

箱根大涌谷噴火域から流出する河川水のPIXE分析

-成分組成の変化-

酒井正治¹、世良耕一郎²、後藤祥子³

¹森林総合研究所立地環境研究領域

305-8687 茨城県つくば市松の里1

²岩手医科大学サイクロトロンセンター

020-0603 岩手県滝沢市留が森348-58

³日本アイソトープ協会滝沢研究所

020-0603 岩手県滝沢市留が森348-1

1はじめに

日本は、全世界の活火山の7%を占める世界有数の火山国で、有史以来、時として甚大な火山災害に見舞われてきた¹。気象庁の活火山の定義「概ね過去一万年以内に噴火した火山及び現在活発な噴火活動のある火山」によれば現在、活火山は110あり、そのうち50の活火山が、火山噴火予知連絡会によって「火山防災のために監視・観測体制の充実等が必要な火山」として選定され、24時間体制でその火山活動を常時観測・監視している²。箱根山もその一つで、2015年4月末から大涌谷付近を震源とする火山性地震が増加し始め、同年6月29日に小規模な噴火が発生したため、その翌日噴火警戒レベルをレベル3へと引き上げ、火口付近の入山を規制した。その後、箱根山の火山活動は徐々に低下し、同年9月にレベル2（火口周辺規制）へ、同年11月には噴火の可能性が低くなったとしてレベル1（平常）に引き下げられることになった（表-1）。芦ノ湖を含む箱根一帯は、東京から比較的近く、良質な温泉と風光明媚な地として年間2000万人もの観光客が訪れる人気の観光地であったが、火山活動に関する連日のマスコミ報道などもあり、観光客が激減し、宿泊、観光施設などに大きな経済的損失を与えた。箱根のみならず日本各地で起こっている火山活動は人的被害のみならず農林業・観光業などの大きな経済的損失を伴うことが多く、その地域の社会・経済に大きな影響を与えるため、火山噴火の予知、火山活動の予測の研究が進められているが、火山活動のメカニズムがそれぞれの火山で異なることなどから、どの火山にも対応した予知・予測は現状では困難であると言われている。今回、立ち入りができない大涌谷噴火域の活動程度を、噴火域を源流とする河川水の成分変化から把握できるかもしれないと考え、多元素同時分析が可能なPIXE分析法を使って河川水の成分分析を行い、火山活動との関係について考察を行った。なお、この火山活動を反映すると考えられる河川の他に、対照として芦ノ湖湖畔の湖水および仙石原の温泉水の成分分析を行い、それらの成分の季節変化、採取場所の違いについて検討したので報告する。

表-1 箱根山の火山活動経緯

2015.4.26から大涌谷付近を震源とする火山性地震が増加
2015.5.6：噴火警戒レベル2（火口周辺規制）へ引き上げ
2015.6.30：レベル3（入山規制）へ引き上げ *前日（6/29）、小規模な噴火が発生（火山灰などの噴出物による盛り上がりや降灰を確認）
2015.9.11：レベル2（火口周辺規制）に引き下げ *8月下旬頃、山体膨張の停止など火山活動は低下している *但し、小規模な噴火が発生する可能性あり
2015.11.20：レベル1（平常）に引き下げ（警報解除） *大涌谷周辺の想定火口域では、噴火の可能性は低くなった *但し、規模の小さな噴出現象が突発的に発生する可能性あり
2016.7.26：大涌谷園地の開放と箱根ロープウェイ全線運行 *但し、大涌谷周辺のハイキングコース及び自然研究路は引き続き立入禁止

（気象庁・火山活動の状況を参照）

2方法

2.1採水

図-1に河川水、温泉水、湖水を採取した3カ所の位置図を示した。河川水は大涌谷噴火域を源流とする大涌沢の下湯橋で採取した。この地点は噴火地帯から約1.5km下流に位置し、火山防災マップ（図-1）によれば、噴火時には熱泥流が流下する危険箇所指定されているが、今回の噴火では立入規制外であった。なお、2015年6月29日に噴火域で発生した熱泥流は大涌沢上流で確認されており、また写真-1に示すように、この採水地点で火山活動に起因した白濁現象が認められることから、この河川水の成分は噴火域の火山活動を十分反映していると考えられた。また、比較対照として採水した温泉水および湖水の採取地点は大涌谷噴火域からそれぞれ北および西の方向に約3km離れている（図-1）。温泉水は噴火域の北に位置する仙石原地区の別荘に供給されている温泉水を採取した。この温泉水は造成温泉といわれ、大涌谷および姥子地区の噴出蒸気を冷水と混合し、それをパイプラインで仙石原地区に引き湯した造成温泉で、その成分は噴気の影響を受けている。また、湖水は芦ノ湖の北岸に位置する湖尻水門付近で採取した。なお、温泉水および湖水は全ての採取時において透明であった。

