

HIRETS法を用いた火山噴気の遠隔温度測定：
薩摩硫黄島における検証

角 皆 潤*・小松大祐*・中川書子**

(2013年2月25日受付, 2013年5月10日受理)

Remote Temperature Sensing on Volcanic Fumaroles Using HIRETS:
Applications to Satsuma-Iwojima Volcano, Japan

Urumu TSUNOGAI*, Daisuke D. KOMATSU* and Fumiko NAKAGAWA**

Molecular hydrogen (H_2) in fumarolic gases shows the hydrogen isotope exchange equilibrium with coexisting H_2O at a temperature more than $400^\circ C$. Recently, we developed a new remote temperature sensing using the characteristics of hydrogen isotopes (HIRETS). In this method, the hydrogen isotopic composition (δD value) of fumarolic H_2 is obtained remotely from the observation of volcanic plume, and the outlet temperature of the fumaroles is estimated from the δD value, assuming that the hydrogen isotope exchange equilibrium is quenched within volcanic plume during the process of admixture between fumarolic gases and air. To verify this new remote temperature sensing at the field which has fumaroles with various temperatures from $100^\circ C$ to more than $800^\circ C$, we determined both concentrations and δD values of H_2 in the volcanic plume emitted from the summit crater of Satsuma-Iwojima volcano, Japan. The average H_2 concentration of the plume samples ($n=22$) taken at the crater rim was 3.8 ppm (from 1.0 ppm to 14.4 ppm), while that taken apparently outside the volcanic plume was less than 0.65 ppm. The reciprocal of the H_2 concentration in the plume samples showed a good linear relationship with the δD values ($r^2=0.994$). By extrapolating the linear relationship to exclude the contribution of the tropospheric H_2 , we estimated that the δD value of the fumarolic H_2 to be $-185.0 \pm 2.5\text{‰}$ and the outlet temperature to be $813 \pm 10^\circ C$. The estimated temperature was in good agreement with the maximum outlet temperature of the fumaroles inside the crater. The remote temperature sensing using HIRETS can be applicable to obtain the maximum fumarolic temperature remotely in many volcanoes.

Key words: volcanic plume, molecular hydrogen, isotope exchange equilibrium, remote temperature sensing, HIRETS, Satsuma-Iwojima volcano

1. 序 論

1-1 噴気温度の遠隔測定について

活動的な火山から放出されている火山ガスの噴出時の温度(以下、噴気温度と呼ぶ)は、その山体内で進行しているマグマ脱ガスの様式や、地下水系との接触の有無、火山活動度の現況や今後の推移などを推定する上で、極めて有用である(e.g. Giberti *et al.*, 1992; Menyailov *et al.*, 1986; Stevenson, 1993; Taran *et al.*, 1995; Ripepe *et al.*, 2002). たとえば、噴気温度の絶対値が火山岩の融点近くに達し

ている場合、マグマが火口直下まで迫ってきている可能性が高い。また噴気温度の時間変化から、爆発的噴火が起きる可能性が高まりつつあるのか(温度が上昇している場合)、それとも噴火活動は収束に向かいつつあるのか(温度が下降している場合)、といった点を判断することも出来るだろう。

しかし、観測者が噴気孔に近づいて温度を直接測定するのは危険を伴うことが多く、多くの火山において現実的では無い。そこで、物体がその温度に応じて異なる電

* 〒464-8601 愛知県名古屋千種区不老町
名古屋大学大学院環境学研究所
Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601, Japan

** 〒060-0810 北海道札幌市北区北10条西8丁目
北海道大学大学院理学研究院

Earth and Planetary System Science, Faculty of Science,
Hokkaido University, N10 W8, Kita-ku, Sapporo 060-
0810, Japan

Corresponding author: Urumu Tsunogai
e-mail: urumu@nagoya-u.jp

磁波を放射する性質を利用して温度を測定する機器（以下本論文ではこれを赤外放射温度計と総称する）が、火山における遠隔温度測定に活用され、熱異常域の検出などに威力を発揮してきた（*e.g.* Fischer *et al.*, 1964; 下鶴・鍵山, 1976; 鶴川・他, 2000; 井口・鍵山, 2002）。しかし、一般的な赤外放射温度計は、受信画像の各ピクセルについて、そのピクセル内の平均的な温度を計測している。このため測定対象が広範囲に渡って様な温度を示す場合は問題無いが、噴気孔のような高温域が局所的な範囲に限られる対象を測定する場合は、より低温の周辺領域（山体部分など）を含めた平均的な温度となってしまう、噴気温度としては不正確（過小評価）になってしまう可能性がある。火山ごとに状況は大きく異なるものの、個々の噴気孔の径は数 cm 程度であることが多く、一般的な赤外放射温度計で測定する場合、観測距離が 10 m を超えると最小ピクセルより小さくなる。実際、阿蘇中岳における赤外放射温度計を用いた噴気地帯の観測（観測距離＝約 200 m）では、解像度を上げると最高温度が著しく上昇することが確認されており（Saito *et al.*, 2005; Furukawa, 2010）、赤外放射温度計を用いた遠隔測定で正確な噴気温度を求めるのは難しいことを示している。またそもそも赤外放射温度計は対象物からの温度に応じた電磁波の放射を利用しているため、噴気孔が岩体の陰に隠れている、あるいは噴出ガスが多量の火山灰を含んでいるなどして直接視認出来ない場合は測定できない。さらに太陽放射や地球放射も測定精度、確度を著しく低下させる。少なくとも現在一般に利用可能な赤外放射温度計を使う限り、100 m 以上離れた場所から活火山の高温噴気孔の正確な温度を決定するのはきわめて難しい。

そこで筆者らは、火山ガス中の水素分子 (H_2) の水素安定同位体比 (D/H 比) が噴気温度に応じて変化する性質を利用し、大気中に拡散した噴煙（ブルーム）中の H_2 の D/H 比からこれを推定することで、遠隔での噴気温度測定を実現する新しい温度測定法を開発し（Fig. 1; 詳細は 1-2 章参照）、HIReTS (Hydrogen Isotopes for Remote Temperature Sensing) 法と命名した (Tsunogai *et al.*, 2011)。これまで樽前山や九重硫黄山などをフィールドに、ある特定の噴気孔が形成するブルーム中の H_2 の D/H 比を測定することで、その供給元となっている噴気孔の温度（火山ガスが大気によって急冷される直前の温度）が遠隔で正確に測定出来ることを実証してきた。

しかし、実際の活火山の噴気地帯は多様な温度の噴気孔から構成されることが多く、この多様な温度の噴気孔から放出された火山ガスが混合して一つのブルームが形成されるのが普通である。このような混合ブルームに対して HIReTS 法で温度を求めた場合、それがどのような

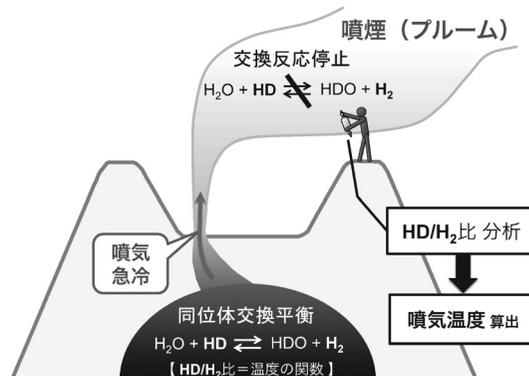


Fig. 1. Schematic diagram showing the principle of HIReTS.

