

箱根火山大涌谷園地内の建物床下から排気された二酸化炭素の炭素同位体比

外山浩太郎^{*1}・田中健太郎^{*2*}・二宮良太^{*1}・白井厚太郎^{*2}

Carbon isotope ratio of CO₂ exhausted from under a floor of a building in Owakudani area, Hakone Volcano

by

Kotaro TOYAMA^{*1}, Kentaro TANAKA^{*2*}, Ryota NINOMIYA^{*1} and Kotaro SHIRAI^{*2}

1. はじめに

大涌谷は箱根火山の中央火口丘に位置している噴気地帯であり（図 1-A）、二酸化炭素（CO₂）や二酸化硫黄（SO₂）のようなマグマ由来成分が常時放出されている（例えば、Ohba *et al.*, 2019; Mannen *et al.*, 2021; 安部ほか, 2021）。大涌谷とこれに隣接する観光地などを合わせて大涌谷園地と一般に呼ぶ。大涌谷園地内の一部の建

物の床下では、大気よりも高い CO₂ 濃度を持つガスが土壌から浸みだしている。土壌から大気中に拡散されたガスを屋外へ排出するために、床下には換気設備と配管が備え付けられている。このガスは配管を通して屋外排気されるため、降雨などの影響を受けない。温泉地学研究所ではこの土壌から浸みだしているガスを火山ガスと考え、火山活動の監視のために、配管を流れるガスの