河川水の採取は河川水量の安定した平水状態の日を選んで行い、他の2地点の採水は河川水の採取と同じ日に行った。各現場で水を100ml容ポリビンに採水し、その後、採水サンプルはメンブレン



図-1 採水地の位置図(気象庁・火山防災マップ上に記載)

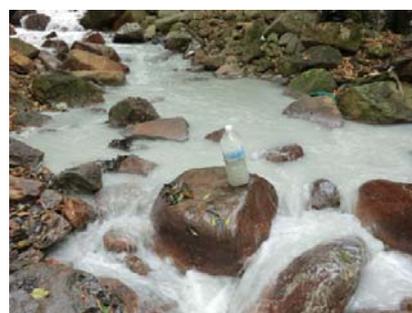


写真-1 河川水の白濁現象 (撮影日、2015.7.28)

フィルターでろ過し、通過した水溶液をPIXE分析用サンプルとし、50ml容ポリビンに入れ冷蔵庫に保管した。採水は原則として月1回とし、採水期間は2015年6月末～2016年5月末までの1年間である。なお、採水開始時期の違いから、河川水は2015/7/28～2016/5/29までの10回、温泉水は2015/6/30～2016/5/29までの11回および湖水は2015/8/31～2016/5/29までの9回であった。なお、月一度の採水は現在も継続中である。

2.2 PIXE 分析

水の成分分析は仁科記念サイクロトロンセンター（NMCC）のPIXE分析システムを使って内部標準法で行った。内部標準元素としてIn標準液（1000ppm、0.2molHNO₃溶液中、和光純薬）を水サンプルに加え、In濃度10ppmに調整し十分攪拌後、その内部標準混合溶液30μmlをホルダーに貼りつけたバックリングフィルム（Prolene film）上に滴下し、室温において乾燥させたものをPIXEターゲットとした。小型サイクロトロン（島津製作所MCY-1750）により加速された2.9MeVの陽子線をターゲットに照射し、発生したX線を二検出器同時測定システム³により検出した。図-2、図-3に河川水および温泉水の代表的スペクトルをそれぞれ示した。検出器1には低エネルギー線を吸収する吸収体として500μm Mylarを装着しCa以上の元素を測定、検出器2では吸収体を装着せずNa～Kまでの元素を測定した。2台の検出器の橋渡しはCaで行った。なお、河川水ではFeだけが突出していたため、計数率の大部分を占めるFe元素からのX線を吸収する特殊吸収体を検出器1に装着し、Ni以上の重元素を測定した（図-2の下図）。得られたスペクトルはPIXE専用スペクトル解析プログラムSAPIXおよび定量計算プログラムKEIにより各元素濃度を求めた⁴。なお、定量値に対するSE（Standard Error）が50%以下の元素についてのみ元素濃度として採用した。

なお、得られた元素濃度データはJMP(SAS社製、Mac版ver.10)で統計解析および図化を行った。

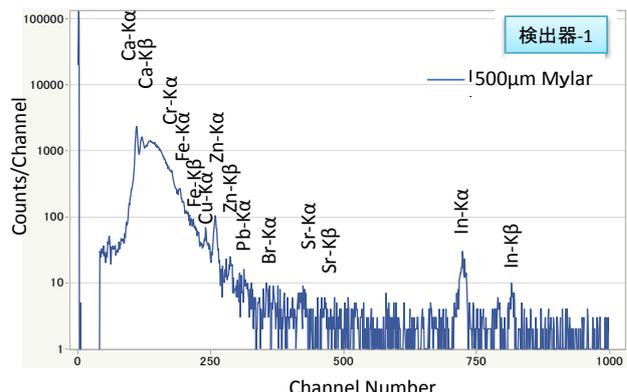
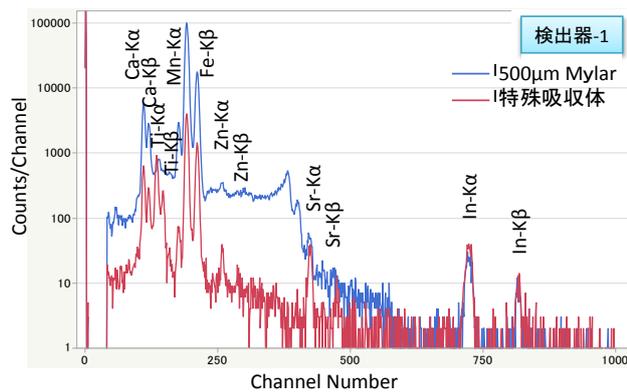
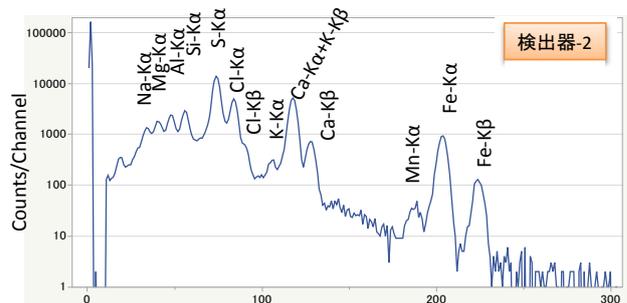
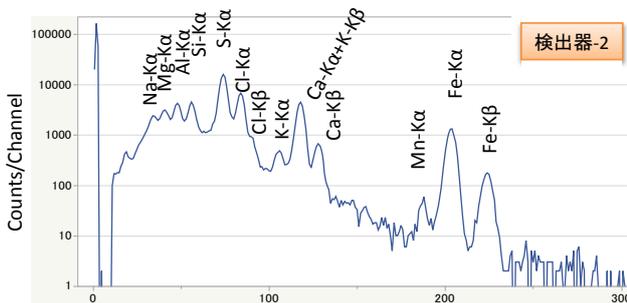