噴気孔の温度に相当するのか明らかになっていない。そこで本研究では、100°C 程度から 800°C 超に及ぶ多様な温度の噴気孔が存在することが知られている薩摩硫黄島の硫黄岳山頂火口において、火口壁上で採取したブルーム試料から HIReTS 温度を算出し、火口内で実測された噴気温度の記録と比較してみたので、その結果について報告する。

また、この HIReTS 法は、火山ガス中の水蒸気分子 (H_2O) と水素分子 (H_2) 間に、噴出直前まで水素同位体交換平衡が成立していることを、温度計として機能する前提としている（詳細は 1-2 章参照）。硫黄岳の噴気孔は、直接観測することが出来る国内の火山噴気孔の中で、最高レベルの温度を示す。そこで本研究では、この硫黄岳の高温噴気孔でも H_2O - H_2 間に水素同位体交換平衡が成立していることを確認したので、その結果も併せて報告する。

1-2 HIReTS 法について

例えば H_2O - CO_2 - SO_2 - CO 間の O 原子や、 SO_2 - H_2S 間の S 原子や、 H_2O - H_2 - H_2S 間の H 原子に代表されるように、火山ガス中には、複数種の分子間にまたがって共通に存在している原子がいくつか存在する。またそのような原子の多くは複数の安定同位体から構成されており、例えば H 原子であれば、一般的な 1H と重水素（以下本論文では D と表記）の二種類の安定同位体から成り立っている。この H 原子の二種の安定同位体の相対比 (D/H 比) は、各種化学反応に際して、その前後でわずかに変化することが知られており、 D/H 比は自然界で進行する諸過程の指標として活用されている。ただし、その変化は極めて微小であるため、その具体的な数値は、以下で定義される δD 値を使って表記される。

$$\delta D = \frac{R_x}{R_{std}} - 1 \quad (1.1)$$

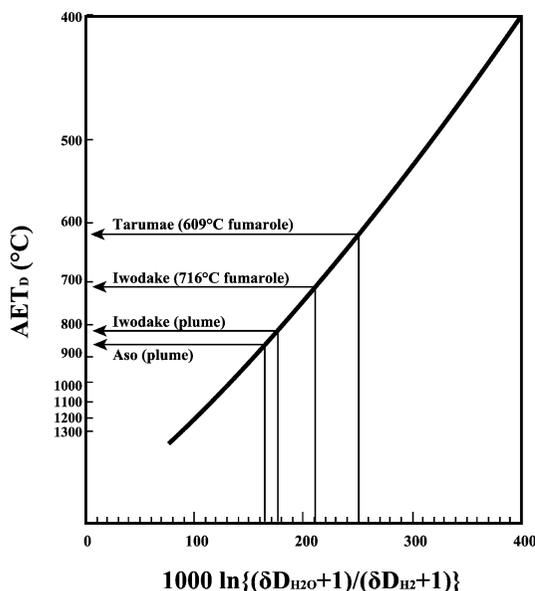


Fig. 2. Relationships between the apparent equilibrium temperature assuming hydrogen isotope exchange equilibrium between H₂O and H₂ (AET_D) and the value of 1000ln{(δD_{H2O}+1)/(δD_{H2}+1)}, estimated from the fractionation factors in Richet *et al.* (1977).

ここで、R_Xは対象となっている物質の D/¹H 比であり、また R_{STD}は基準物質の D/¹H 比である。本論文中では敢えて断らない場合は、国際標準物質の一つである VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) の D/¹H 比を R_{STD}に用いて δD 値を表記している。δD 値はそのままでは、きわめて小さい数値となるため、‰ (パーミル、=10⁻³) を付記して、1000 倍に拡大して表記する。例えば δD 値が -0.0053 の場合は、-5.3 ‰ と表記する。なお、式 (1.1) による δD 値の定義は、IUPAC から推奨された最新の δ 値表記法に則っている (Coplen, 2011)。

数 100℃ を超える高温の火山ガス中では、噴気孔の温度、圧力条件下で多くの化学反応が熱力学的平衡に近い状態に達していることが知られているが (e.g. Ellis, 1957; Matsuo, 1961; Giggenbach, 1987; Shinohara *et al.*, 1993; Ohba *et al.*, 1994; Symonds *et al.*, 1994)、ある原子が共通に含まれる複数種の分子間で何らかの化学反応が進行して熱力学的平衡状態に到達すると、その原子の各分子における同位体比の相対値は、各分子の構造 (=種類) と温度のみの関数となり、經由する化学反応の種類に依存しなくなる (Urey, 1947)。これが「同位体交換平衡」と呼ばれる状態である。例えば H₂O と H₂ が関与する以下の反応がある温度で平衡に到達すると、H₂O と H₂ に共通に含まれる H 原子の同位体比の相対値、すなわち H₂O の

δD 値と H₂ の δD 値の相対値である ln{(δD_{H2O}+1)/(δD_{H2}+1)} は、温度のみの関数となる。



Fig. 2 には、H₂O-H₂間に「同位体交換平衡」が成立している時の温度 (図中で AET_Dとして表記) と 1000×ln{(δD_{H2O}+1)/(δD_{H2}+1)} 値の関係を示した (Bottinga, 1969; Richet *et al.*, 1977)。

従って、ある原子が共通に含まれる異種分子間で同位体交換平衡が成立している場合、その原子の同位体比を各分子について求めることで、温度を導出することが出来る。さらに、①ある原子が共通に含まれる異種分子間で同位体交換平衡がかつて成立していたこと、および、②その後何らかの過程 (急冷など) で温度が変化し非平衡となったが、同位体比が平衡成立時のまま変化していないこと、の両方が保証される場合、その原子の同位体比を各分子について求めることで、平衡が成立していた時の温度を導き出すことが出来る。このような温度測定法は、「同位体交換平衡温度計」もしくは単に「同位体温度計」と呼ばれ、特に鉱物・鉱床学分野では、地質温度計として広く活用されている。

H₂ と H₂O の間の水素同位体交換反応は、H₂O の δD 値測定にも応用されており (Ohsumi and Fujino, 1986)、きわめて速やかに平衡に到達することが知られている同位体交換反応の一つである。火山ガス中では具体的にどのような化学反応が H₂-H₂O 間の同位体交換に介在しているかは不明であるが、高温の火山ガス中では、この水素の同位体交換反応が平衡に到達しており、H₂-H₂O 間で水素の同位体交換平衡を仮定して算出した推定温度 (以下「平衡温度」と呼び、AET_Dと表記する) は実際の噴気孔の噴気温度と一致することが経験的に知られている (e.g. Mizutani, 1983; Kiyosu and Okamoto, 1998; Tsunogai *et al.*, 2011)。



例えば、昭和新山では 1954 年に 800℃ だった噴気孔が 1977 年に 617℃ へ、また那須岳では 1960 年に 489℃ だった噴気孔が 1969 年には 277℃ へ温度が低下したが、この噴気温度の減少に追隨して、火山ガス中の H₂-H₂O 間の水素同位体の平衡温度 (AET_D) も、昭和新山では 750℃ から 630℃ に、那須岳では 470℃ から 290℃ に低下したことが報告されている (Mizutani, 1983)。

このような過去の一連の観測から、①少なくとも 400℃ を超えるような高温の火山ガス中では H₂-H₂O 間の同位体交換反応が速やかに進行しており、その平衡温度は H₂ や H₂O の起源とは無関係に噴気温度と一致す

