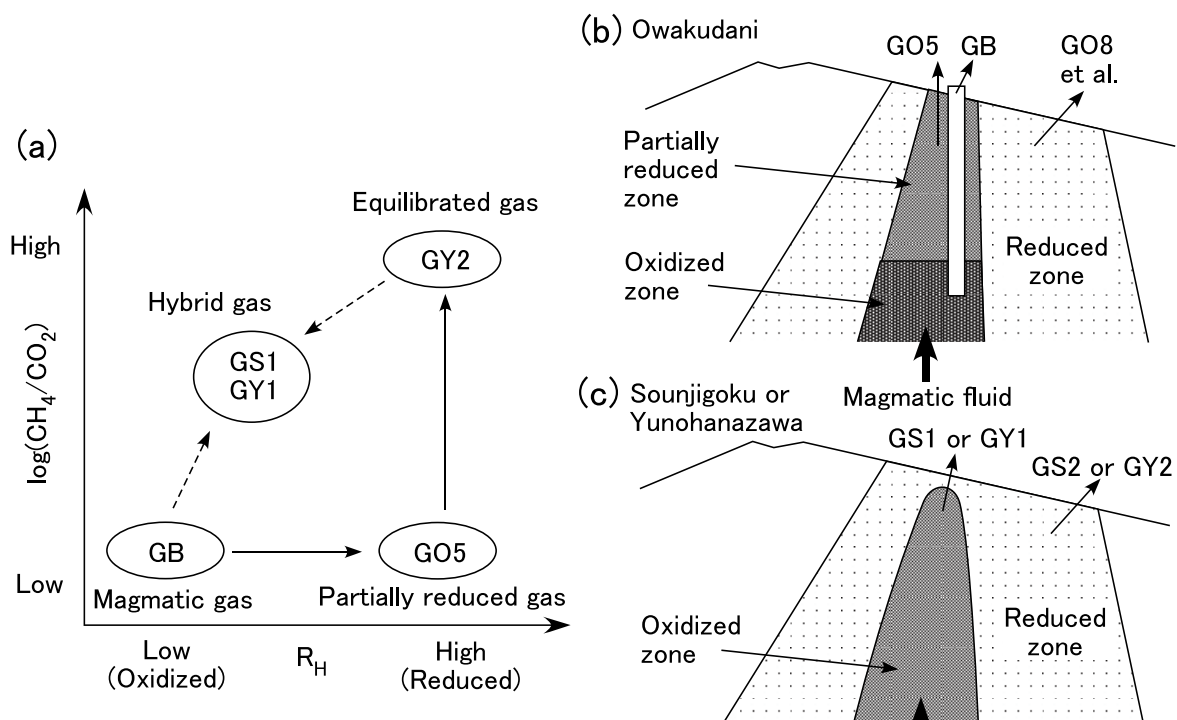


図 13. 火山ガスの化学的進化に沿う分類と熱水系における存在

Fig.13 Classification of volcanic gases due to their chemical evolution (a) and of their schematic occurrence in hydrothermal systems (b and c).

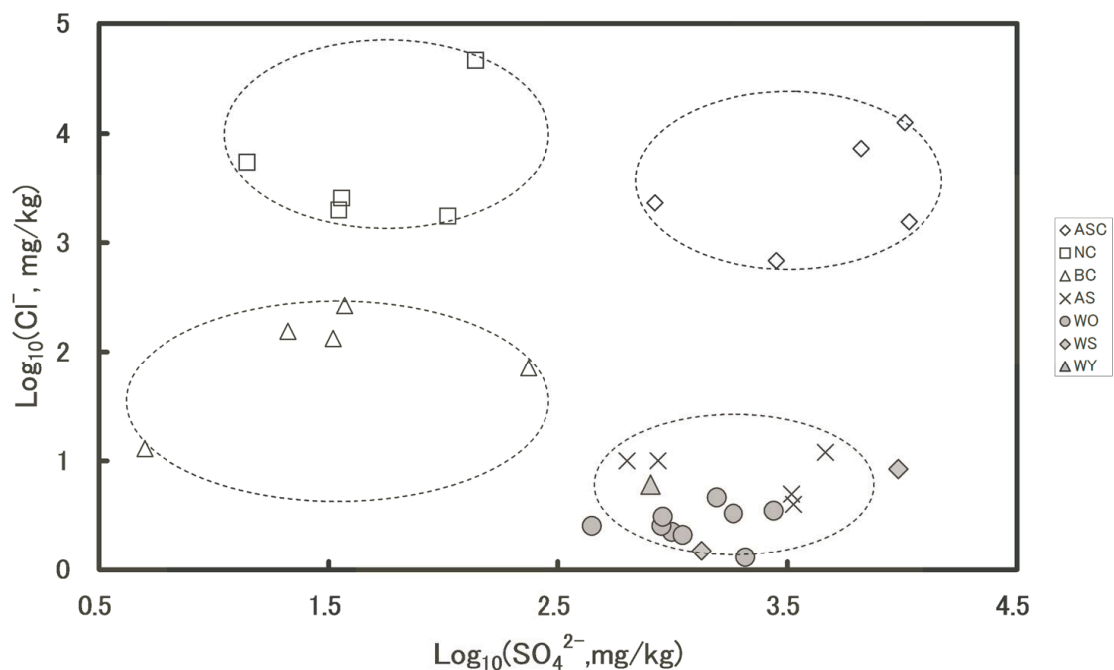


図 14. 陰イオンによる温泉水の分類。ASC, NC, BC, AS はそれぞれ, Giggenbach (1997) により分類された, 硫酸塩化物酸性泉, 中性塩化物泉, 重炭酸泉, 硫酸酸性泉を示す。

Fig. 14 Classification of water involved in hydrothermal systems. ASC, NC, BC and AS indicate acid sulfate chloride water, neutral chloride water, bicarbonate water and acid sulfate water, respectively. The classification was based on that discussed in Giggenbach (1997).

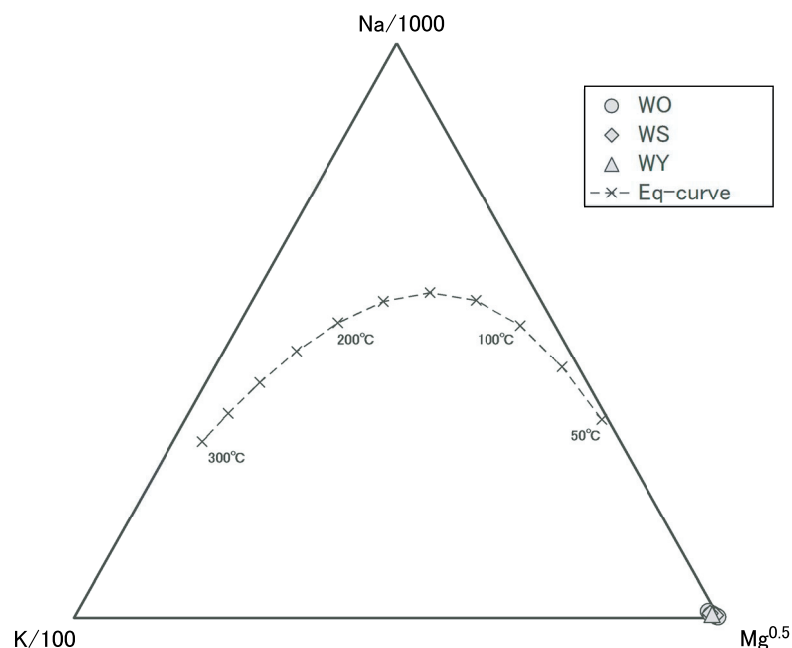
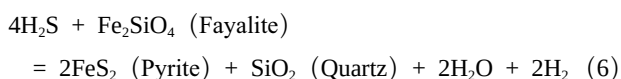


図 15. Na-K-Mg 三成分図. 曲線は、熱水系に一般的な二次鉱物と平衡にある水の組成 (Giggenbach, 1988).

Fig. 15 Na-K-Mg ternary diagram for water. The curve in the figure shows the water composition equilibrated with common secondary minerals in hydrothermal system (Giggenbach, 1988).

に述べた箱根山における流体の3つの変質作用のうち、 R_H の上昇と CH_4 濃度の増加は、密接に関係している可能性が高い。

もうひとつの変質作用として硫黄成分の減少がある。これは、 R_H の上昇や CH_4 濃度の増加と関係があるのか？あるいは独立に起きている作用なのだろうか？Pyriteは熱水系にごく一般に存在する鉱物で硫黄を含むので、それが生成する際に、ガスの硫黄成分の減少をもたらす可能性がある。たとえば、以下の反応を考えてみる。



この反応では、Fayaliteは岩石中の Fe^{2+} の代理物として導入している。この反応の平衡定数を K_s とすると、

$$\log \left(\frac{H_2S}{H_2O} \right) = \frac{1}{2} R_H - \frac{1}{4} \log K_s \quad (7)$$

が成立する。式(7)によると、ガスの H_2S/H_2O モル比と R_H の関係は温度の関数となる。Fig. 12に試料の H_2S/H_2O 比と R_H をプロットした。全てのガスの H_2S/H_2O 比は反応(6)が平衡に到達した場合の H_2S/H_2O 比よりも高い。特に、酸化的なガスほど、平衡線から遠ざか

る傾向がある。このことは、反応(6)が非平衡状態にあり、Fayaliteで代理される岩石中の Fe^{2+} とガスに含まれる H_2S は反応(6)により H_2 を発生させる駆動力を有していることを意味している。反応(6)はガス中の H_2S を減少させることが可能なので、箱根山の火山熱水系で起きている H_2S の減少を説明する反応のひとつの候補としてあげることが可能だろう。

以上の議論をまとめると、ガス試料の化学組成にみられる進化過程はFig. 13において模式的に示される。ガス試料は二つの代表的な指標、酸化還元ポテンシャル(R_H)と CH_4/CO_2 比で分類される(Fig. 13a)。 CH_4 の生成する反応は遅い(Giggenbach, 1987)と考えられているので、 CH_4/CO_2 比はガスの熱水系内における滞留時間の指標となるだろう。酸化的で CH_4/CO_2 比の低いガスは、マグマ起源であり、GBがそれに相当する。このガスが上昇する過程で、岩石と反応することにより、部分的に還元され R_H が増加する。その状態に対応するのが大涌谷のGO5である(Fig. 13b)。おそらく酸化的なマグマ性の領域から外側に向かって気相が移動し熱水領域を形成している。そこではRock-bufferにより還元的な環境が成立しており、 CO_2 の一部は CH_4 に転換している。その状態を代表しているのは、湯の花沢のGY2である(Fig. 13c)。この環境では、 H_2S の一部が FeS_2 として固定され、 H_2S 濃度が低下している。その状態が最も進行