図-2 河川水のPIXEスペクトル(採水日、2015/8/31)

図-3 温泉水のPIXEスペクトル(採水日、2015/8/31)

3 結果と考察

河川水で検出された元素は以下の24元素、Al、Br、Ca、Cl、Cr、Cu、Fe、Hg、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Rb、S、Se、Si、Sr、Ti、V、Y、Zn、Zrであった。そのうち、Al、Ca、Cl、Fe、K、Mg、

Mn、Na、S、Si、Sr、Znの12元素は全ての採水サンプルで検出された(図-4)。次いで高い検出率の順にCrが90%、Br、Yが80%、Seが70%、Ni、Pb、Rb、Vは40%、Cu、Zrは20%、Hg、Tiは10%となった(図-4)。なお、検出率10%~20%と低い4元素、Cu、Zr、Hg、Tiは検出数が1~2個と少ないため今回の解析から外した。従って河川水のデータ解析では、20元素(Al、Br、Ca、Cl、Cr、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Rb、S、Se、Si、Sr、V、Y、Zn)について行った。

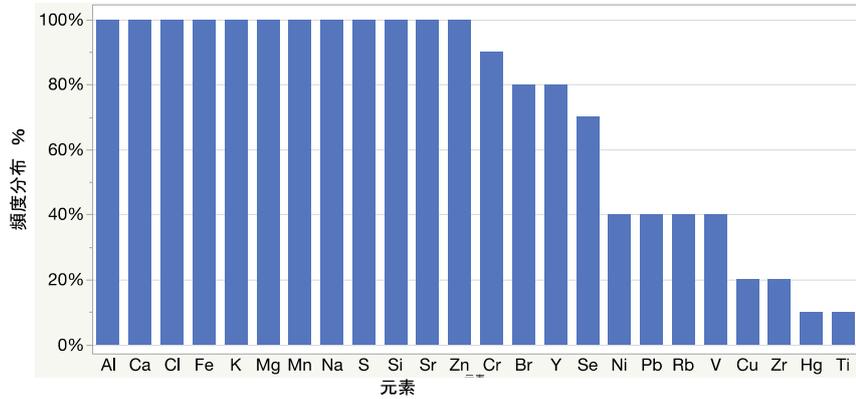


図-4 河川水の元素検出頻度

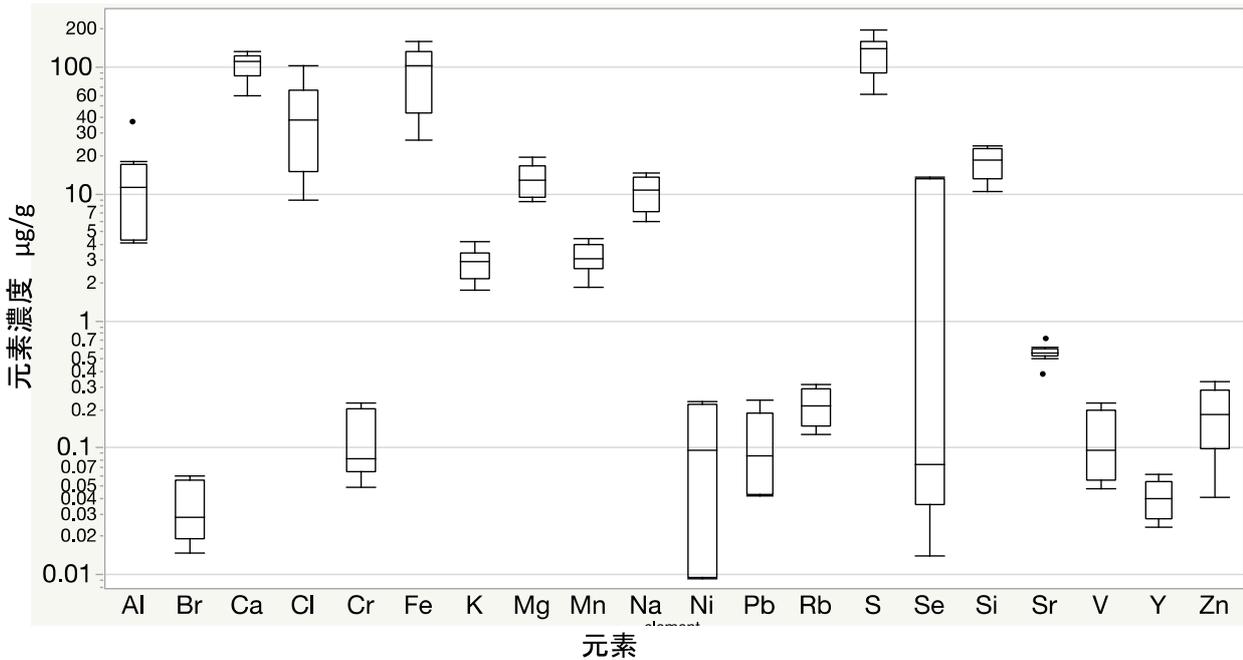


図-5 河川水の元素濃度(20元素)

図-5に河川水の20元素の濃度を、濃度範囲を視覚的にわかりやすく表現できる箱ひげ図で示した。箱内のバーはデータの中央値、箱の上下のバーはデータの第一四分位点(下側)および第三四分位点(上側)、箱から上下に伸びたひげのバーはデータの最小値および最大値を示している。例えば、Se元素の箱の長さが長く元素濃度のばらつきが大ききことを示す一方、Sr元素は箱の長さが短く各測定回の元素濃度に大きな変化がないことを示している。また、Sr元素の箱上下およびAl元素の上側の点は外れ値である可能性を示唆している。