る、②火山ガス中では H_2 と比較して H_2O が圧倒的に多いため、温度が変化しても H_2O の δD 値はほとんど変化せず、平衡温度の変化はおもに H_2 の δD 値の変化として反映される、③室温付近では H_2 - H_2O 間の同位体交換反応は完全に停止しており、試料採取によって火山ガス由来の H_2 の δD 値は変化せずに火山ガス中の δD 値を保持している、④室温から $400^\circ C$ までの間の何処かに、 H_2 - H_2O 間の同位体交換反応が実質的に停止する温度があり、この温度以下に急冷されるとその急冷直前の温度が平衡温度に反映される、等が明らかになっていた(e.g. Mizutani, 1983; Kiyosu and Okamoto, 1998). 化学反応速度は温度低下に対して指数関数的に遅くなるため、③や④の結論はきわめてリーズナブルである。

噴気孔内の火山ガス中で成立していた H_2 - H_2O 間の水素同位体交換反応が、噴出直後の試料採取によって室温付近に急冷されると停止することから、火山ガスが大気中に放出・急冷されることで形成される噴煙(ブルーム)中の H_2 や H_2O も、やはり急冷直前の δD 値を保持していることが十分期待される(Fig. 1). つまり、ブルーム中の H_2 や H_2O は、火山ガスの温度情報をその δD 値に記録したまま拡散していることになり、もしブルーム中に含まれる H_2 と H_2O の δD 値から火山ガス中における δD 値を見積ることができれば、両者の間に同位体交換平衡を仮定することで噴気温度を遠隔測定することができる。

火山ガスを構成するような主要気体分子間の同位体分別の中で、 H_2 - H_2O 間の平衡水素同位体分別は、各温度において最も大きな同位体分別係数を示す(Bottinga, 1969; Richet *et al.*, 1977). さらに、この同位体分別係数の温度変化も、 H_2 - H_2O 間の平衡水素同位体分別が最大である。このため、 H_2 - H_2O 間の水素同位体分別を使った温度測定は、どの分子間の、どの同位体間の同位体分別を使った温度測定よりも、原理的に正確なものになるポテンシャルを持っている(Tsunogai *et al.*, 2011). さらに、 H_2 は、高温火山ガスの主成分であり、 H_2O を含めた全火山ガス中で1000 ppm以上を占めるのが普通である(Symonds *et al.*, 1994). 一方、一般大気中では微量成分であり、対流圏大気中で0.5 ppmほどしか存在しない(Novelli *et al.*, 1999). このため、火山ガスが形成するブルームは、周辺の大気と比べて H_2 に富んでいる(McGee, 1992; Symonds *et al.*, 1994). 従って、ブルーム中の H_2 濃度とその δD 値を定量し、この δD 値から大気 H_2 の寄与分を補正することが出来れば、火山ガス由来の H_2 の δD 値を見積もることができる。実際これを検証したTsunogai *et al.* (2011)の観測によれば、例えば噴気温度 $609^\circ C$ の樽前山A火口では、周辺大気中の H_2 濃度が0.51

(ppm)に対して、ブルーム中の H_2 濃度は、噴気孔から風下側に約15 m離れた場所で12.5 (ppm)、約50 m離れた場所で2.1 (ppm)、約100 m離れた場所でも0.65 (ppm)に達しており、これらのブルーム試料($n=7$)中の H_2 の δD 値から推定した火山ガス由来の H_2 の δD 値($-260 \pm 30\%$)が、噴気孔における実測値($\delta D = -247.0\%$)と誤差内で一致することを証明した。また噴気孔における温度や δD 値が不明な阿蘇中岳では、一般大気中の H_2 濃度が0.54 (ppm)に対して、ブルーム中の H_2 濃度は、噴気孔から約150 m風下側に離れた場所で最大2.1 (ppm)、噴気孔から約300 m離れた場所でも最大2.3 (ppm)であり、これらのブルーム試料($n=12$)中の H_2 の δD 値から、火山ガス由来の H_2 の δD 値を、 $-172 \pm 16\%$ と求めている。

一方、 H_2O は一般の対流圏大気でも主要成分となっている上に、一部は噴気孔の周辺で凝縮している可能性があるため、ブルーム中の H_2O の δD 値から火山ガス中の H_2O の δD 値を見積もるのは困難である(Tsunogai *et al.*, 2011). しかしながら、Tsunogai *et al.* (2011)では、 H_2O の δD 値は実測せずとも、平均的なマグマ水の文献値で代用可能なことを指摘し、その具体的な δD 値として、Giggenbach (1992)等の結果をもとに、 $-24.5 \pm 7.3\%$ を提案している。これを利用する場合、ブルーム中の H_2 の δD 値を実測して、ここから火山ガス由来の H_2 の δD 値を求めるだけで、噴気温度を遠隔測定できることになる。

以上がHIReTS法に基づく遠隔温度測定法の基本原理である。HIReTS法であれば、赤外放射温度計と違って、対象となる噴気孔の大きさは問題にならない。また噴気孔が直接視認出来る必要は無く、噴気孔が岩体の陰に隠れていても、多量の火山灰を含んでいても直接の影響はない。もちろん太陽放射の有無や地球放射の有無も無関係である。

先に例を挙げた樽前山では、ブルームから求めた火山ガス中の H_2 の δD 値と、平均的なマグマ水の δD 値から、噴気温度を $583 \pm 88^\circ C$ と推定しており(Fig. 2). 実測温度である $609^\circ C$ と誤差範囲内で一致することを証明した(Tsunogai *et al.*, 2011). また、阿蘇中岳では、ブルームから求めた火山ガス由来の H_2 の δD 値と、平均的なマグマ水の δD 値から、噴気温度を $868 \pm 97^\circ C$ と推定している(Fig. 2; Tsunogai *et al.*, 2011).

火山ガス中で成立していた H_2 - H_2O 間の水素同位体交換反応が、室温付近に急冷されると停止することは、遅くとも1980年代初頭には広く知られていた。しかし、HIReTS法に基づく遠隔温度測定はごく最近まで実現しなかった。HIReTS法が実現した背景には、2000年代になって急速に進展した連続フロー型質量分析システム(CF-IRMS)を利用した δD 値測定の高感度化がある。90

年代までの同位体分析技術で大気（ブルーム）試料をある程度の精度で測定するには、 H_2 量として少なくとも $1 \mu\text{mol}$ を必要とした (Bainbridge *et al.*, 1961; Kiyosu, 1983; Gerst and Quay, 2001). これは 0°C 、大気圧の一般大気試料 (H_2 濃度 0.5 ppm) で換算すると、 45 L 以上に相当する。またこの大容量の試料を実験室に持ち帰り、 H_2 分子のみを沸点差等を利用して選択的に取り出した上で H_2O 化して捕集し、これを再度還元して H_2 化して質量分析計に導入し測定する必要がある。この作業は、一試料あたり 3 時間程度を必要とする。先に例示した阿蘇中岳では、ブルーム試料 12 個とブルーム外の一般大気試料 2 個を採取し、実験室に持ち帰ってそれぞれの δD 値を定量し、HIReTS 法による温度測定を実現した。90 年代までの同位体分析技術しか無かった場合、試料分析はもちろん、試料を採取して実験室に持ち帰るだけでも、実現は難しい。

連続フロー型質量分析システムを利用した δD 値の高感度分析の実現は、まず量的な制約を大幅に緩和した (Rahn *et al.*, 2002; Rhee *et al.*, 2004; Komatsu *et al.*, 2011). これを用いれば、 H_2 濃度 0.5 ppm の一般大気試料であっても、 200 mL 程度の試料量で δD 値定量が実現する (Komatsu *et al.*, 2011). さらに、高感度分析実現の副産物として、分析の前処理に要する時間も大幅に短縮出来るようになった。筆者らの名古屋大学の例であれば、50 分程度の前処理と分析時間で一般大気中の H_2 の δD 値測定が実現できるようになり、これが HIReTS 法に基づく遠隔温度測定を現実的なものとした。