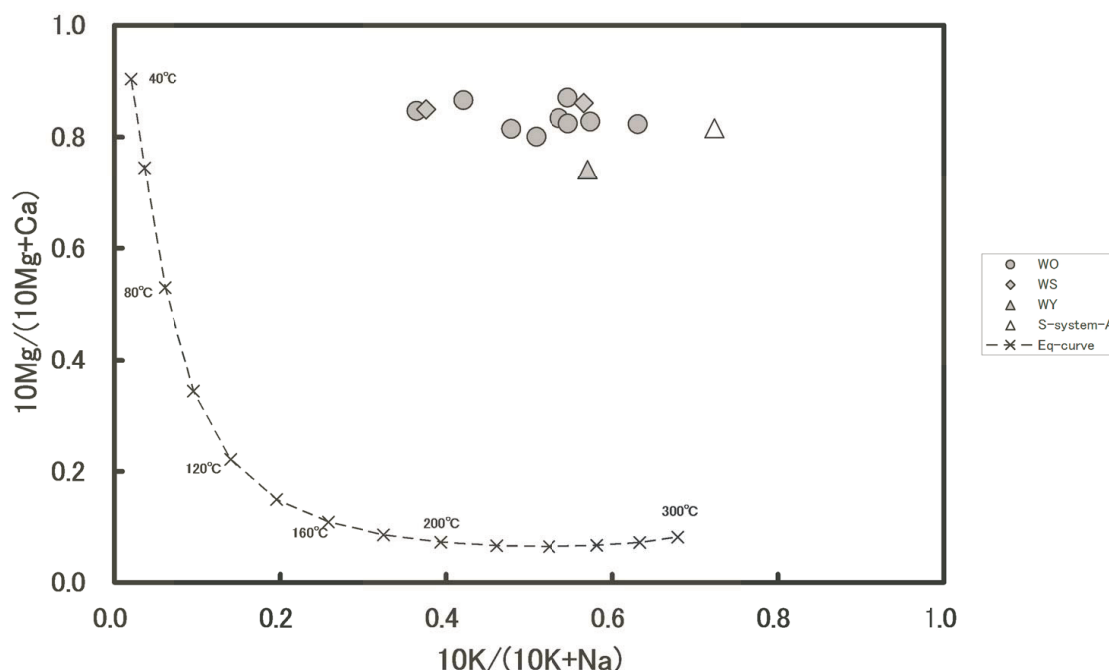


図 16. Na-K-Mg-Ca 成分図. 曲線は、熱水系に一般的な二次鉱物と平衡にある水の組成 (Giggenbach, 1997). S-system-A は、久野 (1972) による紫蘇輝石質岩系安山岩が水に分別せずに溶解した場合の組成.

Fig. 16 Na-K-Mg-Ca composition of water. The curve shows the water composition equilibrated with common secondary minerals in hydrothermal systems (Giggenbach, 1997). S-system-A shows the hypothetical composition of water in which andesite associating hypersthene produced at Mt. Hakone (Kuno, 1972) was dissolved without any chemical fractionations.

したのが GO8 であるといえる。以上の分類に入らないガスとして、GS1 と GY1 がある。この二つのガスは、 R_H が低く、酸化的であるにも拘わらず、 CH_4/CO_2 比が高い。この特徴は、酸化的なマグマ性ガスと、熱水領域の気相が混合したとして説明できるだろう。このようなハイブリッド型のガスは、マグマ性の気体が、 CH_4 に富んだ熱水領域を貫いて地表に現れたと考えられる (Fig. 13b, c)。

7.2. 温泉水の化学的進化

火山熱水系に伴われる温泉水は、硫酸塩化物酸性泉 (Acid sulfate chloride water)、重炭酸泉 (Bicarbonate water)、中性塩化物泉 (Neutral chloride water)、硫酸酸性泉 (Acid sulfate water) に分類される (Giggenbach, 1997)。これらの温泉水は、横軸、縦軸にそれぞれ硫酸イオン濃度、塩化物イオン濃度をとった平面図で明確に区分される (Fig. 14)。本研究で採取した温泉水は、硫酸酸性泉の領域と重なっている。硫酸酸性泉は、熱水と平衡にある蒸気が地下水に吸収されて発生するとされている。今回採取した温泉水の塩化物イオン濃度は最高でも 8.5 mg/l でしかない。一方で、GB の HCl 濃度は 166

$\mu\text{mol/mol}$ に達し、仮に GB が地下水に吸収された場合、100 mg/l 以上の塩化物濃度を持つ温泉水が形成されるだろう。温泉水の塩化物の濃度が低いのは、GB に代表されるようなガスが存在していない領域、つまり地表下 500m よりも浅い領域で温泉水が形成されていることを示唆している。

温泉水の、特に陽イオン組成を考える上で、岩石との相互作用は重要である。Na-K-Mg の三成分図 (Fig. 15) において、水と岩石の間の平衡関係を判断することが可能である (Giggenbach, 1988)。岩石と化学平衡状態に至っていない、所謂、未成熟な水は Mg のコーナー付近にプロットされ、本研究の試料はそのような水に相当する。同様な示唆は、Fig. 16 における Na-K-Mg-Ca の相関でも得られる。Fig. 16 において、水試料の x 軸と y 軸の値は以下の式でそれぞれ計算される。

$$x = \frac{10 C_K}{10 C_K + C_{Na}} \quad (8)$$

$$y = \frac{10 C_{Mg}}{10 C_{Mg} + C_{Ca}} \quad (9)$$

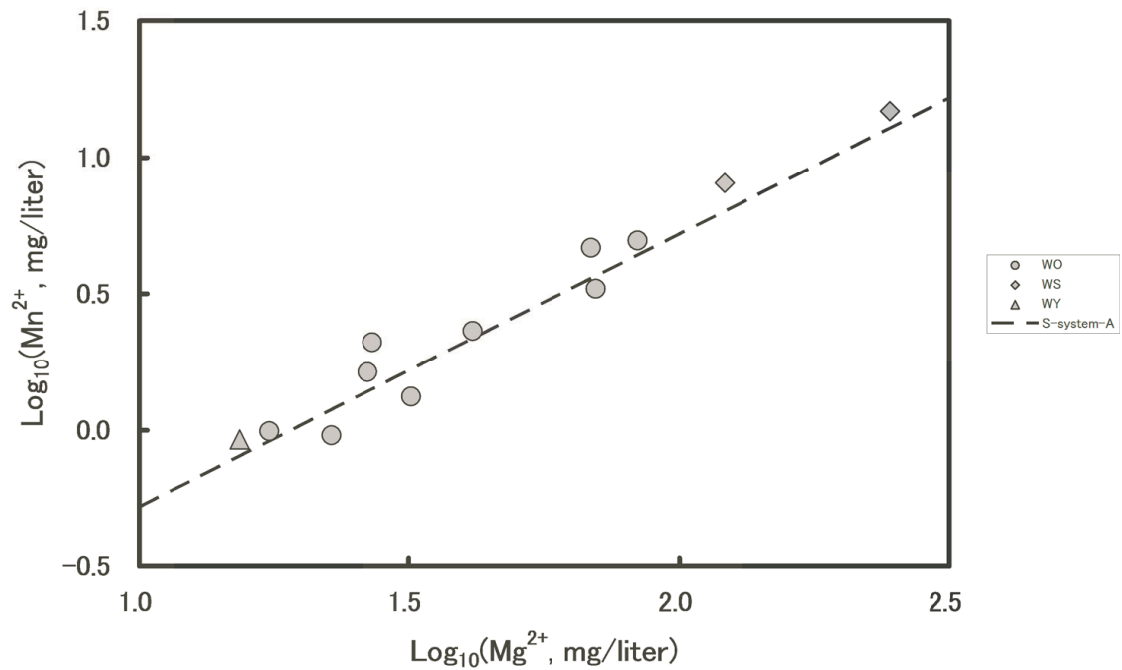


図 17. 温泉水に含まれる Mg と Mn の相関. 破線は岩石溶解線.

Fig. 17 Correlation between Mg and Mn dissolved in water. The dashed line shows the composition of water in which andesite produced at Mt. Hakone was dissolved without any chemical fractionations.

上式において C_i は i 成分の濃度 (mg/l) を意味する。Fig. 16 の曲線は、水が熱水性二次鉱物群と溶解平衡状態に達した場合の組成を表している (Giggenbach,

1997)。その平衡組成は温度の関数であり、低温では Na と Mg が相対的に多く、高温では K と Ca が増加する。観測された水試料のポイントは、平衡曲線とはかけ離れ

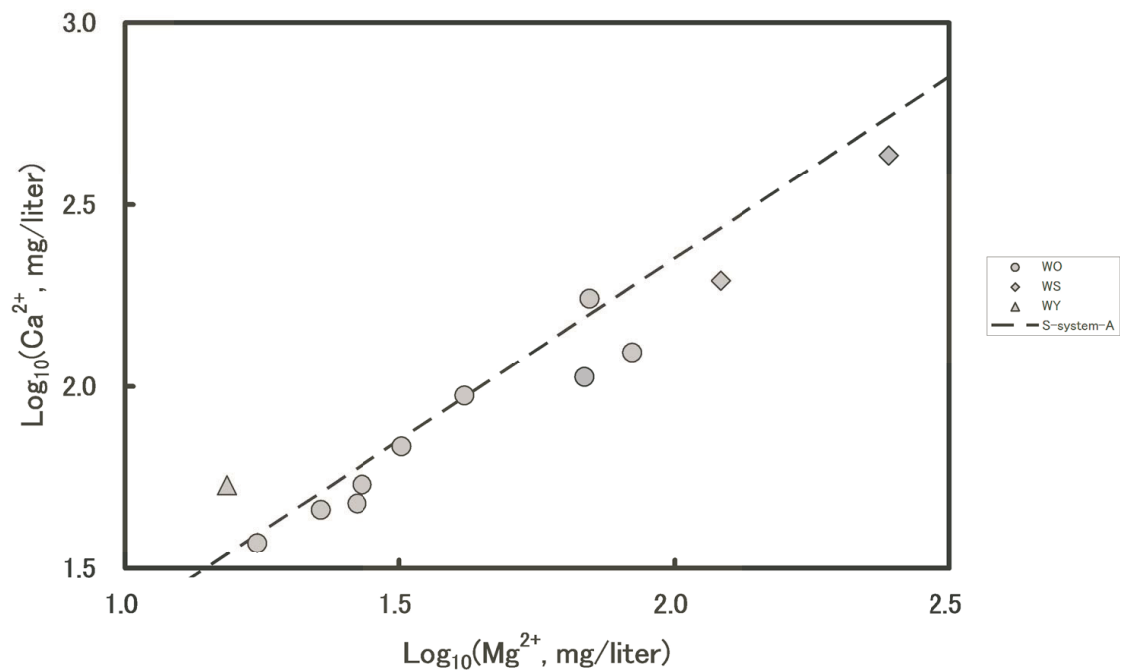


図 18. 温泉水に含まれる Mg と Ca の相関. 破線は岩石溶解線.

Fig. 18 Correlation between Mg and Ca dissolved in water. The dashed line shows the composition of water in which andesite produced at Mt. Hakone was dissolved without any chemical fractionations.