河川水の元素の平均濃度を降順に以下に示す。S、Ca、Fe、Cl元素の平均濃度は、それぞれ129.7、104.3、93.7、43.4 $\mu\text{g/g}$ と、他の元素に比べ極めて高い値を示した。Al、Mg、Na、Siは10~20 $\mu\text{g/g}$ 、K、Mn、Seは1~10 $\mu\text{g/g}$ 、Cr、Ni、Pb、Rb、Sr、V、Znは0.1~1 $\mu\text{g/g}$ の範囲の値で、Br、Yは0.1 $\mu\text{g/g}$ 以下であった。

河川水に最も多く含まれるS元素は、大涌谷噴気地帯の火山ガス中の硫化ガス (H_2S) と亜硫酸ガス (SO_2) から生成された硫酸イオンが起源と考えられ、噴火活動を反映している指標元素の一つである。さらに、4番目に高い濃度を示すCl元素の起源は火山ガス中のHClから生成された塩化物イオンであるが、火山ガスのHClはマグマ起源であるため、S元素同様、マグマの寄与を判別する重要な指標である。

その他の元素で、平均濃度が1 $\mu\text{g/g}$ 以上の高い濃度を示す元素を降順に示すと、Ca、Fe、Si、Mg、Al、Na、Mn、Kの8元素である。これらの8元素は岩石の主要な構成元素で、岩石重量の約半分を占める酸素元素とこれら8元素の重量割合は岩石の99.5%以上を占めている⁵。つまり、これら8元素は岩石由来の元素、つまり、熱水、噴出ガスによる岩石の火山性変質により岩石から容脱されたものと考えられる。

このように、河川水の主要溶存成分元素のうち、S、Cl元素は火山ガス由来、Ca、Fe、Si、Mg、Al、Na、Mn、Kの8元素は岩石由来と想像できるが、大涌谷噴気地帯でこれら溶存態元素が作られる生成メカニズムを起源別に考えてみる。起源は以下の3つが考えられる。

1. 火山ガスの凝縮水 (への溶解)
2. 地表流 (地表からわき出る温泉水と降水) (への溶解)
3. 岩石 (の火山性変質作用による容脱)

自然噴気の火山ガスの99%以上を占める高温の水蒸気は地表で冷やされ凝縮水となる。それに、 H_2S 、 SO_2 、HCl、 CO_2 等の火山ガス成分が取り込まれ、各種元素イオンを含んだ温泉水の元が作られる。前述の通り、 SO_2 ガスと H_2S ガスは水との反応過程で硫酸イオンが生成され温泉水の主要な成分となるが、 SO_2 ガスは直接マグマを起源するガス成分であり、 H_2S ガスは SO_2 ガスが地下から地表に向かう過程で下記の化学反応式で、 SO_2 ガスから H_2S ガスが生成されると考えられている。