2. 手 法

2-1 研究フィールドについて

薩摩硫黄島は、九州南端の薩摩半島からさらに 40 km ほど南の海域に位置する火山島で、隣の竹島とともに、鬼界カルデラの一部となっている (Fig. 3). この薩摩硫黄島の東半分を構成するのは、標高 703 m の流紋岩質の硫黄岳であり、鬼界カルデラの中央火口丘の一つでもある。山頂付近の火口から、少なくとも 40 年以上、おそらく 800 年以上の長期に渡って、活発な火山ガスの放出を続けている (鎌田, 1964; Kazahaya *et al.*, 2002). SO_2 放出フラックスは一日 500 ton 前後で、過去 20 年間ほとんど変化していない (Shinohara *et al.*, 2002). 山頂火口内に多数存在する噴気孔は、最も高温のものだと 800 から 900°C 前後を示し (Shinohara *et al.*, 2002), 国内で火山ガスが直接採取可能な噴気孔としては、最も高温の噴気孔となっている。このため古くから火山ガスに関する地球化学的な調査・研究の対象となっており、化学組成に関する知見も充実している (e.g. 松葉谷・他, 1975; Sakai and

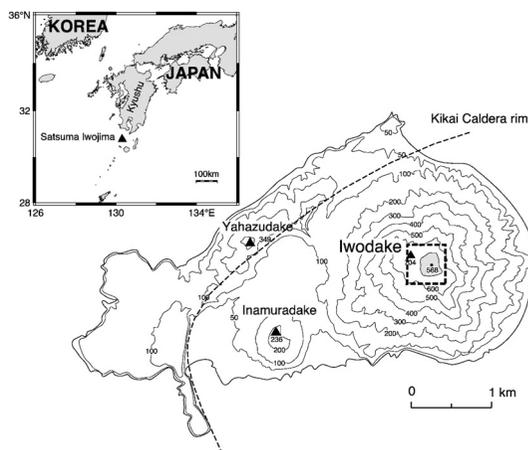


Fig. 3. Topographic map showing the Satsuma-Iwojima volcano, together with the location of the Iwodake cone. The dotted square at the summit of Iwodake cone indicates the summit crater area shown in Fig. 4.

Matsubaya, 1975; Marty *et al.*, 1989; Shinohara *et al.*, 1993; Saito *et al.*, 2002; Sato *et al.*, 2002; Shinohara *et al.*, 2002). それによると、火山ガス中の主要成分 (H_2O , CO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , H_2 , CO) はすべてマグマ起源であり (Shinohara *et al.*, 1993), 噴気温度に近い高温下で熱力学的平衡に到達していると考えられている (Shinohara *et al.*, 2002).

数年毎に観測されている噴気の最高温度は、90 年代中頃には 900°C を超えることもあったが、2000 年以降は $839 \pm 13^\circ\text{C}$ (平均値およびその標準偏差; 篠原, 私信) となっており、90 年代後半から 2000 年前半にかけて低下した可能性が高い (篠原・他, 2002). 一方、鷗川・他 (2000) は 1997 年 10 月に航空機を用いて、井口・鍵山 (2002) は 2001 年 2 月にヘリコプターを用いて、上空から硫黄岳火口域全体について赤外放射温度計を用いた温度計測を行っているが、観測最高温度はそれぞれ 311°C と 525°C に止まり、やはり赤外放射温度計では、噴気温度の遠隔測定には成功していない。

また、硫黄岳山頂火口では 1991 年頃から火口原内にクレータ状の窪地が現れ、それが徐々に拡大し大きな「脱ガス孔」となっている (Fig. 4 の degassing vent). 松島・他 (2002) らの見積もりによると、現在の主要なガス放出はこの脱ガス孔から進行しており、そのガス放出量や放熱量は、火口原内の一般の噴気孔 (高温・低温) によるそれを圧倒しているの見積もられている。

2-2 試料採取・分析

火口内の噴気温度データの取得と高温噴気孔における水素同位体交換平衡の成立を検証するため、2013 年 1 月

9日に硫黄岳山頂付近の高温噴気孔において、噴気温度の計測と、火山ガス試料の採取を行った。当初は可能な限り多くの噴気孔において噴気温度を計測する予定であったが、火口内の視界が極めて悪かったことから断念し、火口内東側火口壁上の高温噴気地帯（通称、中之江噴気地帯）下部に位置する噴気孔1箇所（Fig. 4中の○印）のみで、噴気温度を計測するとともに、そこから放出される火山ガス試料を採取して持ち帰った。

火山ガス中の H_2 の δD 値を測定するために、大気と混合して急冷された後の火山ガスを、噴気孔から15-30cm程度離れた場所で、予め真空に引いておいたプチルゴムセプトラム栓付きガラスバイアル瓶内（内容積65ml）にシリンジ経由で大気圧まで導入し、シリンジを引き抜いてそのまま瓶内に保存した。また、高温火山ガス中の H_2O の δD 値測定用に、同じ噴気孔の火山ガスを石英ガラス管とシリコンチューブ経由で $0^\circ C$ に冷却されたパイレックス製の二重管トラップに導入し、トラップ内に H_2O を凝縮させて回収し、ポリプロピレン製の容器内に密封保存した。またトラップ内に凝縮しなかった気相の体積を計測するとともに一部をプチルゴムセプトラム栓付きガラスバイアル瓶（内容積65ml）に入れて持ち帰って H_2 濃度を計測することで、高温火山ガス中の H_2/H_2O 比を定量した。

また、HIRETS法を用いて噴気温度を測定するため、火口外縁部の4点（Fig. 4の測点AからD）と、火口内の1点（Fig. 4の測点E）の計5測点で、硫黄岳山頂火口から放出されるブルーム試料を採取した。測点AからEの各点では、予め真空に引いたガラス容器（内容積200もしくは300ml）を持った手を火口の中心部に向かっていっばいに伸ばした姿勢で直立し、ガラス容器のニードルバルブ（パイトン製Oリング付き）を開放することで、地上や観測者自身からなるべく離れた場所のブルーム試料を大気圧まで容器内に導入し、30秒ほど待機してからニードルバルブを締めて密封・保存した（Tsunogai *et al.*, 2003）。ブルーム試料の容器内への導入は、2-3分程度の待機時間内なるべく高濃度のブルームが飛来した時を目視で狙って実行した。また、火山ガスがほとんど混入していない一般大気試料を採取するため、同じ火口縁上にありながら火口からなるべく離れた場所（Fig. 4の測点X）において、（火口中心ではなく）風上側に向かって同様に試料採取を行った。火口縁上におけるブルームおよび一般大気試料採取時は北東から北北東方向の風が卓越しており、風速は平均8m/s程度であった（Fig. 4）。ただし火口内は風向が大きく異なり、測点E（火口内）においてブルーム試料を採取した時は、西風すなわち火口中央部からの風が卓越していた。このため、測点X以外

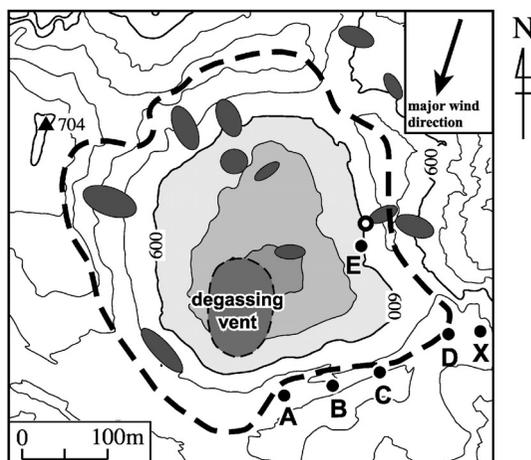


Fig. 4. Topographic map showing the summit crater of the Iwodake cone, together with the sampling stations of the plume (stations A, B, C, D, E, and X; shown as black circles) and the fumarolic gases (shown as a white circle). The dotted bold line indicates the approximate outer rim of the summit crater and the shaded ellipses denote the major fumarolic area determined in 1990s (reproduced from Shinohara *et al.*, 2002). Approximate location of the “degassing vent” is also shown by a shaded area enclosed with a dotted line.