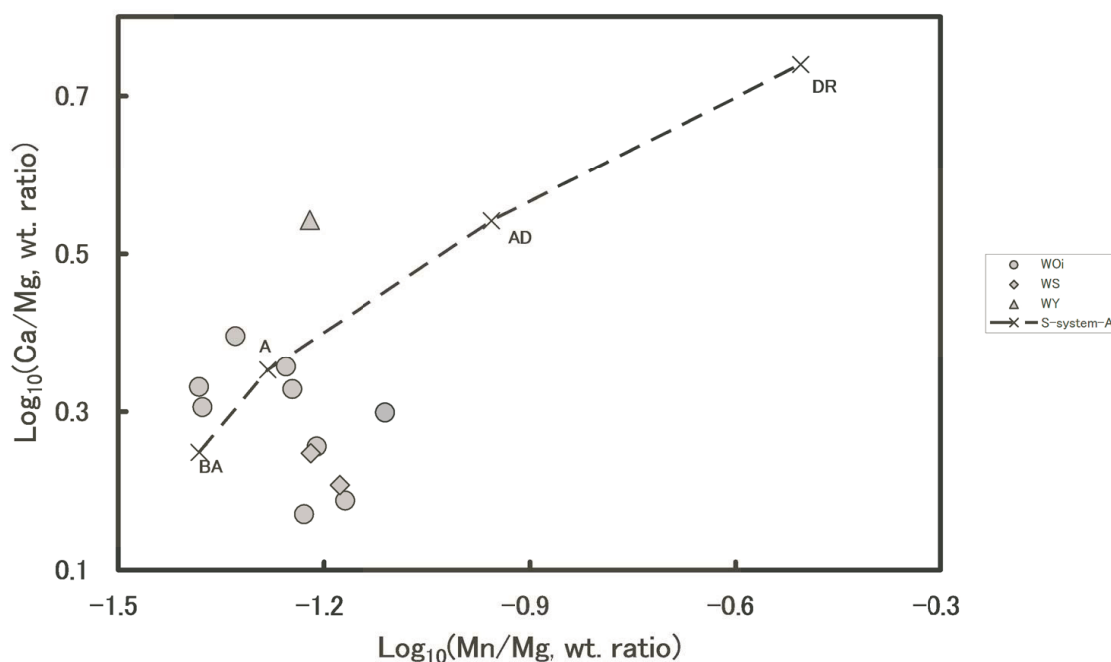


図 19. 温泉水に含まれる Mg, Mn, Ca 濃度比と岩石組成比の比較。BA, A, AD, DR はそれぞれ、紫蘇輝石質岩系に属する、玄武岩質安山岩、安山岩、安山岩質デイサイト、デイサイト質流紋岩の組成を示す。

Fig. 19 Molar ratios of Mg, Mn and Ca in water with the chemical composition of a series of lavas containing hypersthene. BA, A, AD and DR indicate the composition of the basaltic andesite, andesite, andesitic dacite and dacitic rhyolite, respectively.

ており、箱根山の中央火口丘を構成する溶岩の組成とも異なる。ここで、溶岩の組成としては、久野（1972）の紫蘇輝石質岩系安山岩を用いた。溶岩組成と水組成の違いは、主に、Na/K 比に顕著であり、Mg/Ca 比は岩石の組成に近い。温泉水の K が岩石組成に比べて減少するのは、Giggenbach(1997)によると、熱水系内で生成した粘土鉱物に K が取り込まれることが原因とされている。WY1 はひとつだけ、他の水試料から離れて Mg が相対的に少ない場所にプロットされている。これは、大部分の温泉水に見られる高い Mg/Ca 比を持つ水に対して高温で岩石と平衡状態にある Mg/Ca 比の低い水が若干混入したとして説明できるかもしれない。

温泉水の化学組成の変化を論ずる上で、ガスの場合と同様に、増減しない「保存成分」をみつけることは有用である。Giggenbach (1974) は、ニュージーランド、ルアペフ火山の酸性火口湖の化学組成を調べ、湖水に溶存している Mg と Mn が保存成分であることを発見した。Mg や Mn は岩石から酸性水溶液に溶け出し、陽イオンとして存在するが、酸性条件では二次鉱物などの成分として溶液から除去されない。箱根山の温泉水も酸性であり、Mg と Mn が保存成分である可能性がある。Fig. 17 に温泉水の Mg と Mn 濃度 (mg/l) の関係を示す。全

ての温泉水は傾き 1 の直線に沿って分布している。箱根山の中央火口丘は紫蘇輝石質岩系の溶岩で構成され、殆どが安山岩である（久野、1972）。温泉水の分布に沿った直線は、紫蘇輝石質岩系安山岩が化学分別を受けずに水に溶解した場合の組成を表している。Fig. 17 に見られる分布は、温泉水の Mn/Mg 比が温泉水を産する山体を構成する岩石の Mn/Mg 比をそのまま反映していることを意味している。岩石の組成を反映するこの直線をここでは、岩石溶解線と呼ぶことにする。Fig. 18 は、Mg と Ca の間の相関を示している。分布の傾向は、Mn と Mg の場合と似ているが、いくつかの試料は岩石溶解線よりも下方に分布し、相対的に Ca に欠乏している傾向が見られる。Fig. 19 では、温泉水の Ca/Mg 比と Mn/Mg 比を紫蘇輝石質岩系の溶岩組成と対比している。紫蘇輝石質岩系の溶岩組成は、玄武岩質安山岩 (BA)、安山岩 (A)、安山岩質デイサイト (AD)、デイサイト質流紋岩 (DR) の順序で Mn/Mg 比、Ca/Mg 比が共に増加する傾向がある。図では、安山岩質の溶岩が温泉水の組成分布の中心に最も近いことが示されている。

Fig. 20 は Fe と Mg の相関を示している。大部分の試料は岩石溶解線の下方に分布している。これは、Fe が二次鉱物の沈殿により温泉水から除去されている可能性

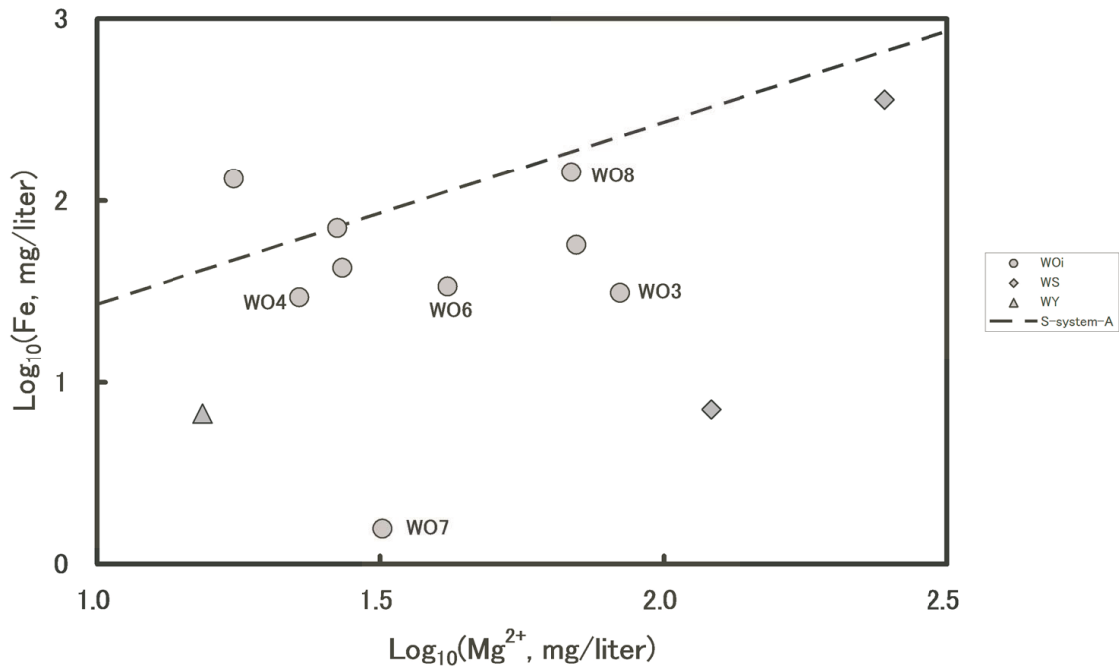


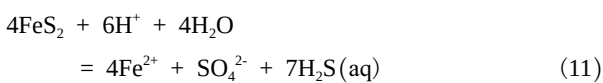
図 20. 温泉水に含まれる Mg と Fe の相関. 破線は岩石溶解線.

Fig. 20 Correlation between Mg and Fe dissolved in water. The dashed line shows the composition of water in which andesite produced at Mt. Hakone was dissolved without any chemical fractionations.

を示唆している。Fig. 21 は SiO_2 と Mg の相関を示している。この二つの溶質の間の相関は、他の場合とは傾向が異なる。 SiO_2 濃度は Mg 濃度とは無関係に、狭い濃度範囲に分布している。この理由として、 SiO_2 の濃度がカルセドニーなどのシリカ鉱物と溶解平衡に達していることが挙げられる。Table 7 に SiO_2 濃度から計算したシリカ温度を示した。計算では、カルセドニーとの溶解平衡を仮定し、Fournier (1977) による以下の温度計を用いた。

$$t(^{\circ}\text{C}) = \frac{1023}{4.69 - \log C_{\text{SiO}_2}} - 273.15 \quad (10)$$

ここで、 C_{SiO_2} は SiO_2 の濃度 (mg/l) を意味している。温泉水中の Fe 濃度は岩石溶解線よりも下方に分布する傾向があり (Fig. 20)、なんらかの Fe を含む二次鉱物が沈殿していると考えられる。温泉水中の Fe 濃度を説明するために以下の反応を考える。



この反応の平衡定数を K_{Fe} とすると、

表 7 温泉水のシリカ温度. シリカ温度の計算では、カルセドニーが溶解平衡にあると仮定し、Fournier (1977) の計算式を用いた。

Table 7 Silica geothermometer temperature estimated for water samples.