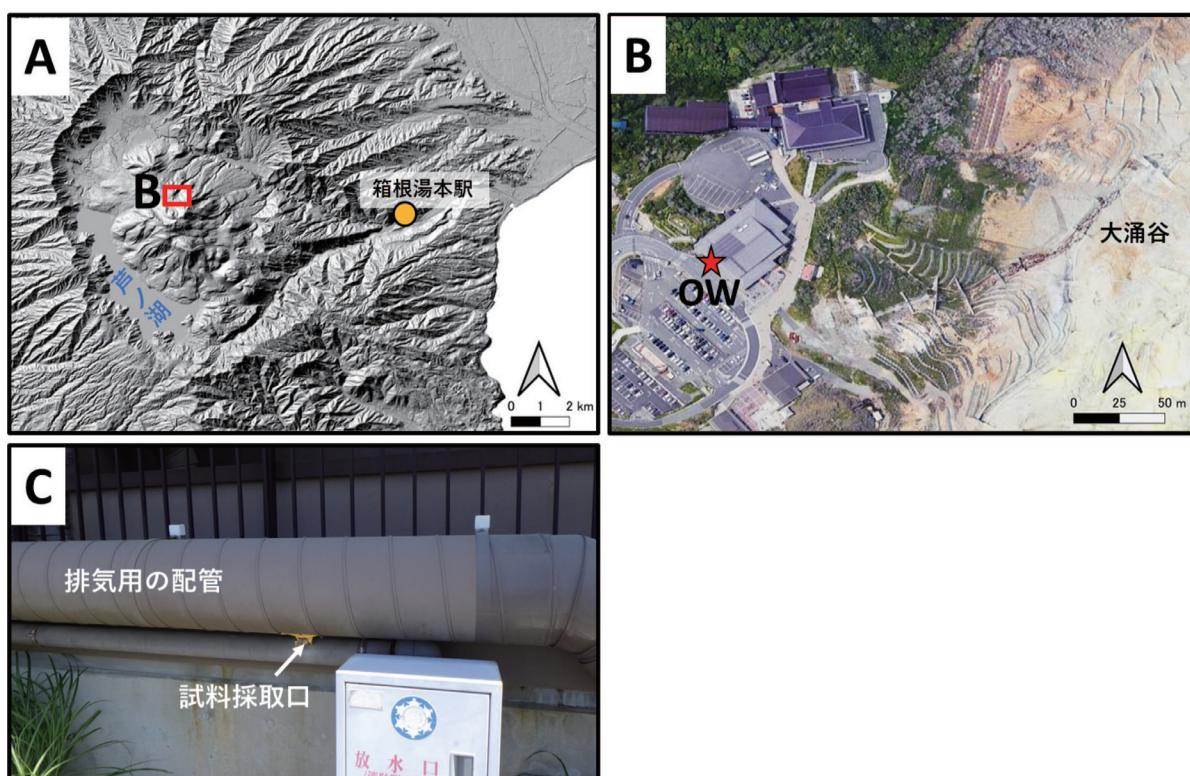


図1 (A)箱根火山の陰影起伏図、赤い四角は大涌谷園地を示している。ここでの陰影起伏図は地理院地図を用いた。(B)大涌谷園地の航空写真、OW は試料採取地点を示す。ここでの航空写真は Google map を用いた。(C) 地点 OW に設置されている排気用の配管と試料採取口

*1 神奈川県温泉地学研究所 〒250-0031 神奈川県小田原市入生田 586

*2 東京大学大気海洋研究所 〒277-8564 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

*3 東京都市大学 〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1

CO₂ 濃度や CO₂/H₂S 濃度比を概ね 1～2 週間毎に測定している (Mannen *et al.*, 2021)。

本研究で対象とする建物付近には植生があり、駐車場もあり、建物への人の出入りも多くあるため、CO₂ の起源に関しては、火山ガス以外にも生物活動や化石燃料に由来する CO₂ などが考えられる。火山地帯における土壌ガスの CO₂ の起源として、先行研究では火山ガス以外にも生物活動による CO₂ の寄与を報告している (例えば、Chiodini *et al.*, 2008; 2020)。このような土壌ガスの CO₂ の起源を調査するには、起源によって値が大きく異なる CO₂ の炭素同位体比が有効である。

本研究の目的は、火山活動監視に利用可能であるか検証するために、建物床下から排気されているガス (以下、床下ガスと呼ぶ) 中の CO₂ の炭素同位体比を測定し、この CO₂ における火山ガス起源の割合を定量的に評価することである。

2. 試料と実験方法

大涌谷園地における床下ガスの採取地点は、図 1-B に示した地点 OW である。床下ガスについて、建物床下と屋外を繋いでいる配管へ、排気用ファンを用いて床下のガスを引き込み、定常的に屋外へ排気している。本研究試料は、その配管を流れているガスであり、図 1-C のような試料採取口から採取された。さらに、地点 OW の外気も採取した。これらの試料を本稿では、配管内のガスを OW-in、外気を OW-out と呼ぶことにする。地点 OW での試料採取期間は、2022 (令和 4) 年 5 月 24 日から 2022 (令和 4) 年 6 月 27 日であり、採取は全て午前中 (8 時 30 分から 12 時) に行われた。

試料採取について、二口注射器の両口にゴムチューブを取り付け、片方のチューブを図 1-C の試料採取口へ入れ、もう一方のチューブに取り付けたアルミバッグ (容量: 5 L) に試料を採取した。また、非火山地域での大気中の CO₂ の炭素同位体比を測定するために、東京大学柏キャンパス内の大気海洋研究所付近の大気をアルミバッグに採取した。この試料は 2021 (令和 3) 年 1 月 28 日から 2021 (令和 3) 年 2 月 16 日の日中に採取された。

ガス試料の CO₂ 濃度と炭素同位体比は、同位体比赤外分光分析装置 Delta Ray™ (Thermo Fisher Scientific 社製) を用いて測定した。この分析装置の構成や特徴については Rizzo *et al.* (2014) や Boudoire *et al.* (2020) に詳しく記載されている。この装置は、4.3 μm で動作する波長可変ダイオードレーザーを用いて、200 から 3500 ppm の CO₂ 濃度におけるガス試料の CO₂ の δ¹³C 値を測定可能である。また、分析実施場所について、東