では、主に火口中心部から流入するブルーム試料を採取したと考えられる。

火山ガス試料およびブルーム試料中の H_2 の濃度と δD 値は、名古屋大学の連続フロー質量分析システム（CF-IRMS）を使用して定量した（Komatsu *et al.*, 2011; Tsunogai *et al.*, 2011）。このシステムは超高純度のヘリウムをキャリアーガスとした、自作の自動 H_2 精製濃縮システムと、GC-C/TC III インターフェイス付きのキャピラリーガスクロマトグラフ（Thermo社製 Trace GC ULTRA）を付設した Thermo社製の Delta V 質量分析計より成り立っている。分析の概略を以下に説明する。

各試料は、真空下で圧力差を利用して、それぞれの H_2 濃度に応じた適度な容積（例えば H_2 濃度0.5ppmなら250ml STP程度、 H_2 濃度5000ppmなら0.25ml STP程度）を分取して、自動 H_2 精製濃縮システム内に導入する。試料中の H_2 は、システムの中を超高純度ヘリウムのキャリアーガスとともに移動しながら、以下に示す順番で精製・濃縮される。まず $-197^\circ C$ に冷却された無充填の精製トラップと、 $-110^\circ C$ に冷却されたMolecular sieve 5A充填の精製トラップを通過させることで、共存成分（ O_2 , Ar, N_2 , CH_4 , CO_2 , SO_2 , H_2S , H_2O 等）から粗分離し、

Table 1. Chemical and isotopic compositions of fumarolic gas samples, together with the apparent equilibrium temperatures for the $\delta D(H_2)$ value assuming hydrogen isotope exchange equilibrium between H_2 and H_2O (AET_D).

temp. (°C)	H_2/H_2O ($\mu\text{mol/mol}$)	$\delta D(H_2O)$ (‰)	$\delta D(H_2)$ (‰)	AET _D	
				measured H_2O * ¹	presumed H_2O * ²
716	5.8×10^3	-28.7	-212.3 ± 2.8	719 ± 9 °C	708 ± 20 °C

*¹ calculated from the $\delta D(H_2O)$ value measured in the same fumarole.

*² calculated from the average $\delta D(H_2O)$ value of magmatic H_2O (-24.5 ± 7.3 ‰) in the literatures.

-197°Cに冷却した Molecular sieve 5A 充填カラムの先端部 (全圧約 4 気圧) に、一度濃縮する。濃縮が完了したらカラムの温度を室温付近まで昇温して H_2 を溶出させ、-197°Cに冷却した HP-PLOT Molsieve キャピラリーカラムの先端部分に再濃縮する。再濃縮が完了したらカラムの先端部を急速に室温まで温め、 H_2 をキャピラリーカラム内に導入する。共存成分と完全分離してキャピラリーカラムから溶出してきた H_2 は、GC-C/TC III インターフェイス経路で Delta V 質量分析計内に導入し、電子衝撃型イオン源によるイオン化と磁場による分離を経て、コレクターで検出する。質量分析計で得られた質量数 3 (HD^+) と質量数 2 (HH^+) の各コレクター出力値の時間積分値 (ピーク面積) の比を、試料の D/H 比とする。また試料由来の H_2 導入を確認した直後に、高圧ボンベ中の純 H_2 ガス (以下これをランニング標準と呼ぶ) をやはり GC-C/TC III インターフェイス経路で質量分析計内に導入し、試料と同様に D/H 比を測定する。こうして得られた試料 (sa) とランニング標準 (rs) のそれぞれの D/H 比から、1.1 式を用いて、ランニング標準 (rs) を基準物質とした時の試料 (sa) の相対 δ 値 (δ_{sa-rs}) を求める。また、 H_2 濃度および δD 値既知のワーキング標準 (H_2 濃度 = 221 ppm) を各測定日毎に試料と同じ手順で D/H 比を測定し、やはりランニング標準 (rs) を基準物質とした時のワーキング標準 (ws) の相対 δ 値 (δ_{ws-rs}) を求める。こうして求めた δ_{sa-rs} と δ_{ws-rs} から、次の 2 式を用いて国際標準物質 (VSMOW) スケールの δD 値 (δ_{sa-std}) へ校正する。

$$\delta_{sa-std} = \delta_{sa-rs} + \delta_{rs-std} + (\delta_{sa-rs} \times \delta_{rs-std}) \quad (2.1)$$

$$\delta_{rs-std} = \frac{\delta_{ws-std} - \delta_{ws-rs}}{\delta_{ws-rs} + 1} \quad (2.2)$$

ここで δ_{rs-std} はランニング標準の国際標準物質スケールの δD 値であり、 δ_{ws-std} はワーキング標準の国際標準物質スケールの δD 値である。 δ_{ws-std} が既知量であることから、 δ_{sa-rs} と δ_{ws-rs} から、 δ_{rs-std} と δ_{sa-std} が求められる。

また各試料の H_2 濃度はワーキング標準と質量数 2 のピーク面積を比較することで見積もる。濃度定量の測定精度は 3% 以下である。一方 δD 値の分析精度は H_2 の導入量に依存し、5 nmol の H_2 を導入したときは ±4% 程度、50 nmol の H_2 を導入したときは ±1% 程度であった。分析手順全体の総ブランク量は約 50 pmol 程度で、Gelwicks and Hayes (1990) の手法を用いて求めたその δD 値は +1300% であった (Komatsu *et al.*, 2011)。これらは定量した濃度と δD 値の定量結果から差し引いた。

H_2O の水素同位体組成 ($\delta D(H_2O)$) は、キャピティリングダウン分光計 L2120-i (Picarro Inc., USA) に、専用の蒸発器とオートサンプラー (HTC Autosampler) を組み合わせた北海道大学の測定システムを用いて定量した。試料に加えて、国際標準物質である VSMOW と VSLAP (Coplen and Hopple, 1995) を使用して正確に校正した研究室のワーキング標準試料 ($\delta D(H_2O)$) が既知の深層海水、水道水、南極氷水) も各日二度以上の測定を行い、試料の $\delta D(H_2O)$ 値を国際標準スケールに校正した。 $\delta D(H_2O)$ 値の分析精度は 0.5% であり、1 試料の測定に所要する時間は 15 分である。

3. 結果および考察

3-1 高温噴気孔における火山ガス組成と水素同位体交換平衡

本研究で試料採取が実現した高温噴気孔 (716°C) における火山ガスの化学組成と同位体組成を Table 1 に示す。 H_2 濃度は $\mu\text{mol/mol}$ を単位として H_2O に対する相対濃度で示した。Table 1 中で火山ガス中の H_2 の δD 値としているのは、噴気孔近傍 (15-30 cm) で採取した、大気と混合して急冷された後の火山ガス中の H_2 の δD 値である。厳密にはこの δD 値から大気由来の H_2 の混入の効果を補正する必要があるが、次節でも紹介するように一般大気中の H_2 濃度は 0.6 ppmv 以下と極めて希薄であるため、高濃度試料であれば、大気由来の H_2 の混入の効果は無視出来ると考えられる。本研究では、当該試料の中で、