Sample	SiO_2 mg/kg	Temp. $^{\circ}\text{C}$
WO1	253	174
WO2	232	167
WO3	314	193
WO4	220	163
WO5	294	187
WO6	327	197
WO7	281	183
WO8	314	193
WO9	233	167
WS1	363	207
WS2	217	162
WY1	229	166

Temperature was calculated based on the solubility of chalcodony geothermometer given by Fournier (1977)

$$\log C_{\text{Fe}} = -\frac{3}{2}pH - \log C_{\text{SO}_4} - \frac{7}{4}\log C_{\text{H}_2\text{S}} + \frac{1}{4}\log K_{\text{Fe}} \quad (12)$$

平衡定数は Table 6 に示した。右辺の第 1 項から 3 項までは温泉水試料について分析値から与えられる。上式において、各溶存成分の濃度には重量モル濃度 (mol/kg) を用いる。1 項から 3 項までの和と $\log(C_{\text{Fe}})$ の関係を Fig. 22 に示す。いくつかの試料は 150 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ の平衡線の近傍に分布し、Fe 濃度が反応 (11) により規制されている可能性を示唆している。図において、WO3、

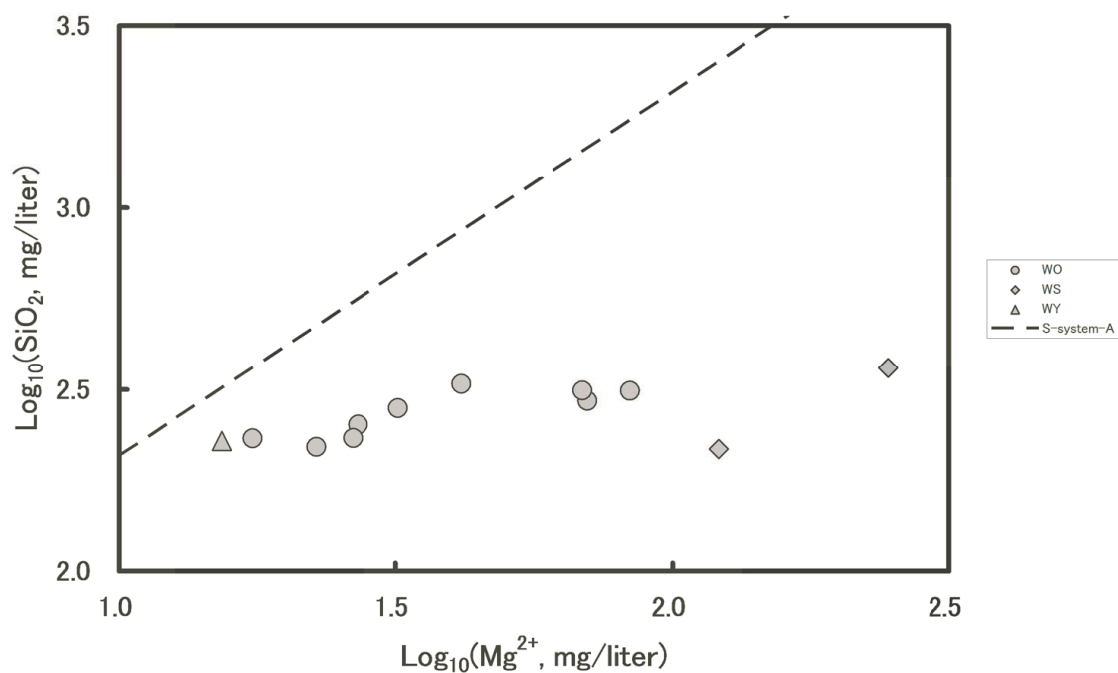


図 2 1. 温泉水に含まれる Mg と SiO₂ の相関. 破線は岩石溶解線.

Fig. 21 Correlation between Mg and SiO₂ dissolved in water. The dashed line shows the composition of water in which andesite produced at Mt. Hakone was dissolved without any chemical fractionations.

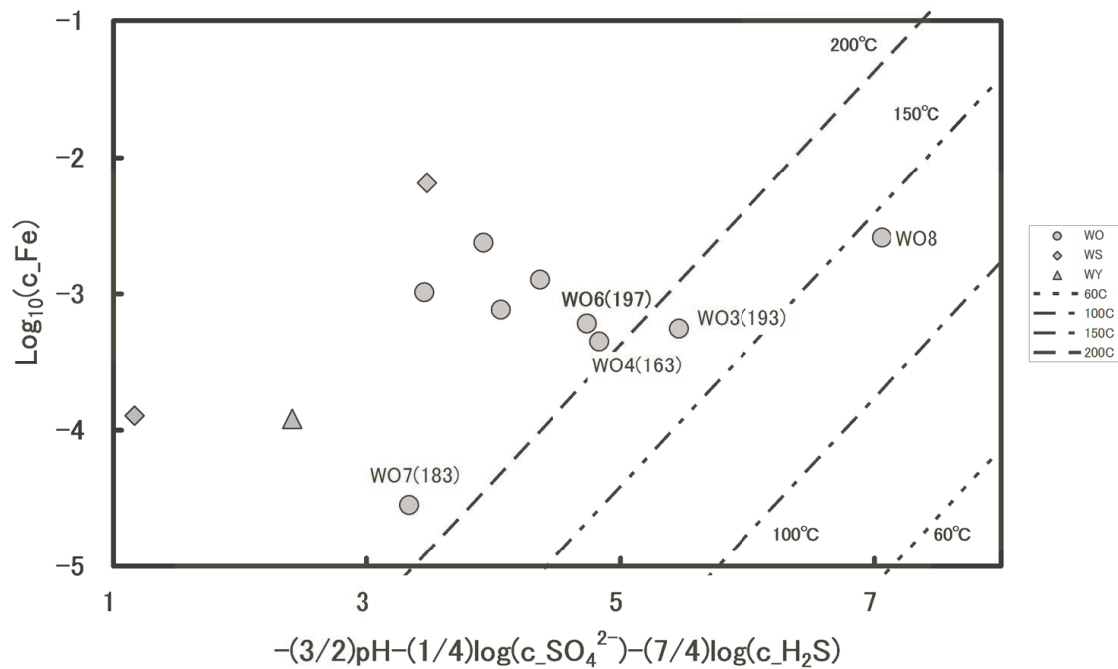


図 2 2. 温泉水の組成と FeS₂ が沈殿する条件の関係. 斜線群は反応 (11) の平衡により制限される水の組成を示している. 試料番号の横の括弧内の数字は SiO₂ 濃度から推定された温度 (°C).

Fig. 22 Comparison between the composition of water and the water equilibrated in terms of reaction (11) at various temperatures. The number in parenthesis beside the sample code indicates the geothermal temperature of silica, listed in Table 6.

WO4、WO6、WO7は200℃の平衡線付近にプロットされている。これらの試料の式(10)に基づくシリカ温度は、それぞれ、193、163、197、183℃と、200℃に近い温度を示し、これらの水が200℃付近の温度を経験していることを示唆している。またこれらの温泉水はFig. 20において岩石溶解線よりも下方に分布し、Feが欠乏している。WO8は150℃の平衡線近くにプロットされるが、WO8は岩石溶解線付近に位置し、Fe濃度は反応(11)で規制されていないと考えられる。

以上をまとめると、温泉水の化学的進化としては、Na/K比の上昇とFe濃度の低下があげられる。いくつかの温泉水について、Fe濃度の低下はFeS₂の沈殿で説明可能である。そのような温泉水についてSiO₂濃度を考慮すると、これらは200℃近辺の温度を経験したといえる。200℃の飽和水蒸気圧は、1.55 MPaであり、静水圧を仮定すると、その深度は約160 mとなる。この深度は、HClを含有するガス、GBの存在する深度500mよりも浅く、HClに富む流体は深度160～500 mの領域で上昇が制限されていると考えられる。

8. 結論

箱根山カルデラ中央火口丘の山麓に発達する地熱地帯において、噴気、蒸気井ガス、自然湧出温泉水を採取し、化学組成、安定同位体比、希ガス組成を測定した。ガス試料については、Heを保存成分として、化学組成に見られる多様性を、R_H（酸化還元ポテンシャル）、CH₄/CO₂比を指標として分類することができた。初生的なマグマ性の気体は孔底深度500 mの52号蒸気井から放出されるガスで代表され、R_HとCH₄/CO₂比が低い。このガスが地表近くの還元的环境を通過し、R_Hが高くなる場合がある。マグマ性の酸化的な領域を取り囲む還元的な熱水領域ではR_HとCH₄/CO₂比が高い気相が分布している。本研究で採取したガスの大半はこの種類に分類される。R_Hが低くCH₄/CO₂比が高い特異なガスが2例観測されたが、これはマグマ性の気体に熱水領域の気相が混入したとして説明できる。ガスのH₂S濃度は、52号蒸気井のガスで最も高く、最近出現した噴気では顕著に濃度が低い。H₂S濃度の低下は、地層を構成する岩石に含まれるFe²⁺とH₂Sの反応によりFeS₂（Pyrite）が生成したために起きた可能性がある。FeS₂の生成時にはH₂ガスが発生しR_Hを上昇させる可能性があり、箱根カルデラ中央火口丘における火山ガス組成進化の基本的なプロセスのひとつかも知れない。

本研究で採取された温泉水は、酸性硫酸泉に分類され、岩石との相互作用は初期的な段階にあり、Mn/Mg

比は中央火口丘を構成する安山岩のMn/Mg比とほぼ一致する。しかし、Fe濃度は岩石の溶解から予測される濃度よりも低く、二次鉱物が生成している可能性がある。FeS₂を取り込んだ反応を考えると、約200℃でFeS₂に関して飽和に近い温泉水が4つ存在した。また、これらの温泉水のシリカ温度は163～197℃と200℃に近い。温泉水に溶存する希ガスの組成に関して、³⁶Arを基準とした場合、過剰な⁸⁴Kr、¹³²Xeが観測された。この原因としては、熱水が地下で沸騰する際に、質量の大きな希ガスが熱水に部分的に取り残された可能性がある。沸騰で蒸気が発生した後に蒸気と熱水は長時間共存することなく、別々に地表まで移動したと推定される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、代田寧主任研究員を始めとする神奈川県温泉地学研究所の皆様にご協力いただきました。また、萬年一剛主任研究員は本論文の投稿を薦めていただきました。この場をお借りして感謝の意を表します。箱根町および箱根温泉供給株式会社は蒸気井からのガス採取を快く許可していただきました。深く感謝いたします。本論文の内容と構成は匿名査読者2名のご指摘により、大きく改善されました。ここに記して深く感謝いたします。

参考文献

- Aiuppa, A., Inguaggiato, S., McGonigle, A.J.S., O'Dwyer, M., Oppenheimer, C., Padgett, M.J., Rouwet, D., Valenza, M. (2005) H₂S fluxes from Mt. Etna, Stromboli, and Vulcano (Italy) and implications for the sulfur budget at volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 1861-1871
- Coleman, M.L., Shepherd, T.J., Durham, J.J., Rouse, J.E. and Moore, G.R. (1982) Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. *Anal.Chem.*, 54, 993-995.
- 代田寧・棚田俊牧・丹保俊哉・伊東博・原田昌武 (2007) 2001年箱根火山で生じた地殻変動の圧力源解析, 日本火山学会講演予稿集, 2007年度秋季大会, p51
- Epstein, S. and Mayeda, T.K. (1953) Variation of ¹⁸O content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4, 213-224.
- Fernandez-Prini, R., Alvarez, J.L. and Harvey, A.H. (2003) Henry's constants and vapor-liquid distribution constants for gaseous solutions in H₂O and D₂O at high temperature. *J Phys. Chem. Ref. Data*, 32,