この反応は、大涌谷のボーリング孔(深度500m)および自然噴気ガスの成分を比較した報告⁶で示された結果、つまり、マグマ起源である SO_2 濃度は地下深から噴出するボーリング孔で高く、自然噴気では低い一方高濃度の H_2S ガスが認められる

という結果と符合する。このことから、マグマ起源の SO_2 濃度はマグマ活動を反映することは当然ながら、二次生成した H_2S も、間接的ではあるが、マグマ活動を反映していると考えられる。従って、噴気地帯では火山ガスの SO_2 ガスと H_2S ガスは水と反応し硫酸イオンとなり、pH2~3の酸性の温泉水が形成されるが、火山ガスの SO_2 ガスと H_2S ガスを起源とする温泉水のS元素は火山活動を十分反映しているといえる。また、火山ガスの主要な成分であるHClも素早く水と反応し、塩化物イオンとして温泉水の主要な成分になる。岩石中のCl元素は極めて少ない⁵ことから、温泉水のCl元素の起源はほぼ火山ガスと考えられる。なお、降水中の硫酸イオン、塩化物イオン濃度は温泉水のそれらに比べて極めて低い濃度を

示す。従って、温泉水のS元素および Cl元素はマグマの噴火活動を反映した濃度変化を示すことが予想され、噴火活動の重要な指標元素といえる。

前述の凝縮水は、地表からわき出る温泉水および降水と混合し、活発な反応を繰り返しながら、左記の温泉水および降水の成分が加味され、地表流となり流下する、前述の通り、降水成分の地表水への影響は極めて限定的である。

大涌谷噴気地帯では、高温の火山ガスや熱水などによって岩石が変質して粘土のように柔らかくなり、この粘土化が進むと斜面全体が動く「温泉地すべり」といわれる現象が起こることが知られている⁷。このような、温泉や噴気の熱によって周囲の岩石が分解、変質してできた粘土鉱物は温泉余土、温泉変質粘土とよばれ、日本の温泉地の「〇〇地獄」に典型的にみられる。河川水採取地である大涌沢の上流では、2015年6月29日、カオリナイトの粘土鉱物を含む熱泥流の流下が確認されている⁸。このように、大涌谷噴気地域では、活発な噴気活動により岩石がカオリナイト粘土などに変質する過程で、岩石の主要な構成成分、Ca、Fe、Si、Mg、Al、Na、Mn、K等が一気に解放され、地表水に付加されると考えられる。さらに、河川水で認められた白濁現象（写真-1）は、箱根山の地質である安山岩が火山ガスなどの酸性環境下で変質して生成されたカオリナイト粘土（白色）が河川水に混濁したものと考えられる。このように、大涌沢の河川水採取地では、大涌谷噴気地域で形成されたカオリナイト粘土の懸濁液が認められること、さらに、河川水採取地の上流では2015年6月29日、大涌谷噴気地域で生じた熱泥流の流下が確認されていることから、採水した河川水の成分は、箱根山火山活動を十分反映しているといえる。なお、箱根山の中央火口丘は安山岩でFe、Mgを主成分とする紫蘇輝石（最近では、頑火輝石もしくは鉄珪輝石と換言）質岩石系の溶岩で構成されている⁹ため、Fe、Mg元素の容脱が多いと考えられる。