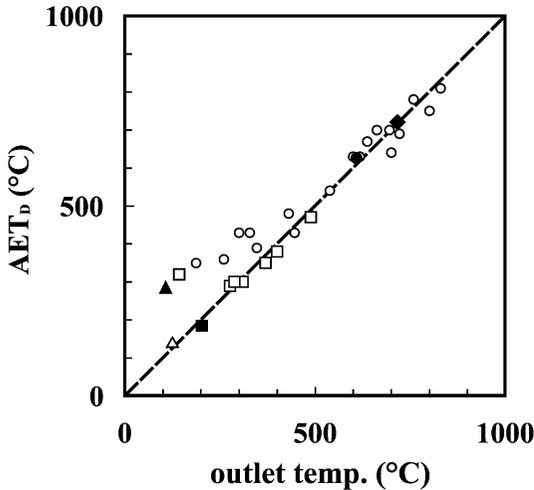


Fig. 5. The calculated temperatures assuming isotope exchange equilibrium between H_2 and H_2O in fumarolic gases (AET_D) determined in Satsuma-Iwojima volcano plotted as a function of the outlet temperatures of fumaroles (black diamond), together with those determined in Tsunogai *et al.* (2011) (black circle: Tarumae, black square: Kuju, black triangle: E-san), and Mizutani (1983) (open circles: Showashinzan, open squares: Nasudake, open triangles: Yakedake).

H_2 濃度が 100 ppm を超えた試料は δD 値に対する大気由来の H_2 の混入の効果が無視出来ると判断し、その平均値を火山ガス中の H_2 の δD 値とした。

Shinohara *et al.* (2002) は、1990 年から 1999 年にかけて高温噴気 (840°C 以上) において採取した H_2O に関して、 -23% から -31% の δD 値を報告している。今回 716°C の噴気孔で採取した H_2O の δD 値 (-28.7%) は、上記の過去の報告値の範囲内であり、硫黄岳山頂の高温噴気孔の H_2O の δD 値として妥当な値であると考えられる。また、火山ガス中の H_2O の δD 値は、ほとんど時間変化していないことを示唆している。硫黄岳山頂火口からの SO_2 放出量や噴煙高度、火口の噴気活動の外見などには顕著な時間変化はみとめられておらず、 H_2O の δD 値の結果と整合的である。

Tsunogai *et al.* (2011) に倣い、火山ガス中の H_2O と H_2 の間に水素同位体交換平衡が成立していると仮定して、火山ガス中の $\delta D(H_2O)$ 値および $\delta D(H_2)$ 値の実測値と、Fig. 2 に示した関係式から、みかけの平衡温度 (AET_D) を見積もった (Table 1 中の measured の AET_D)。その結果、 AET_D (719 ± 9°C) は実測した温度と誤差範囲内で一致した。硫黄岳で見られるような 700°C を超える高温噴気孔でも、火山ガス中の H_2O - H_2 間に水素同位体交換平

衡が成立していることが確認された (Fig. 5)。同じ結論は、1960-70 年代に昭和新山の高温噴気孔における観測でも報告されているが (Mizutani, 1983)、当時の分析法では、火山ガス中に H_2 と共存する CH_4 由来の H 原子の寄与によって H_2 の δD 値が真値からずれている可能性があった (Tsunogai *et al.*, 2011 の Appendix A 参照)。 H_2 分子単独の δD 値を定量する本研究でも同じ結果が得られたことで、700°C を超えるような高温噴気孔でも、火山ガス中の H_2O - H_2 間に水素同位体交換平衡が成立していることが再確認された。

HIRETS 法では、火山ガス中の H_2 の δD 値以外に、火山ガス中の H_2O の δD 値も同時に決めないと、温度が決定出来ない。しかし、プルーム中の H_2O の δD 値から火山ガス中の H_2O の δD 値を推定するのは困難である (Tsunogai *et al.*, 2011)。この問題に対して Tsunogai *et al.* (2011) は、沈み込み帯の陸上火山の高温噴気であれば、平均的なマグマ水の文献値で代用出来ることを指摘し、その具体的な δD 値として $-24.5 \pm 7.3\%$ を提案している。つまり、プルーム中の H_2 の δD 値から火山ガス由来の H_2 の δD 値を推定するだけで、噴気温度を決定できている。そこで本研究では、この Tsunogai *et al.* (2011) の提案に問題が無いかどうか検証するため、仮に火山ガス中の H_2O の δD 値が未知であったとして、これを上記のマグマ水の δD 値で代用した場合の平衡温度を求めた (Table 1 中の presumed の AET_D)。すると AET_D は $708 \pm 20^\circ C$ となり、実測した H_2O の δD 値から求めた AET_D ($719 \pm 9^\circ C$) とともに、また実測の噴気温度 ($716^\circ C$) とともに誤差内で一致した。温度測定値の誤差は若干大きくなるが、それを除けばマグマ水の文献値で代用しても問題が無いことが確認された。

H_2O は火山ガスの主要成分であり、火山ガスの H_2/H_2O 比は最大でも 0.04 程度、通常は 0.01 未満である (例えば、Symonds *et al.*, 1994)。火山ガス中の H_2O - H_2 間に水素同位体交換平衡が成立している状態で温度変化が進行しても、 H_2O の δD 値の変化は極めて小さく、無視出来る。したがって、火山ガス中の H_2O の δD 値は噴気温度によらずほぼ一定であり、また火山ガス中の全 H 原子の δD 値とほぼ等しいとみなすことが出来る。400°C を超えるような高温噴気であれば、火山ガス中の全 H 原子の大部分はマグマから脱ガスして来た H_2O の H 原子となるだろう。 H_2O の δD 値としてマグマ水の δD 値を使用して差し支えないのは、こういった背景がある。さらに、マグマ水のものとして想定されている δD 値 ($-24.5 \pm 7.3\%$; Tsunogai *et al.*, 2011) は、中・低緯度の天水の δD 値とほとんど差が無いので、仮に火山ガス中に天水が少量混入しても、それが H_2O の δD 値に与える影響は小さ

Table 2. Concentration and isotopic ratio of H₂ in volcanic plume samples.

No.	Altitude (m)	H ₂ (ppm)	δD(H ₂) (‰)	sampling point
H-49	623	3.1	-137.6	A
NG-01	623	2.6	-130.5	A
NG-02	623	4.8	-153.7	A
NG-03	623	2.9	-132.7	A
NG-04	623	2.7	-132.0	A
SI-11	623	1.0	-48.3	A
SI-16	623	1.0	-37.5	A
SI-17	623	3.1	-134.6	A
SI-18	623	2.7	-135.5	A
SI-19	623	2.6	-126.2	A
SI-20	623	2.1	-114.3	A
K-02	631	4.3	-147.7	B
K-03	630	1.7	-103.0	B
K-04	631	1.1	-60.4	C
K-06	631	1.6	-90.9	D
K-01	635	4.7	-154.7	D
10-02	608	5.3	-153.8	E
10-08	608	14.4	-167.2	E
10-25	608	7.9	-165.2	E
10-29	608	5.2	-161.4	E
10-32	608	4.9	-154.9	E
10-34	608	4.0	-151.1	E
SI-12	633	0.60	+65.3	X
SI-13	633	0.62	+50.2	X
SI-14	633	0.64	+43.4	X
SI-15	633	0.64	+41.4	X

* each sampling point shown in Fig. 4.