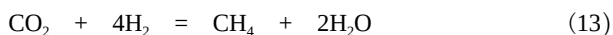
- 903-916.
- Fournier, R.O. (1977) Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5, 41-50.
- Giggenbach, W. (1974) The chemistry of crater lake, Mt Ruapehu (New Zealand) during and after the 1971 active period. *New Zealand J. Sci.*, 17, 33-45.
- Giggenbach, W.F. (1975) A simple method for the collection and analysis of volcanic samples. *Bull. Volcanol.*, 39, 132-145.
- Giggenbach, W.F. (1987) Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. *Appl. Geochem.*, 2, 143-161.
- Giggenbach, W.F. (1988) Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2749-2765.
- Giggenbach, W.F. (1992) Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 113, 495-510.
- Giggenbach, W.F. (1997) The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems. In: H.L. Barnes (Editor), *Geochemistry of hydrothermal ore deposit*, pp. 737-796.
- Helgeson, H.C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 267, 729-804.
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W. and Bird, D.K. (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Am. J. Sci.*, 278A, 1-229.
- Hernandez, P.A., Notsu, K., Salazar, J.M., Mori, T., Natale, G., Okada, H., Virgili, G., Shimoike, Y., Sato, M. and Perez, N.M. (2001) Carbon dioxide degassing by advective flow from Usu volcano, Japan. *Science*, 292, 83-86.
- Jahne, B., Heinz, G. and Dietrich, W. (1987) Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *J. Geophys. Res.*, 92, 10767-10776.
- Kita, I., Nitta, K., Nagao, K., Taguchi, S. and Koga, A. (1993) Difference in N_2/Ar ratio of magmatic gases from northeast and southwest Japan, New evidence for different states of plate subduction. *Geology*, 21, 391-394.
- 小林 淳・奥野充・中村俊夫 (1997) 箱根古期外輪山西斜面に分布する中央火口丘起源の火砕流堆積物の ^{14}C 年代, 火山, 42, 355-358.
- 久野 久 (1972) 箱根火山地質図
- 町田 洋 (1971) 箱根火山 (日本火山学会編), p77-102
- 萬年一剛 (2003) 文献による箱根群発地震活動の再検討 (1917-60) ; 箱根群発地震活動の地学的意義, 火山, 48, 425-443.
- Matsuo, S., Kusakabe, M., Niwano, M., Hirano, T. and Oki, Y. (1985) Origin of thermal waters from the Hakone geothermal system, Japan. *Geochem. J.*, 19, 27-44.
- Nagao, K., Takaoka, N. and Matsubayashi, O. (1979) Isotopic anomalies of rare gases in the Nigorikawa geothermal area, Hokkaido, Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 44, 82-90.
- 大木靖衛・袴田和夫 (1975) 箱根芦ノ湖誕生のなぞをさぐる. 国土と教育, (30), 2-9.
- Oki, Y. and Hirano, T. (1970) The geothermal system of the Hakone volcano. *Geothermics*, 2 (Special Issue), 1157-1166.
- Ossaka, J., Ozawa, T., Nomura, T., Ossaka, T., Hirabayashi, J., Takaesu, A. and Hayashi, T. (1980) Variation of chemical compositions in volcanic gases and waters at Kusatsu-Shirane Volcano and its activity in 1976. *Bull. Volcanol.*, 43, 207-216.
- Ozawa, T. (1968) Chemical analysis of volcanic gases, I. Chemical analysis of volcanic gases containing water vapor, hydrogen chloride, sulfur dioxide, hydrogen sulfide, carbon dioxide, etc. *Geochem. Int.*, 5, 939-947.
- Ozima, M. and Podosek, F.A. (2002) Noble gas geochemistry, second ed. Cambridge Univ. Press.
- Sawa, T., Ohba, T. and Hirabayashi, J. (2006) The hydrothermal system beneath Ohwakudani on Hakone volcano, Japan, Traced by stable isotope ratio of H_2O . *J. Nucl. Sci. Tech.*, 43, 468-473.
- Taran, Y., Fischer, T.P., Cienfuegos, E. and Morales, P. (2002) Geochemistry of hydrothermal fluids from an intraplate ocean island, Everman volcano, Socorro Island, Mexico. *Chem. Geol.*, 188, 51-63.

A1. 付録 1

A1.1. 保存成分

火山ガスの化学的進化を解明するために「保存成分」の概念を導入することは重要な鍵となるだろう。ここで、「保存成分」とは、ガスが地殻内を移動する際に、増加したり減少したりしない成分のことを意味する。また当然ながら、目的とする保存成分はマグマ起源でなければならない。一般的に火山ガスの主成分は水蒸気であるが、水蒸気は凝縮したり、天水起源の蒸気を付加されたりする可能性が高く、保存性は低いと考えられる。箱根山における噴気の成因として、マグマ起源の高エンタルピーガスと地下水起源の蒸気あるいは、地下水そのものの混合により発生する蒸気を噴気の起源とするモデルが提案されている (Sawa *et al.*, 2006)。本研究の分析結果も基本的には、そのモデルと整合的である。GB、GO5、GO6 の同位体比は高く、所謂、一次蒸気 (PS : Primary steam) の組成に近い (Fig. 5)。ここで、一次蒸気とは、マグマ起源の H_2O ガスと冷たい地下水が混合した結果、発生する蒸気を意味する (Sawa *et al.*, 2006)。PS が Fig. 5 において点ではなく、線として表現されるのは、マグマ性蒸気と天水の混合率に自由度を与えているためである。GS1、GS2、GO7 などは、一次蒸気が部分的に凝縮して水を失った場合の同位体比を示している。GO1、GO8 も凝縮の影響を受けていると考えられるが、これらのガスの場合、一次蒸気の形成においてマグマ起源 H_2O の寄与が非常に小さいと考えられる。そのために、特に、酸素同位体比が低い。要するに、安定同位体比の結果から、箱根山の火山ガスの H_2O については、地下水成分の付加や凝縮による水蒸気の除去が起きており、保存成分として用いるのは適当でない。

今回採取した温泉水は酸性を示している。このことは、地下の環境が酸性であり、 $CaCO_3$ などの炭酸塩が沈殿しにくい条件であることを暗示している。このため CO_2 は、少なくとも炭酸塩などの二次鉱物として失われる可能性は低いと考えられる。しかし、 CO_2 は火山起源以外として生物起源 CO_2 などの付加もありうる。さらには、たとえば還元的な環境において以下の反応、



でメタンに転換する可能性もある。以上のことを考慮しても、水蒸気の次に濃度が高い成分として CO_2 の保存性は水蒸気よりは、高いかもしれない。

最も保存性の高い成分としては希ガスが考えられる。なぜなら、希ガスは、一般的な地下環境では、化合物を形

成することはない。よって、地下を移動する間に何らかの化学反応により固定され失われる可能性はない。しかし、地下水は大気と溶解平衡にある希ガスを含有するので、空気起源成分の付加を受ける可能性は高い。以下では、噴気に含まれる希ガスが保存成分として、火山ガスの化学的進化に関する議論に利用できるか検討する。

A1.2. 火山ガス試料の希ガスと N_2

Fig. A1 に $F(^{84}Kr)$ と $F(^{132}Xe)$ 間の相関を示す。 $F(i)$ は、 ^{36}Ar に対する希ガス i の比をさらに標準的な大気の比で規格化した値で、以下の式で定義される。

$$F(i) = \frac{\left(\frac{i}{^{36}Ar} \right)_{Sample}}{\left(\frac{i}{^{36}Ar} \right)_{Air}} \quad (14)$$

なお、式の中で ^{36}Ar および i は、モルベースの濃度を表現している。自明なこととして、大気試料の F 値は 1 となる。Fig. A1 には、大気値 (Air)、大気と 0、10°C で溶解平衡にある水の希ガス組成の F 値 (ASW-0°C、ASW-10°C) が示されている。ガス試料の殆どは、Air と ASW の混合曲線の近傍に分布している。しかし、GO5 は混合曲線から ^{132}Xe が増える方向にプロットされている。噴気の値が、Air と ASW の混合曲線に対して、 ^{132}Xe が過剰に存在する傾向は、Taran *et al.* (2002) により、メキシコのソコロ島、エバーマン火山の噴気でも観測されている。エバーマン火山の噴気では、大気および、大気派生成分以外の成分として、沈み込み帯のマグマに対する海洋堆積物の寄与の可能性が示唆されている。

Fig. A2 に $F(^{84}Kr)$ と $F(^{20}Ne)$ 間の相関を示す。殆どのガス試料は、Air と ASW を結ぶ混合線の近傍に分布しているものの、GS1 にはひとつだけ、 ^{20}Ne の過剰が観測されている。Nagao *et al.* (1979) は火山ガスに含まれる希ガスが強い分別作用を受けていることを報告している。GS1 に見られる ^{20}Ne の過剰は、拡散のような非平衡的な物理過程により発生したのかも知れない。

Fig. A3 に $F(^{84}Kr)$ と $F(^4He)$ 間の相関を示す。ガス試料はすべて Air と ASW の混合線よりも大きく離れて分布し、大気および ASW とは別に過剰な 4He が存在している。Fig. A4 に $^4He/^{20}Ne$ 比と $^3He/^4He$ 比の相関を示す。 $^4He/^{20}Ne$ 比が高く、 $^3He/^4He$ 比の高い端成分と空気起源成分の間の混合が、曲線として表現されている。一般に、マグマ起源の流体は $^3He/^4He$ 比の高い端成分に対応している (Ozima and Podosek, 2002)。 3He はマントルに起源を持つ成分であり、Fig. A4 の傾向は、箱根山でもマントルに由来する He がガス試料に含まれていることを

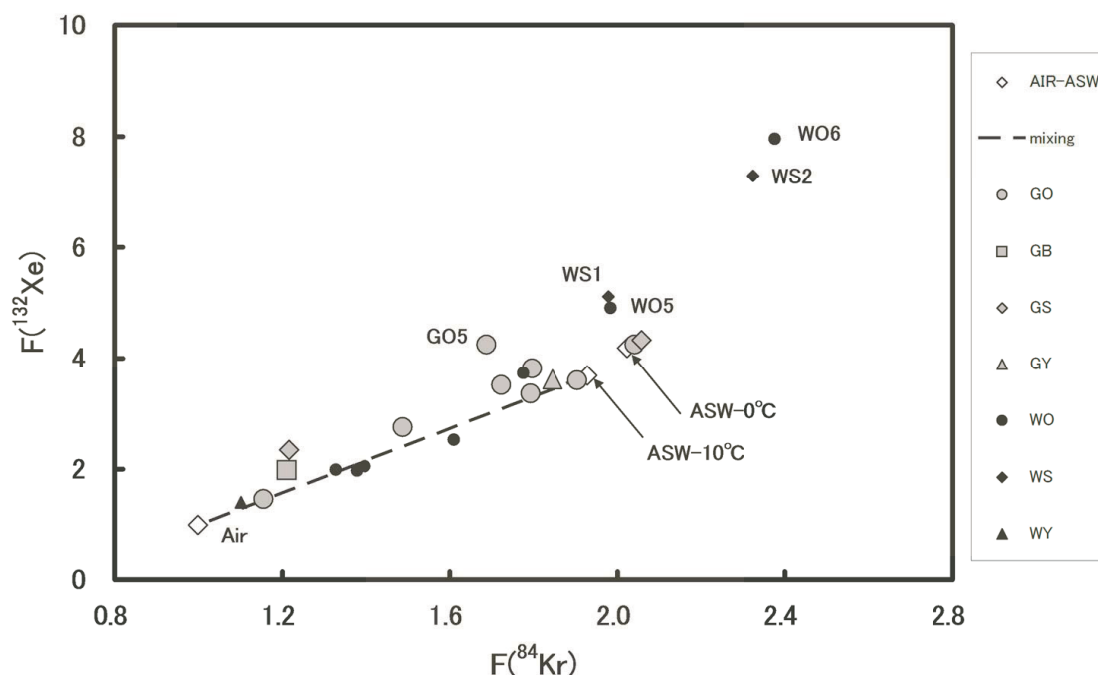


図 A1. 火山ガス、温泉水に含まれる希ガスの $F(^{84}\text{Kr})$ と $F(^{132}\text{Xe})$ の相関。ASW-0°C, ASW-10°Cはそれぞれ、0°C, 10°Cにおいて大気と平衡にある水に溶解する希ガス組成を示している。

Fig. A1 Correlation between $F(^{84}\text{Kr})$ and $F(^{132}\text{Xe})$ contained in the volcanic gas and hot spring water. ASW-0°C and ASW-10°C in figure indicate the composition of the rare gas dissolved in pure water equilibrated with air at 0 and 10°C, respectively.