京大学柏キャンパス内の大気試料は東京大学大気海洋研究所で、装置を移設後に地点 OW の試料を温泉地学研究所で分析した。

試料に含まれる CO₂ の炭素同位体比 (δ¹³C_{CO2}) は、標準物質である V-PDB (Peedee 層から産出したベレムナイト化石) の値を基準として以下の式で算出した。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}(\text{‰}) = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{V-PDB}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{V-PDB}}} \times 1000 \quad (1)$$

ここで、(¹³C/¹²C)_{Sample} は試料中の CO₂ の ¹³C/¹²C 比であり、(¹³C/¹²C)_{V-PDB} は標準物質である V-PDB の ¹³C/¹²C 比である。

Delta Ray™ の分析において、制御用ソフトウェア (Qtegra) を起動するたびに、2 種類の CO₂ 同位体標準ガス (Calibration gas Ambient: δ¹³C=−9.0±0.3 ‰ と Calibration gas Bio: δ¹³C=−27.0±0.3 ‰) と CO₂ を含まない純空気 (G1 グレード) を用いて濃度依存性の補正プログラムの設定を行った (Thermo Fisher Scientific, 2014; Braden-Behrens *et al.*, 2017)。これと同時に、CO₂ 濃度の標準ガスを用いた濃度補正プログラムの設定も行った。

試料の測定手順について、まず、アルミバッグと分析装置の試料導入部をゴムチューブでつなぎ、ガス試料を分析装置に導入する。直前に分析した試料のメモリー効果を除去するために、60 秒間のフラッシング (flushing) を行った後に、測定を 180 秒間行った。分析では 1 秒で 1 データを取得し、180 秒間の平均値が測定値である。分析の再現性を調査するために、フラッシングを含む一連の測定を 1 試料につき 3 回行った。この 3 回測定における測定値のバラツキ (精度) は 0.3 ‰ 以下である。測定の際に用いた標準ガスは、Calibration gas Ambient (δ¹³C=−9.0±0.3 ‰) である。

3. 結果と考察

試料の温度、CO₂ 濃度と δ¹³C_{CO2} 値を表 1 に示す。地点 OW において、排気用の配管内 (OW-in) の温度は、2022 (令和 4) 年 6 月 14 日で 16.3 °C、同 27 日で 27.0 °C であった。OW-out の温度は、6 月 14 日で 11.3 °C、同 27 日で 27.4 °C であった。2022 (令和 4) 年 5 月 24 日から 6 月 27 日における OW-in と OW-out の CO₂ 濃度は、それぞれ 1040 ppm から 1220 ppm と、419 ppm から 431 ppm の範囲であった。OW-in と OW-out の δ¹³C_{CO2} 値は、それぞれ −5.1 ‰ から −4.1 ‰ と、−9.4 ‰ から −9.2 ‰ であった。OW-out の CO₂ 濃度

表 1 試料の採取日と分析結果

地点	試料採取日	温度 (°C)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値 (‰, vs. V-PDB)	CO_2 濃度 (ppm)
OW-in	2022/5/24 10:55	N.D.	-4.2	1150
	2022/6/2 11:42	N.D.	-4.1	1220
	2022/6/6 10:53	N.D.	-4.3	1200
	2022/6/14 8:27	16.3	-4.7	1040
	2022/6/27 11:20	27.0	-5.1	1100
OW-out	2022/6/6 10:56	N.D.	-9.3	431
	2022/6/14 8:32	11.3	-9.2	419
	2022/6/27 11:26	27.4	-9.4	427
東京大学	2021/1/28	N.D.	-9.8	428
柏キャンパス	2021/2/12	N.D.	-9.9	427
	2021/2/16	N.D.	-9.5	417

と $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値は、非火山地帯である東京大学柏キャンパスの値 (CO_2 濃度: 417 ppm から 428 ppm、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値: -9.9‰から -9.5‰) と同程度であった。