いと考えられる。

ただし、天水のδD値がマグマ水のδD値と大きく異なる高緯度域や内陸域の火山では注意が必要である。また、マグマ水の起源が本質的に異なる可能性のある沈み込み帯以外の火山(ホットスポットなど)では、別のδD値を用いる必要がある。さらに、過去に高温噴気中のH₂OのδD値が実測されている火山に関しては、その過去の実測値を使った方が、より誤差の小さい温度測定が実現するだろう。

3-2 火山プルーム中のH₂濃度

次にプルーム試料のH₂濃度とそのδD値の分析結果をTable 2に示す。最高濃度を示したのは火口内の測点Eで採取された試料のうちの1つで、14.4 ppmに達していた。それ以外の試料も、プルーム内で採取したと考えられる試料(=測点A, B, C, D, Eの各点で採取した試料)であれば、どの試料もH₂に富んでいた。火口内の測点Eで採取した6試料の平均H₂濃度は6.9 ppm (1σ=3.9)に達しており、火口壁上の測点AからDで採取した16試料でも2.6 ppm (1σ=1.2)で、全22試料で3.8 ppm (1σ=2.9)であった。一方、プルーム外の一般大気を採取したと考えられる測点Xの4試料は、いずれもど

のプルーム試料よりもH₂濃度が低く、平均H₂濃度は0.62 ppm (1σ=0.02)しかなかった。これは対流圏大気のバックグラウンドレベルである0.5 ppm (Novelli *et al.*, 1999)にほぼ等しかった。火山ガス由来のH₂がプルーム試料中の過剰H₂の供給源であることは疑いない。つまり、火山ガス由来のH₂と周辺一般大気中のH₂の混合比の変化が、基本的に各プルーム試料間のH₂濃度を変化させているものと考えられる。

そこで測点Xで採取した4試料の平均H₂濃度を一般大気中のH₂濃度と仮定して、各プルーム試料中の全H₂に占める火山ガス由来のH₂の混合比の平均を求めたところ、火口内(測点E)で91%、火口壁上(測点A-D)で76%であった。また最大混合比は、火口内で96%、火口壁上で87%であった。阿蘇中岳において火口壁上で採取したプルーム試料(n=12)の場合、平均濃度が1.2 ppm(混合比に換算すると59%に相当)、最大濃度でも2.3 ppm(混合比に換算すると78%に相当)しかなかったことから、それぞれの火口壁上と比較する限り、硫黄岳のプルームは阿蘇中岳のプルームと比べてH₂に富んでいると考えて良さそうである。

3-3 火山プルーム中のH₂のδD値

次に火山プルーム中のH₂のδD値の結果を見てみる。するとFig. 6に示すように、測点Xを含む全プルーム試料のH₂のδD値は、H₂濃度の逆数(1/[H₂])と明瞭な直線関係を示すことが解った。同様の1/[H₂]とδD値の直線関係は、阿蘇中岳や樽前山、九重硫黄山、恵山のプルーム中でも確認されている現象で(Tsunogai *et al.*, 2011)、H₂濃度だけでなく、プルーム試料間のδD値の変化も、すべて二種の端成分間の単純混合で説明することができることを示していると考えられる(*e.g.* Tsunogai *et al.*, 1998; Tsunogai *et al.*, 2003; Tsunogai *et al.*, 2005)。この理由は以下に示す。

今、H₂濃度とδD値がそれぞれ[H₂]_fとδD_fである気塊fと、それぞれ[H₂]_aとδD_aである気塊aが、a : 1-aの体積比で混合し、H₂濃度とδD値がそれぞれ[H₂]_sとδD_sである新しい気塊sが生成したとする。もしこの両気塊の混合過程が単純混合過程であって、生成や分解といった混合以外のH₂濃度やδD値が変化する要素が存在しない場合、[H₂]_sとδD_sは気塊fとaの混合比だけで決まるので、[H₂]_s、[H₂]_f、[H₂]_a、δD_s、δD_f、δD_aの間には以下の2本の関係式が成立する。

$$[H_2]_s = [H_2]_f \times \alpha + [H_2]_a \times (1 - \alpha) \quad (3.1)$$

$$\delta D_s \times [H_2]_s = \delta D_f \times [H_2]_f \times \alpha + \delta D_a \times [H_2]_a \times (1 - \alpha) \quad (3.2)$$

(3.1)より、

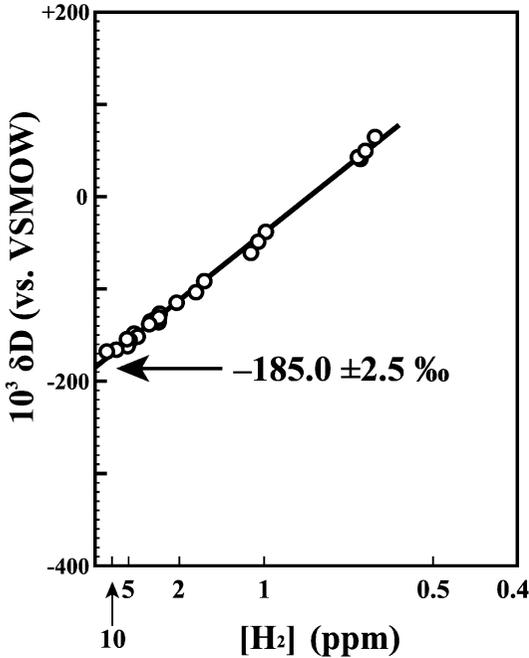


Fig. 6. Relationship between δD of H_2 and the reciprocal of H_2 concentration in the volcanic plume emitted from Iwodake cone, Satsuma-Iwojima volcano. The solid line is the least squares fitting of the plume samples.

$$\alpha = \frac{[H_2]_s - [H_2]_a}{[H_2]_f - [H_2]_a} \quad (3.3)$$

これを (3.2) 式の a に代入して a を消去すると,

$$\delta D_s = \frac{[H_2]_f [H_2]_a}{[H_2]_f - [H_2]_a} \times (\delta D_a - \delta D_f) \times \frac{1}{[H_2]_s} + \frac{\delta D_f \times [H_2]_f - \delta D_a \times [H_2]_a}{[H_2]_f - [H_2]_a} \quad (3.4)$$

となる。ここで,

$$\beta = \frac{[H_2]_f [H_2]_a}{[H_2]_f - [H_2]_a} \times (\delta D_a - \delta D_f) \quad (3.5)$$

$$\gamma = \frac{\delta D_f \times [H_2]_f - \delta D_a \times [H_2]_a}{[H_2]_f - [H_2]_a} \quad (3.6)$$

とすると、 β や γ は $[H_2]_f$ 、 $[H_2]_a$ 、 δD_f 、および δD_a で決まる定数となり、

$$\delta D_s = \beta \times \frac{1}{[H_2]_s} + \gamma \quad (3.7)$$

となる。つまり、 $[H_2]_s$ の逆数 ($1/[H_2]_s$) と δD_s 値は、 β を傾き、 γ を y 切片とする直線関係となることがわかる。したがって、 $1/[H_2]$ と δD 値の間に Fig. 6 に示すような直線関係が成立するという事は、例えば H_2 の生成反応や分解反応とか、 H_2 と他の含 H 分子との間の水素同位体交換反応といったような、気塊の混合以外の要素で H_2 が増減したり、 δD 値が変化したりするような過程は、プルームの中では無視出来ることを意味している。

また、(3.7) 式で $[H_2]_s = [H_2]_f$ とすると、 $\delta D_s = \delta D_f$ となり、また $[H_2]_s = [H_2]_a$ とすると $\delta D_s = \delta D_a$ となることから解るように、(3.7) 式で表される直線は、 $1/[H_2]$ - δD プロット上では、各端成分の組成を単純に直線で結んだものとなっている。つまりこの直線上で、 $1/[H_2]$ が最も大きいデータのさらに外側の延長線上のどこかに低濃度側の端成分の組成が、また $1/[H_2]$ が最も小さいデータのさらに外側の延長線上で、かつ $1/[H_2] > 0$ となっている領域の何処かに、高濃度側の端成分が存在していることになる。