図-6に、マグマ起源と考えられるS、Cl元素の2元素（図中の*印）および岩石起源の8元素（図中の●）の元素濃度の季節変化を示した。

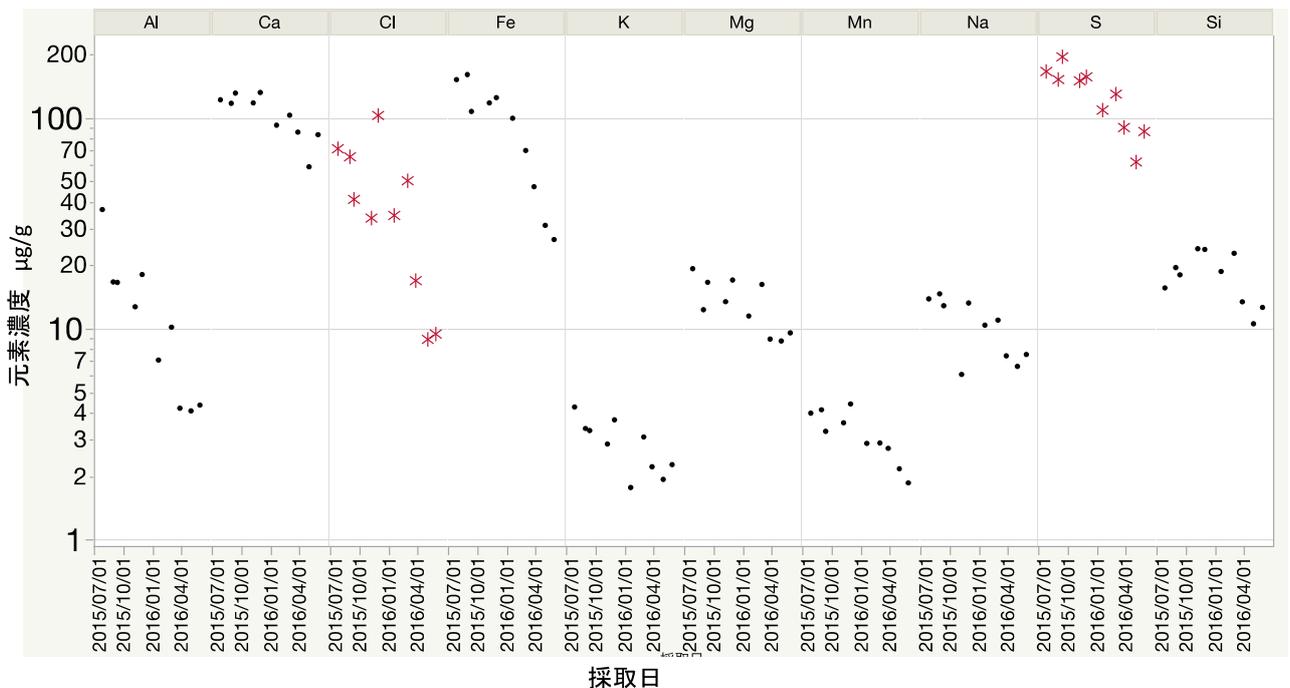


図-6 河川水の元素の季節変化(10元素)

Si元素を除き、各元素濃度の季節変化は下降傾向を示した。このことは、表-1に示す火山活動の低下傾向とよく同調しているようにみえる。つまり、2015年6月の小規模な噴火時には、活発な火山活動によりマグマ起源とされるSO₂、HClガスおよびSO₂から二次生成されたH₂Sガスが大量に噴出し、地表で冷やされた水蒸気に硫酸イオン、塩素イオンとして取り込まれ、温泉水の元ができた。それが湧水や地表水と混合し、高濃度のS、Cl元素を含む酸性の温泉水ができあがった。一方、この温泉水と火山ガスにより、付近の岩石が急激な分解を受け、岩石中の元素が容脱し、これらが負荷された地表水が大涌沢を流下したものと考えられる。噴火以降は、ガスの噴出量が徐々に少なくなったため、マグマ起源のS、Cl元素の生成量および岩石の火山変質による元素の容脱が少なくなり、その結果、ガスの噴出量の低下に伴って、地表水に溶存する元素濃度が低下したと考えられた。一方、Si元素の季節変化は山型を示し、他の9元素とは異なる傾向を示した。Si元素はほとんどが水に不溶であるが、他の元素と異なり、一部はケイ酸コロイドとして水中に存在することが知られており¹⁰、その生成メカニズムは不明なことから、火山活動の低下に伴い山型の季節変化を示す原因はよく分からない。

図-7および表-2に、河川水の10元素の相関関係を示した。Si元素を除く9元素は、相関係数0.7前後以上と高い相関関係を示した。このことは、Si元素を除く河川水の主要9元素は、密接に関係しながら変化し、火山ガス噴出量およびそれに伴う岩石の火山変質を通して、火山活動レベルと同調していることを示していた。

図-8に、河川水、温泉水、湖水の主要元素(10元素)の濃度の季節変化を示した。変化傾向を見やすくするため、図中に平滑線を記載した。Al、Ca、Cl、Fe、Mg、Mn、Sの7元素は河川水でいつも高い濃度を示した。K、Siの2元素は温泉水で高い濃度、残りのNa元素は河川水、温泉水でほとんど同じ濃度であった。なお、Ca、K、Mg、Na、S元素の5元素季節変化については、河川水と温泉水で同調しながら低下する傾向がみられた。