示している。さらに、全てのガス試料が単一の混合曲線上に沿って分布しており、He に関しては供給源が単一であると解釈される。

^{40}Ar は K の放射壊変から生成する希ガスであり、マグマは ^{40}Ar を放出しているかもしれない。Fig. A5 に $F(^{40}\text{Ar})$ と $F(^{84}\text{Kr})$ の相関を示す。ガス試料は、Air-ASW 混合線の近傍に分布するが、全体的には混合線よりも上方に分布し、大気成分以外の過剰な ^{40}Ar が存在することを示している。 N_2 は希ガスではないが、反応性が低い成分なので、希ガスと同様な取り扱いができるだろう。Fig. A6 に $F(\text{N}_2)$ と $F(^{84}\text{Kr})$ の相関を示す。

全てのガスは、Air-ASW 混合線の上方に分布し、大気成分以外の N_2 が付加されていることを示している。しかし、 N_2 の F 値は ^4He の F 値に比較するとはるかに小さい。Fig. A7 にガス試料に含まれる N_2 、He、Ar 三成分図を示す。環太平洋島弧火山から放出されるガスの端成分 (CPAV) と Air、ASW の 3 成分の混合によりガス試料の N_2 、He、Ar 間の相対濃度は説明される。この特徴は日本の火山に一般に見られる傾向 (Kita *et al.*, 1993) と一致し、 N_2 と He がマグマ起源であることを証明している。

以上の希ガスおよび N_2 濃度間の相関を総括すると、大気および大気派生成分以外の起源を有する成分の寄与が明確に認められるのは、 ^4He 、 N_2 、 ^{40}Ar であり、そのなかでも ^4He は非大気成分の寄与率が最も高い。 N_2 にも非大気成分が認められるが、GO8 と GY2 には大気の直接的な混入が認められる。これらのことから ^4He はマグマ起源の保存成分として最も適当であると考えられる。

A1.3. 温泉水試料の希ガス

温泉水にも微量ながら希ガスが含まれており、その F 値を見ると、 $F(^{84}\text{Kr})$ に ASW を超える高い値が二つの試料、WO6、WS2 について見られる (Fig. A1)。さらに $F(^{132}\text{Xe})$ については、WO5 と WS1 にも ASW を超える高い値が観測されている。 $F(^{20}\text{Ne})$ については、全ての試料について ASW と Air の範囲に収まっている (Fig. A2)。 $F(^{84}\text{Kr})$ と $F(^{132}\text{Xe})$ に見られる過剰値の原因を探るために、 H_2O 、 ^{84}Kr 、 ^{36}Ar の 3 成分図として Fig. A8 を描いた。Fig. A8 には試料の点に加えて、Air、ASW および一次熱水 (PW : Primary water) の成分も示している。ここで、PW は天水とマグマ性蒸気が混合した結

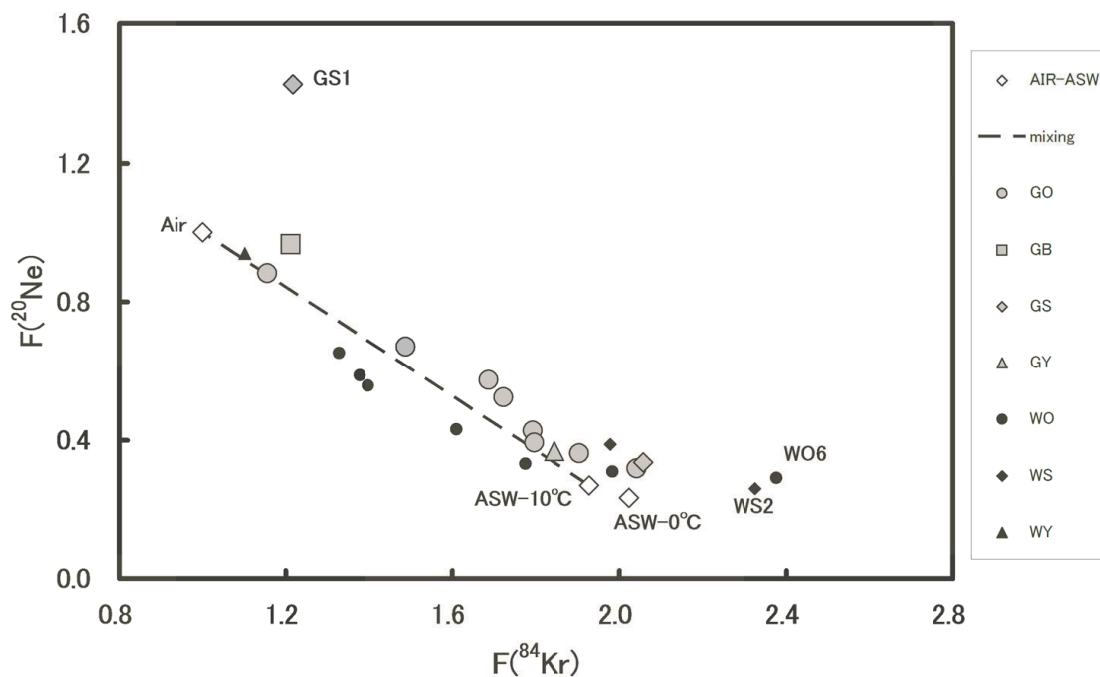


図 A2. 火山ガス，温泉水に含まれる希ガスの $F(^{84}\text{Kr})$ と $F(^{20}\text{Ne})$ の相関.

Fig. A2 Correlation between $F(^{84}\text{Kr})$ and $F(^{20}\text{Ne})$ contained in the volcanic gas and hot spring water.

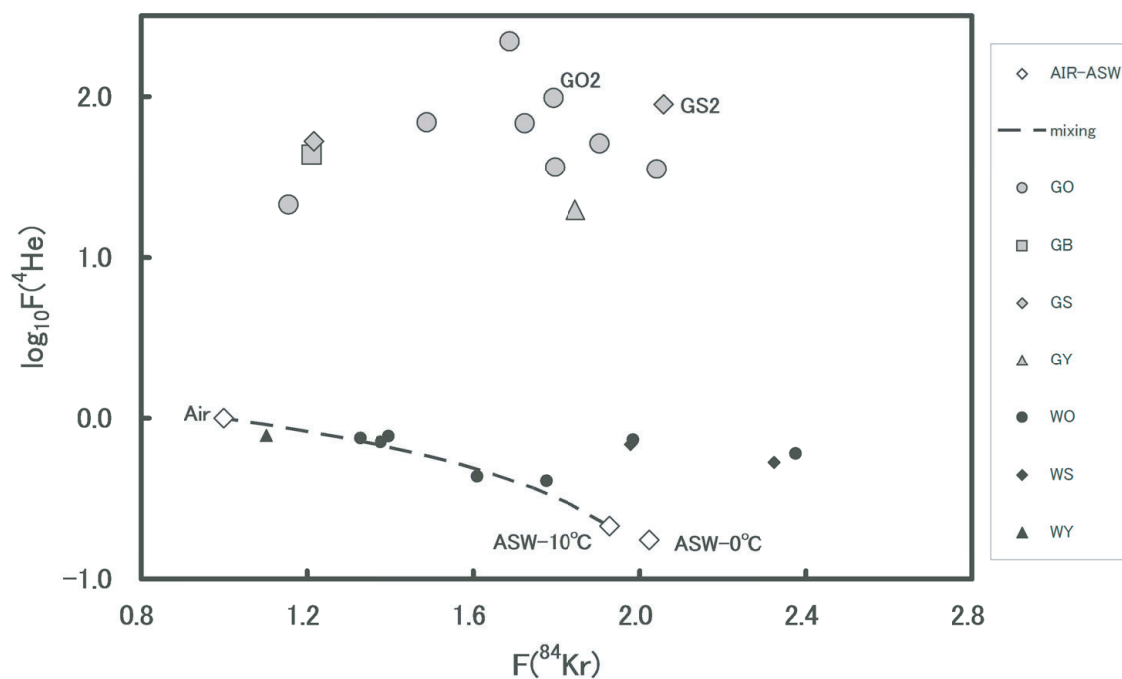


図 A3. 火山ガス，温泉水に含まれる希ガスの $F(^{84}\text{Kr})$ と $F(^4\text{He})$ の相関. 縦軸は $\log F(^4\text{He})$ であることに注意.

Fig. A3 Correlation between $F(^{84}\text{Kr})$ and $F(^4\text{He})$ contained in the volcanic gas and hot spring water. Notice that the y-axis is for $\log F(^4\text{He})$.