OW-in 中の CO_2 における生物活動や化石燃料を起源とする CO_2 の寄与について考察する。本研究試料の CO_2 濃度と $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値の関係を図 2 に示す。生物活動や化石燃料に由来する $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値は、火山ガスや大気の数よりもずっと低いことが知られている。具体的に、土壌中の有機物の分解により生じる $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値は -30‰から -17‰ (Chiodini *et al.*, 2008)、人間の呼吸による $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値は -24‰から -18‰ (Epstein and Zeiri, 1988)、ガソリン車の排気ガス中の $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値は -30‰から -25‰ (田中ほか, 2014) の範囲である。一方、箱根火山の火山ガスの値について、地点 OW 付近の噴気地帯において噴気の $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値は -1.3‰から -1.0‰の範囲である (Ohba *et al.*, 2011)。OW-in の $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値 (-5.1‰から -4.1‰) は、生物活動や化石燃料由来の数よりもずっと高く、大気 (OW-out) と噴気の数値の間にプロットされる (図 2)。このことは、OW-in の CO_2 の起源として、生物活動や化石燃料起源の CO_2 の寄与が低いことを示唆する。

OW-in の CO_2 について、大気 CO_2 と火山ガス由来の CO_2 の 2 成分混合で説明可能であるかどうかを調査する。大気 CO_2 濃度と $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値は、OW-out の測定結果を使用する。もう 1 つの端成分である火山ガス由来 CO_2 について、建物床下の土壌から放出されているガスの CO_2 濃度や $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値については不明である。参考値として、大涌谷の噴気の CO_2 濃度や $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値は、

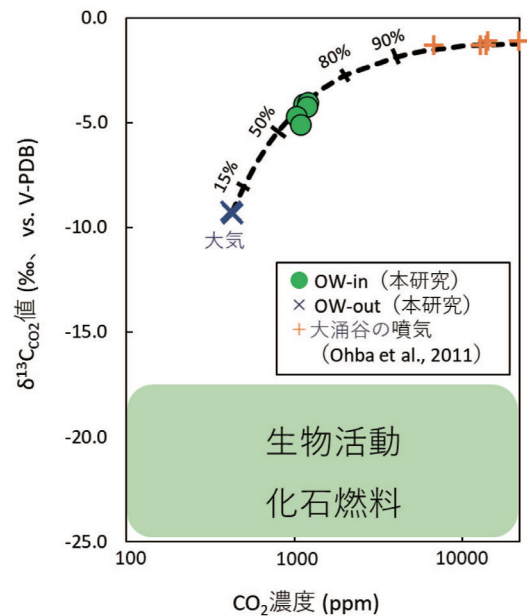


図 2 CO_2 濃度と $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値の関係

黒い点線は大気 CO_2 (OW-out) と火山ガス CO_2 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値が -1.0‰の時) の混合曲線である (詳細は本文を参照)。黒い点線上の数値は、OW-in の CO_2 に含まれる火山ガス CO_2 の混入割合を示す。

それぞれ 0.68% から 2.1% と -1.3‰から -1.0‰である (Ohba *et al.*, 2011)。火山ガスの $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 値を -1.0‰と仮定した時の 2 成分の混合曲線を描いた (図 2)。その結果、OW-in のデータはこれらの混合曲線上にプロットされる。このことから、OW-in の CO_2 の起源は火山

ガスと外気の混合であり、有機物の分解や化石燃料起源の CO₂ はほとんど寄与していないと考えられる。この混合曲線から OW-in の CO₂ における火山ガス由来の CO₂ の寄与は、60%から 65%と推定できる。以上のことから、OW-in の CO₂ 濃度などの観測は、火山活動の監視のために適していると考えられる。

4. 結論

大涌谷園地内の建物の床下ガスの CO₂ 濃度と炭素同位体比を測定しところ、それぞれ約 1100 ppm と約 -4.5‰であった。得られた値は、大気と火山ガスの 2 成分混合で説明可能であり、その混合率はそれぞれ約 40%と約 60%である。このようなことから、OW-in の CO₂ 濃度や CO₂/H₂S 濃度比のモニタリングは、火山活動の監視に有効であると考えられる。