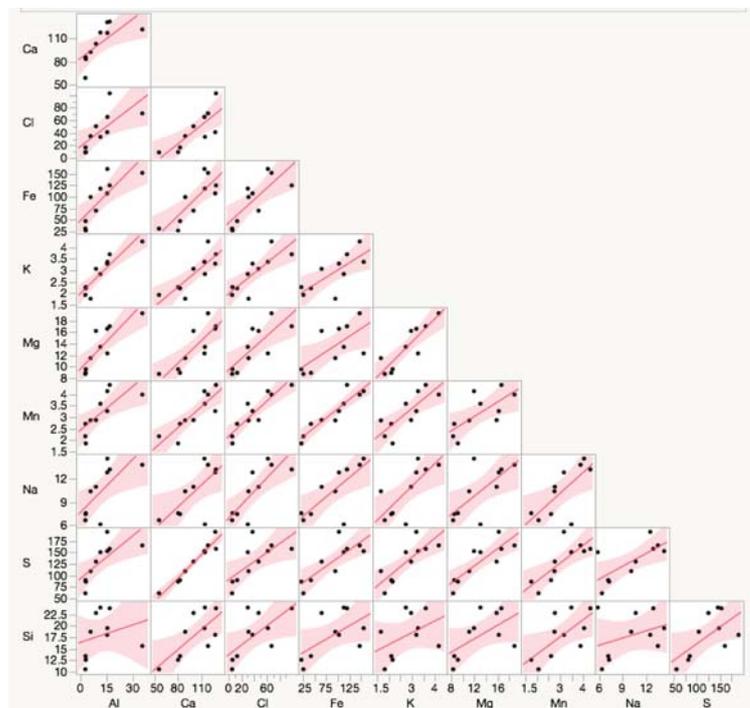


図-7 河川水の元素の相関関係(10元素)

表-2 河川水の元素相関関係(10元素)

	Al	Ca	Cl	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	Si
Al	1.000	0.710	0.709	0.793	0.903	0.841	0.745	0.707	0.734	0.263
Ca	0.710	1.000	0.790	0.824	0.827	0.829	0.852	0.700	0.968	0.722
Cl	0.709	0.790	1.000	0.781	0.816	0.784	0.900	0.807	0.697	0.655
Fe	0.793	0.824	0.781	1.000	0.747	0.681	0.928	0.753	0.816	0.588
K	0.903	0.827	0.816	0.747	1.000	0.881	0.803	0.748	0.814	0.441
Mg	0.841	0.829	0.784	0.681	0.881	1.000	0.703	0.705	0.845	0.579
Mn	0.745	0.852	0.900	0.928	0.803	0.703	1.000	0.714	0.787	0.665
Na	0.707	0.700	0.807	0.753	0.748	0.705	0.714	1.000	0.713	0.349
S	0.734	0.968	0.697	0.816	0.814	0.845	0.787	0.713	1.000	0.638
Si	0.263	0.722	0.655	0.588	0.441	0.579	0.665	0.349	0.638	1.000

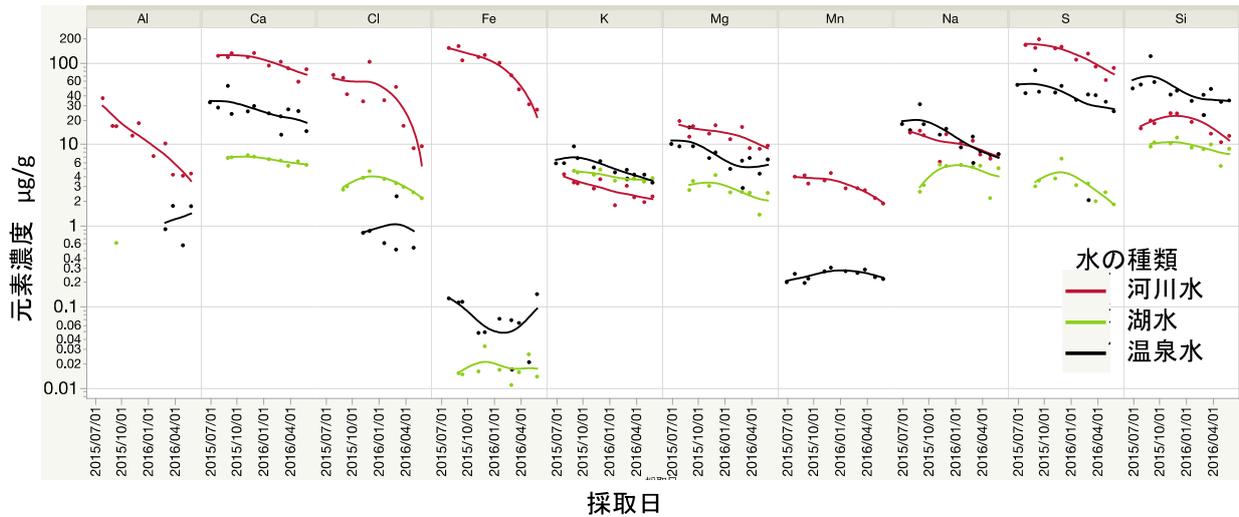


図-8 河川水、温泉水、湖水の元素の季節変化(10元素)