果生じる熱水であり、マグマ性蒸気には、 ^{84}Kr と ^{36}Ar は含まれないと仮定して組成を計算した。計算の詳細は省略するが、熱水に対する希ガスの溶解度は Fernandez-Prini *et al.* (2003) の値を用いた。なお、PW が図中で複数の点として表現されているのは、マグマ性蒸気と天水

の混同率に自由度を与えているためである。PW の組成は H_2O の頂点付近に分布し、天水に含まれていた希ガスの大半は蒸気相に分配され、一次熱水には殆ど残存しないことが示されている。採取された温泉水の組成は、ASW および Air と PW の中間的な位置に分布している

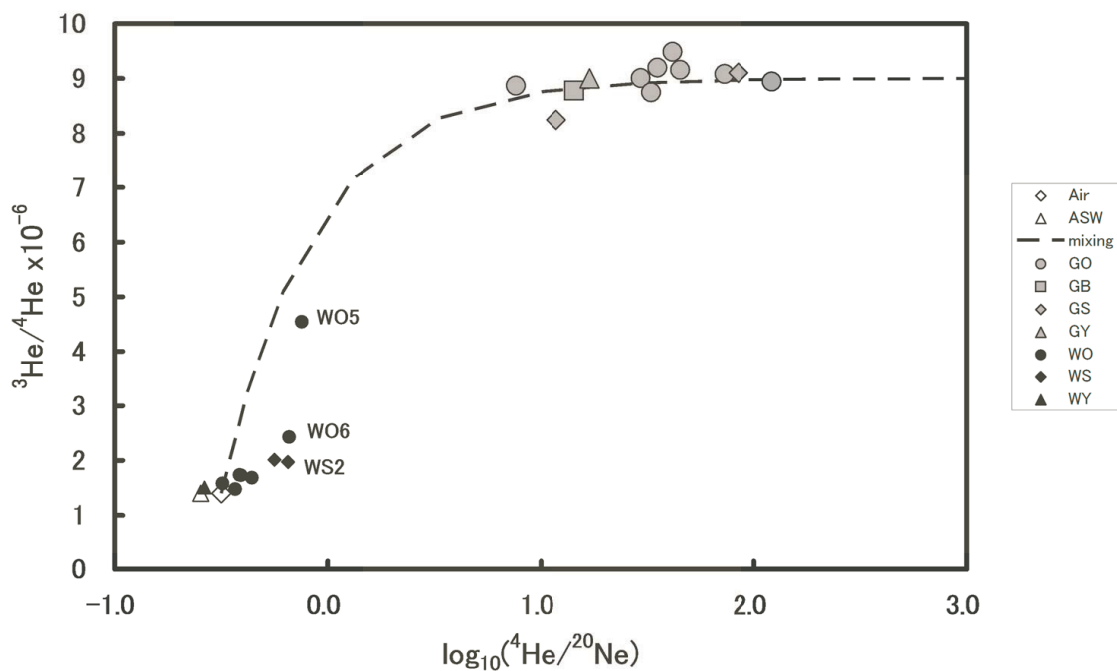


図 A4. 火山ガス，温泉水に含まれる希ガスの $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比と $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比の相関。破線は， $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比と $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比がそれぞれ， 1.4×10^{-6} ，0.318 である大気と， $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比と $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比がそれぞれ， 9×10^{-6} ，1000 である成分が混合した場合の組成を示している。

Fig. A4 Correlation between $^3\text{He}/^4\text{He}$ and $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ratios of volcanic gas and hot spring water. The broken curve shows the composition of a mixture of normal air with 1.4×10^{-6} and 0.318 for $^3\text{He}/^4\text{He}$ and $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ratios respectively, and an end member with 9×10^{-6} and 1000 for $^3\text{He}/^4\text{He}$ and $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ratios respectively.

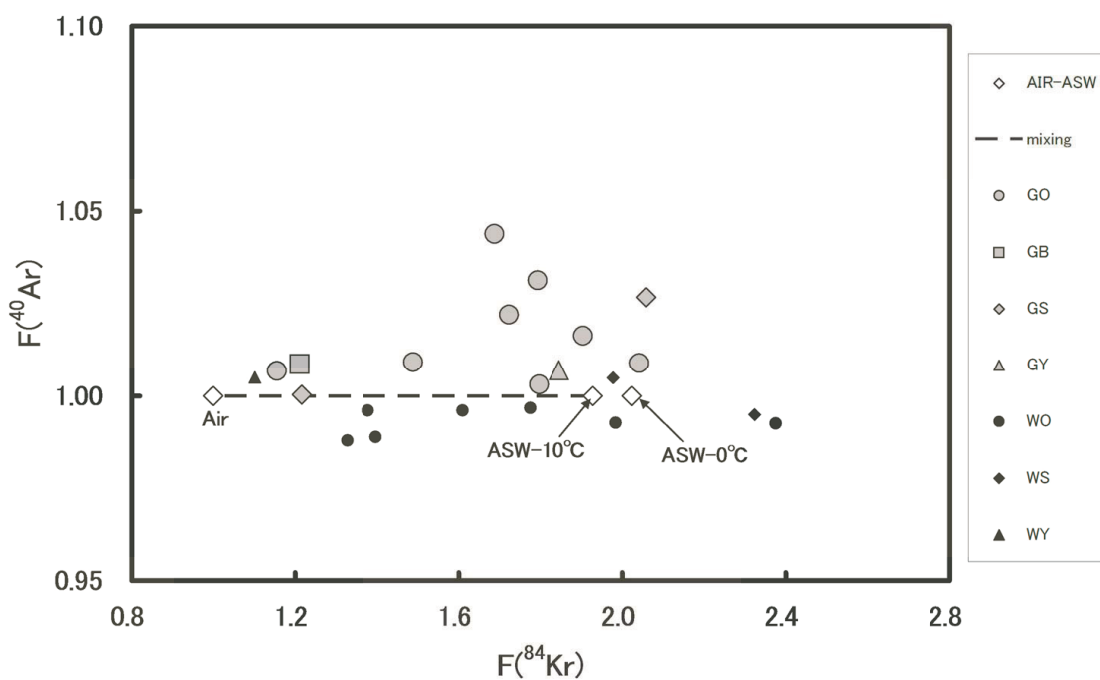


図 A5. 火山ガス，温泉水に含まれる希ガスの $F(^{84}\text{Kr})$ と $F(^{40}\text{Ar})$ の相関。

Fig. A5 Correlation between $F(^{84}\text{Kr})$ and $F(^{40}\text{Ar})$ contained in the volcanic gas and hot spring water.

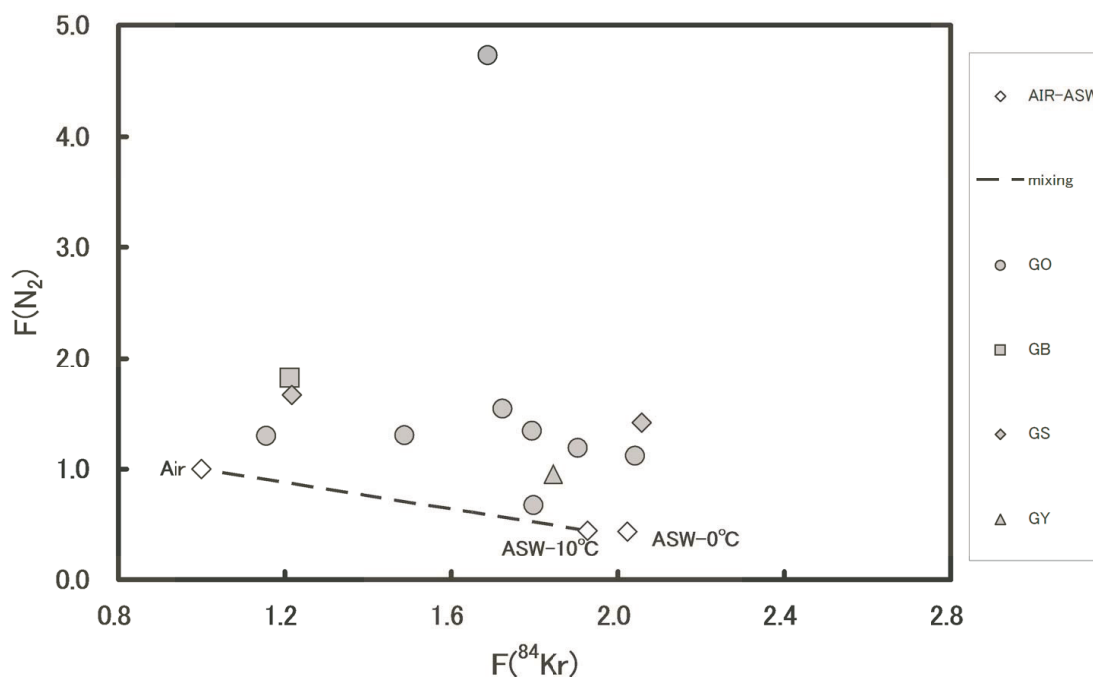


図 A6. 火山ガス、温泉水に含まれる希ガスの $F(^{84}\text{Kr})$ と $F(\text{N}_2)$ の相関。

Fig. A6 Correlation between $F(^{84}\text{Kr})$ and $F(\text{N}_2)$ contained in the volcanic gas and hot spring water.

(Fig. A8)。このことは、温泉水はその採取時に大気と溶解平衡になく、地下の状態を保存していることを意味している。以上の傾向は、 H_2O 、 ^{132}Xe 、 ^{36}Ar の三成分図 (Fig. A9) でも同様である。

ここで、 $F(^{84}\text{Kr})$ と $F(^{132}\text{Xe})$ に過剰が見られた WO6、WS2 は、他の試料に比べて、 ^{84}Kr と ^{36}Ar の含有量が少ない。このことはこれらの温泉水が一次熱水に近い性質を有していることを示している。しかし、それにも拘わらず、WO6、WS2 は一次熱水よりは過剰に ^{132}Xe 、 ^{84}Kr 、 ^{36}Ar を含んでおり、その $^{132}\text{Xe}/^{36}\text{Ar}$ 比と $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ 比は ASW を超えている。WO6 と WS2 に含まれる ^{132}Xe 、 ^{84}Kr 、 ^{36}Ar の起源として、

- 1) 試料採取時に平衡にいたらないまでも、大気から溶解した成分、
- 2) PW が生成する際に、ASW に含まれていて、蒸気相に分配され損なった希ガスの残存成分、

の二つの場合が考えられる。希ガスは質量が小さいガスほど、原子半径が小さく、空気中及び水中での拡散は早い (Jahne *et al.*, 1987)。希ガスが気相から水に溶解する場合と、水から気相に脱ガスする場合を考えると、気相におけるガスの拡散速度は水中よりもはるかに速いので、気相－水間の希ガスの移動は、水中における希ガスの拡散速度に律速されるだろう。

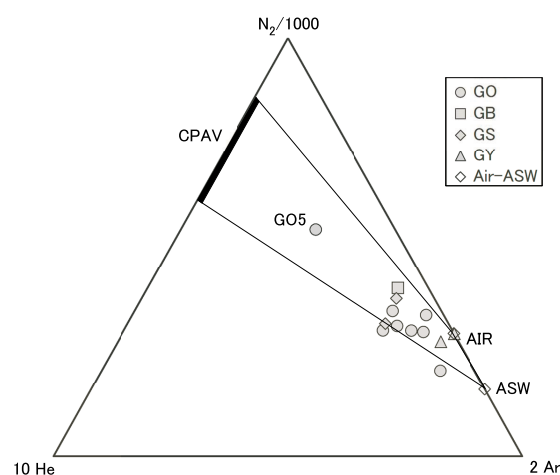


図 A7. 火山ガスに含まれる N_2 -He-Ar の三成分図。CPAV は環太平洋の安山岩質火山から放出されるガスに見られる端成分の範囲。

Fig. A7 N_2 -He-Ar ternary diagram for the volcanic gas samples. CPAV indicates the range of end members found in the volcanic gas emitted from Circum-Pacific volcanoes producing andesitic lava.