謝辞

本研究は一般財団法人防災研究協会若手研究者研究助成および神奈川県政策局いのち・未来戦略本部室シーズ探求型研究推進事業の支援を受けた。箱根温泉供給株式会社および奥箱根観光株式会社には試料採取や本稿の執筆に際して便宜を図っていただいた。また、温泉地学研究所の栗原亮研究員と菊川城司研究課長には、論文原稿の改善のための建設的なご助言・ご意見をいただいた。ここに、深く感謝申し上げる。

参考文献

安部祐希・原田昌武・板寺一洋・高木朗充・藤松淳 (2021) 箱根火山大涌谷における二酸化硫黄放出率 ~2021 年 6 月までの推移~, 神奈川県温泉地学研究所報告, 53, 55-60.

Boudoire, G., Grassa, F., Giuffrida, G and Liuzzo, M. (2020) Recommendations and Protocols for the Use of the Isotope Ratio Infrared Spectrometer (Delta Ray) to Measure Stable Isotopes from CO₂: An Application to Volcanic Emissions at Mount Etna and Stromboli (Sicily, Italy). *Geofluids*, 4598190.

Braden-Behrens, J., Yan, Y. and Knohl, A. (2017) A new instrument for stable isotope measurements of ¹³C and ¹⁸O in CO₂—instrument performance and ecological application of the Delta Ray IRIS analyzer. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10 (11), 4537-4560.

Chiodini, G., Caliro, S., Cardellini, C., Avino, R., Granieri, D. and Schmidt, A. (2008) Carbon

isotopic composition of soil CO₂ efflux, a powerful method to discriminate different sources feeding soil CO₂ degassing in volcanic-hydrothermal areas. *Earth and Planet Science Letters*, 274, 372-379.

Chiodini, G., Cardellini, C., Di Luccio, F., Selva, J., Frondini, F., Caliro, S., Rosiello, A., Beddini, G. and Ventura, G. (2020) Correlation between tectonic CO₂ Earth degassing and seismicity is revealed by a 10-year record in the Apennines, Italy. *Science Advances*, 6 (35).

Epstein, S. and Zeiri, L. (1988) Oxygen and carbon isotopic compositions of gases respired by humans. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 85, 1727-1731.

Mannen, K., Abe, Y., Daita, Y., Doke, R., Harada, M., Kikugawa, G., Honma, N., Miyashita, Y. and Yukutake, Y. (2021) Volcanic unrest at Hakone volcano after the 2015 phreatic eruption: Reactivation of a ruptured hydrothermal system? *Earth, Planets and Space*, 73, 80.

Ohba, T., Daita, Y., Sawa, T., Taira, N. and Kakuage, Y. (2011) Coseismic changes in the chemical composition of volcanic gases from the Owakudani geothermal area on Hakone volcano, Japan. *Bulletin of Volcanology*, 73, 457469.

Ohba, T, Yaguchi, M, Nishino, K, Numanami, N, Daita, Y, Sukigara, C, Ito, M, Tsunogai U (2019) Time variations in the chemical and isotopic composition of fumarolic gases at Hakone volcano, Honshu Island, Japan, over the earthquake swarm and eruption in 2015, interpreted by magma sealing model. *Earth Planets and Space*, 71, 48.

Rizzo, A. L., Jost, H.-J., Caracausi, A., Paonita, A., Liotta, M. and Martelli, M. (2014) Real-time measurements of the concentration and isotope composition of atmospheric and volcanic CO₂ at Mount Etna (Italy). *Geophysical Research Letter*, 41, 2382-2389.

田中光太郎・児島涼太・宮村芽維・金野 満・戸野倉賢一 (2014) 半導体レーザー吸収分光法の自動車排気中の二酸化炭素炭素同位体比計測への応用, 日本燃焼学会誌, 56, 166-171.

Thermo Fisher Scientific (2014) Delta Ray™ Isotope ratio infrared spectrometer: Operating manual, Thermo Scientific, Bremen.