4 まとめ

大涌谷噴火域を源流とする大涌沢で採取した河川水は、火山活動に起因した熱泥流の流下および白濁現象が認められることから、この河川水の成分元素および濃度は噴火域の火山活動を十分反映していると考えられる。河川水の主要元素は、マグマ起源ガスに由来するS、Cl元素および火山性変質作用により岩石から解放されたCa、Fe、Si、Mg、Al、Na、Mn、Kの8元素であったが、低濃度ではあるが温泉水の特徴元素であるSr、Br元素も検出された。河川水では、火山活動のレベルの低下に従い、Si元素を除く主要9元素の濃度は下降傾向を示した。火山活動を数量化できていないため、火山活動と河川水の濃度との相関係数を求めることができないが、全体的な傾向として、主要9元素の濃度変化と火山活動は同調しているように見える。このことは、噴火域を源流とする河川水のS、Cl、Ca、Fe、Mg、Al、Na、Mn、Kの9元素を測定することにより、噴火活動の程度を知ることができることを示唆していた。さらに、河川水と同調して低下傾向を示した、温泉水（噴気から作られる造成温泉）のCa、K、Mg、Na、S元素、5元素も噴火活動の程度の概略を把握する際に利用できると考えられる。このように、噴火域を源流にもつ河川水および造成温泉水の成分分析を短時間で同時元素分析が可能なPIXE分析法を使用することにより、噴火活動の程度を安全かつ短時間で把握できる可能性を示唆した。

参考文献

1. 内閣府防災白書平成24年度版、p71、2012
2. 活火山とは：気象庁ホームページ、知識・解説＞火山＞活火山とは
http://www.data.jma.go.jp/svd/vois/data/tokyo/STOCK/kaisetsu/katsukazan_toha/katsukazan_toha.html

3. Sera, K., Yanagisawa, T., Tsunoda, H., Futatsugawa, S., Hatakeyama, S., Saitoh, Y., Suzuki, S. and Orihara, H, “Bio-PIXE at the Takizawa Facility. (Bio-PIXE with a Baby Cyclotron).”, Int'l Journal of PIXE Vol. 2- 3, 325-330,1992
4. Sera, K. and Futatsugawa, S. : Personal Computer Aided Data Handling and Analysis for PIXE, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 109/110, 99 -104,1996
5. 地質および鉱物-元素存在比- : 理科年表国立天文台編、644、2012
6. 大場武、代田寧、澤毅、平泰、攪上勇介 : 箱根カルデラ中央火口丘大涌谷地熱地帯における火山ガス組成の時間変化、神奈川県温泉地学研究所報告、第40巻、1-10, 2008
7. 岩松暉 : 箱根火山の火山性地すべり (温泉地すべり) 、国立公園地質リーフレット1「箱根火山」、日本地質学会、2007
8. 濱崎聡志、伊藤順一、萬年一剛、菊川城司、石塚吉浩、古川竜太、山崎誠子、草野有紀 : 箱根火山大涌谷における2015年6月29.30日噴出の火山灰および熱泥流の構成鉱物、日本火山学会2015年秋季大会要旨集、A3-15,p43,2015
9. 久野久 : 箱根火山地質図
10. 久米弘明、山本晃一、佐藤和明 : ケイ酸 その由来と行方、技報堂出版、2012

謝辞

箱根火山の活動状況および採水について助言を頂きました神奈川県温泉地学研究所の板寺一洋さん、芦ノ湖漁業協同組合に感謝いたします。

PIXE analysis of the stream water in Mt.Hakone erupted in June, 2015 – seasonal changes of element concentration –

M.Sakai¹, K.Sera² and S.Goto³

¹Forestry and Forest Products Research Institute
1 Matsunosato, Tsukuba, Ibaraki, 305-8687, Japan

²Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

³Nishina Memorial Cyclotron Center, Japan Radioisotope Association
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

Abstract

On 30 June 2015, Japanese Meteorological Agency raised the volcanic alert to a Level 3 for Mt.Hakone, after a small eruption. Hakone is a very popular tourist spot, located in southwest of Tokyo. But after the eruption, the tourist agency suffered big economic loss for the sharp decrease of the tourist. For the purpose of grasping the volcanic activity degree in the Owakudani fumarolic area, we analyzed elements of three kinds of water of stream, hot spring and lake, by using PIXE method. It is thought that composition in stream water and hot spring water are reflecting the volcanic activity, because stream water is flowed directly from the Owakudani fumarolic area and hot spring water is made in a process of a mixing between volcanic hot gases and surface stream in the nearby Owakudani fumarolic area. Water samples were collected approximately once a month from June 2015 to May 2016. In stream water, the concentrations of S and Cl elements derived from magma, and these of Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn and Na elements originated in rock, were decreasing with a weakening of volcanic activities. In hot spring water, the concentration of five element, Ca, K, Mg, Na, and S, showed the similar seasonal change to these of stream water. These results suggest that nine elements (S, Cl, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn and Na) in stream water and five elements (Ca, K, Mg, Na, and S) in hot spring water are useful as the index of the magnitude of volcanic activities in Mt. Hakone. PIXE method is suitable for grasp of the volcanic activity degree, because PIXE is high sensitive and multi-element analysis at the same time.