- 1) の場合は、 ^{36}Ar は ^{84}Kr よりも相対的に速く空気から水に移動するから、温泉水の F 値が ASW を超えることは期待できない。これに対し、2) の場合では、一次熱水が生成する際に、熱水相から蒸気相への希ガスの移動は、

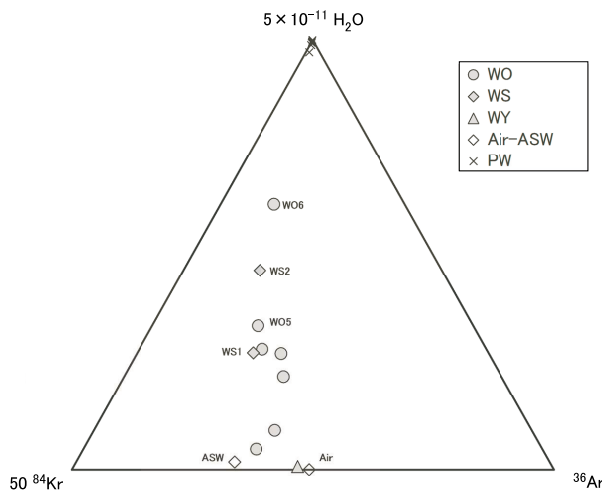


図 A8. 温泉水の $\text{H}_2\text{O}-^{84}\text{Kr}-^{36}\text{Ar}$ 三成分図. ASW は 10°C で空気と平衡にある水の組成, PW は一次熱水の組成を示している.

Fig. A8 $\text{H}_2\text{O}-^{84}\text{Kr}-^{36}\text{Ar}$ ternary diagram for the hot spring water. ASW and PW signify the composition of water equilibrated with air at 10°C and the primary water composition, respectively.

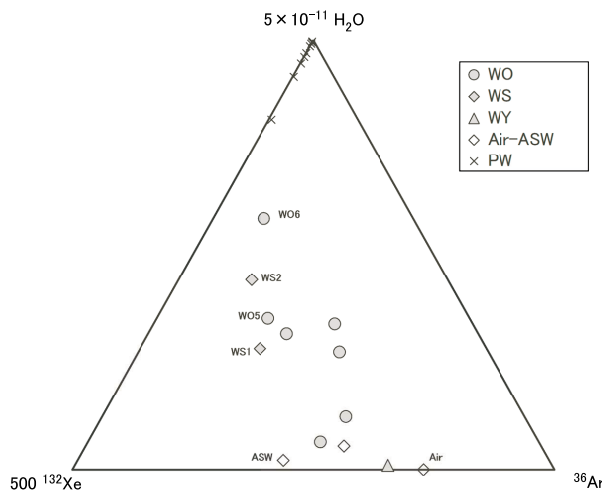


図 A9. 温泉水の $\text{H}_2\text{O}-^{132}\text{Xe}-^{36}\text{Ar}$ 三成分図. ASW は 10°C で空気と平衡にある水の組成, PW は一次熱水の組成を示している.

Fig. A9 $\text{H}_2\text{O}-^{132}\text{Xe}-^{36}\text{Ar}$ ternary diagram for the hot spring water. ASW and PW signify the composition of water equilibrated with air at 10°C and the primary water composition, respectively.

^{36}Ar よりも ^{84}Kr の方が遅く、熱水中で F 値が ASW よりも高まると予測される。WS2 と W06 に見られる F 値の過剰は ^{132}Xe において ^{84}Kr よりもはなはだしい。拡散速度の相違は、 $^{132}\text{Xe}-^{36}\text{Ar}$ 間の方が、 $^{84}\text{Kr}-^{36}\text{Ar}$ 間よりも大きい (Jahne et al., 1987) から、この傾向は定性的には 2)

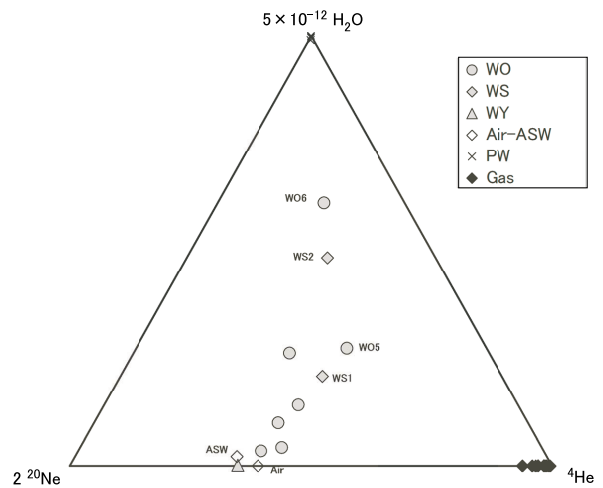


図 A10. 温泉水の $\text{H}_2\text{O}-^{20}\text{Ne}-^4\text{He}$ 三成分図. ASW は 10°C で空気と平衡にある水の組成, PW は一次熱水の組成を示している. Gas は火山ガスの組成.

Fig. A10 $\text{H}_2\text{O}-^{20}\text{Ne}-^4\text{He}$ ternary diagram for the hot spring water. ASW and PW signify the composition of water equilibrated with air at 10°C and the primary water composition, respectively. Gas signifies the composition of volcanic gases.

の説明と整合的である。

温泉水に含まれる He の同位体比、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ はひとつの試料、W05 を除いて、大気値に近い (Fig. A4)。しかし、 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比は大気値よりも高くなる傾向がある。これは、 $\text{F}(^{84}\text{Kr})$ 、 $\text{F}(^{132}\text{Xe})$ の過剰がみられた WS2 と W06 で顕著に見られる。先の 2) の説明によれば、 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比は大気あるいは ASW よりも減少するはずだが、観測された傾向は逆転している。これは、マグマ性蒸気に ^4He が高濃度で含まれているためである。即ち、一次熱水が発生する際に、蒸気相に ASW に対して過剰の ^4He が存在していて、熱水中の $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比が上昇したのだろう。Fig. A10 において、 H_2O 、 ^{20}Ne 、 ^4He の三成分組成を見ると、温泉水にはガス試料の組成に向かう傾向があり、影響を受けていると判断される。

温泉水に溶存している希ガスは、熱水発生メカニズムに関して動的な指標になるだろう。 $\text{F}(^{84}\text{Kr})$ や $\text{F}(^{132}\text{Xe})$ の過剰は熱水と蒸気の共存時間が短かったことを示唆している。なぜなら、熱水と蒸気が十分な時間共存していたなら、希ガスは殆ど蒸気相に分配してしまい、 $\text{F}(^{84}\text{Kr})$ や $\text{F}(^{132}\text{Xe})$ の過剰は起こらないからである。熱水と蒸気は、地下のタンクのような大きな容積を有する空間で共存しているのではなく、たとえば、高压で沸点以下にある液相が上昇する過程で減圧沸騰し、蒸気と熱水が生じ、直ちに蒸気と熱水が分離され別々に地表に移動する、そ

のような状況が想像される。

付録 2

次ページ以降、採取地点の様子を写真により示す。



写真 1 大涌谷における噴気採取地点の様子 (G01) 矢印は噴気孔。

Photo 1 Sampling of fumarolic gas, G01 (Arrow)



写真 2 大涌谷における噴気採取地点の様子 (G02) 矢印は噴気孔。

Photo 2 Fumarolic gas, G02 with sampling tube (Arrow)



写真3 大涌谷における噴気採取地点の様子 (G03) G03 のガス放出の圧力は高い。矢印は噴気孔。

Photo 3 Sampling of fumarolic gas, G03 (Arrow). The discharge pressure of G03 was strong.



写真4 大涌谷における噴気採取地点の様子 (G04)。矢印は噴気孔。

Photo 4 Fumarolic gas, G04 (Arrow)



写真5 大涌谷 No. 52 蒸気井の出口に作られた温泉造成施設

Photo 5 Drum constructed on the outlet of steam well (No. 52) at Owakudani.



写真6 蒸気井ガス GB の採取。矢印は蒸気井の出口

Photo 6 Sampling of the gas from steam well (GB) (Arrow).



写真7 噴気 G05 の採取。矢印は噴気孔。

Photo 7 Sampling of fumarolic gas, G05 (Arrow).



写真8 噴気 G06 の採取。矢印は噴気孔。

Photo 8 Sampling of fumarolic gas, G06 (Arrow).



写真9 噴気 G07 の採取。矢印は噴気孔。

Photo 9 Sampling of fumarolic gas, G07 (Arrow).



写真10 噴気 G08 の採取。矢印は噴気孔。

Photo 10 Sampling of fumarolic gas, G08 (Arrow).



写真 11 早雲地獄地熱地帯

Photo 11 View of Sounjigoku geothermal area.



写真 12 噴気、GS1 の採取。矢印は噴気孔。

Photo 12 Sampling of fumarolic gas, GS1 (Arrow).



写真 13 早雲地獄噴気、GS2 の放出。

Photo 13 Discharge of fumarolic gas, GS2.



写真 14 湯の花沢地熱地帯（矢印）

Photo 14 View of Yunohanazawa geothermal area (Arrow).



写真 15 噴気、GY1 の採取。矢印は噴気孔。

Photo 15 Sampling of fumarolic gas, GY1 (Arrow).



写真 16 蒸気井ガスの採取地点。配管バルブからガスを採取した。

Photo 16 Steam well piping from which GY2 gas was sampled.



写真 17 バブリングする温泉水 W01 の採取（矢印）。

Photo 17 Bubbling hot spring water, W01 (Arrow)



写真 18 バブリングする温泉水 W02 の採取（矢印）。

Photo 18 Bubbling hot spring water, W02 (Arrow)



写真 19 温泉水 W03 の採取（矢印）。W03 は透明で、茶色の沈殿物を伴う。

Photo 19 Hot spring water, W03 (Arrow).



写真 20 温泉水 W04 の採取（矢印）。W04 は白濁している。

Photo 20 Hot spring water, W04 (Arrow).



写真 21 温泉水 W05 の採取。

Photo 21 Sampling of hot spring water, W05.



写真 22 温泉水 W07 の採取。W07 はバブリングしている。

Photo 22 Boiling hot spring water, W07 (Arrow).



写真 23, 温泉水 W08 の採取（矢印）。

Photo 23 Hot spring water, W08 (Arrow).



写真 24 温泉水 WS1 の採取（矢印）。

Photo 24 Sampling of hot spring water, WS1 (Arrow).



写真 25 温泉水 WS2 の採取（矢印）。

Photo 25 Sampling of hot spring water, WS2 (Arrow).



写真 26 温泉水 WY1 の採取（矢印）。WY1 は強い H₂S 臭を放つ。

Photo 26 Discharge of hot spring water, WY1 (Arrow).