既に 3-2 章で推定したように、二種の端成分のうち、低濃度側の端成分 ($=1/[H_2]$ が高い方の端成分) は、一般大気中の H_2 であり、また高低濃度側の端成分 ($=1/[H_2]$ が低い方の端成分) は、火山ガス由来の H_2 と考えられるが、 δD 値の結果もこの結論と整合的である。 H_2 濃度が低い方の端成分は、 H_2 濃度が約 0.5 ppmv 付近、 δD 値が約 +100% 付近に向かって収束していくが、これは北半球対流圏の一般大気中の H_2 の濃度と δD 値である (Gerst and Quay, 2001; Rice *et al.*, 2010)。また、火山ガス中の H_2 の δD 値は、第 1-2 章で紹介したように噴気温度に応じて大きく変化はするものの、北半球対流圏の一般大気中の H_2 に比べれば、いずれも低い δD 値で特徴付けられる (Tsunogai *et al.*, 2011)。 H_2 濃度が高い方の端成分は、 H_2 濃度が低い方の端成分と比較して、 δD 値が低い方に向かって収束していくことから、 H_2 濃度が高い方の端成分は間違いなく火山ガス由来の H_2 である。

そこでこの直線関係を利用して一般大気中の H_2 の寄与を除外した火山ガス中の H_2 (つまり高濃度側の端成分) の δD 値を見積もってみる。先に述べたように、 $1/[H_2]$ が最も小さいデータのさらに外側の領域へ直線関係を延長した線上で、かつ $1/[H_2] > 0$ となっている領域の何処かに、火山ガス由来と考えられる H_2 の端成分が存在していることになる。つまり、火山ガス中の H_2 の δD 値は、プルーム試料中の最小値である -167% から、近似直線の y 切片である -185% の間の約 20% の範囲の何れかということになる。端成分の H_2 濃度は不明なので、厳密にはこれを確定することは無理である。しかし、3-1 章で報告した噴気孔における観測結果を見てみる

と、噴気孔から 15-30 cm ほど離して採取したある程度空気で希釈された火山ガスであっても、 H_2 濃度は最大で 259 ppm に達していた。つまり火山ガス中の H_2 濃度は 259 ppm 以上と考えられる。Fig. 6 の近似直線上で、 $[H_2]$ が 259 ppm 以上 (すなわち、 $1/[H_2] < 0.004$) となる領域の δD 値を調べてみると、ほとんど y 切片の値と等しく、実質的に $1/[H_2] = 0$ と近似出来る領域である。つまり近似直線の y 切片の値 (= γ) が火山ガス中の H_2 の δD 値となる。これは、(3.6) 式において、 $[H_2]_f \gg [H_2]_a$ 、すなわち、 $[H_2]_a/[H_2]_f \approx 0$ と近似すると、 $\gamma \approx \delta D_f$ となることから理解出来る。各データの 2σ の誤差を考慮して、York 法 (York, 1966) を用いて求めた最小二乗法近似直線を、 y 切片まで外挿することで火山ガス中の H_2 の δD 値を求めると、 $-185.0 \pm 2.5 \%$ となった (Fig. 6)。またこの H_2 の δD 値を元に HIRETS 温度を求めると、 H_2O の δD 値として、 $716^\circ C$ 火山ガスの実測値を使った場合で $813 \pm 10^\circ C$ (Fig. 2)、マグマ水の文献値を利用した場合で $805 \pm 25^\circ C$ となった。

なお、実際の火山ガスは $1/[H_2] > 0$ なので、最小二乗法近似直線の y 切片として求めた火山ガス中の H_2 の δD 値は、実際の火山ガス中の H_2 の δD 値よりも小さい。したがって、本来はその差分を δD 値の誤差として考慮する必要がある。しかしながら、 y 切片で代用することによって生じると想定される真値との差異は非常に小さく、近似直線の y 切片値そのものに付随する誤差 (個々の観測データの分散に起因する誤差で、本研究の薩摩硫黄のプルームの場合だと $\pm 2.5 \%$) と比較すると無視できるレベルである。このため、本論文では火山ガス中の H_2 の δD 値を y 切片値で代用し、またこれによって生じる δD 値の誤差は無視している。

硫黄岳の火口内では、低いものでは $100^\circ C$ の噴気孔から、高いものでは $800^\circ C$ を超えるものまで多種類の温度の噴気孔が存在している (Shinohara *et al.*, 1993)。今回測定した HIRETS 温度 ($813 \pm 10^\circ C$) は、その中で同火口内の噴気温度の最高温度に近い。硫黄岳では、プルーム中の H_2 の大部分は高温噴気から供給されており、HIRETS 温度は実質的に火口内の噴気孔の最高温度を反映している可能性が高いことが示された。次章ではこの点に関して、もう少し詳細な検討を加えてみる。

3-4 HIRETS 温度と噴気温度の関係

以下では、得られた HIRETS 温度 ($813 \pm 10^\circ C$) と、硫黄岳火口に多数存在する噴気孔の温度との関係を、もう少し詳細に考察してみたい。 $813 \pm 10^\circ C$ という HIRETS 温度算出の元となっている $-185.0 \pm 2.5 \%$ という火山ガス中の H_2 の δD 値は、火口壁上および火口内に設定した測点 A から E までの 100 m 以上の範囲から採取した、

22 試料から求めたものである (Fig. 4)。 δD 値の決定に大きな役割を果たしているのは火口内の測点 E で採取された高濃度試料ではあるが、火口壁上の測点 A, B, D の各点でも 4 ppm を超えるような高濃度試料が採取されており (Table 2)、これら全てが端成分の δD 値である $-185.0 \pm 2.5 \%$ の決定に対して相応の寄与をしている (Fig. 6)。つまり、求めた $-185.0 \pm 2.5 \%$ という H_2 の δD 値は、硫黄岳火口内に多数存在する噴気孔全体から放出されていた全 H_2 の平均的な δD 値とみなして良いだろう。

火山ガス中の H_2 の δD 値は、主に火山ガスの温度を反映して変化する (Mizutani, 1983; Tsunogai *et al.*, 2011)。硫黄岳の火口内には、低いものでは $100^\circ C$ の噴気孔から、高いものでは $800^\circ C$ を超えるものまで多種類の温度の噴気孔が存在するため、 H_2 の δD 値は噴気孔毎にバラバラになっており、高温噴気孔はより δD 値の大きい H_2 を、また低温噴気孔はより δD 値の小さい H_2 を放出していると考えられる。ということは、 $1/[H_2]-\delta D$ プロット上で全データから得られた最小二乗近似直線に対して、個々の観測データは、高温噴気孔由来の H_2 が飛来した時は δD 値が大きくなる側に、また低温噴気孔由来の H_2 が飛来した時は δD 値が小さくなる側にプロットされはざである。

しかしながら、測点 E で採取された高濃度試料はもちろん、火口壁上の測点 A, B, C, D の各点で採取された試料も、 $1/[H_2]-\delta D$ プロット上でほぼ同一の直線上にプロットされ、近似直線からのズレはほとんど見られない (Fig. 6)。これは、各測点に飛来する火山ガス由来の H_2 の δD 値は、どこの測点でもほぼ等しいことを示している。これは、各測点に飛来する H_2 を供給している噴気孔の温度は、測点間でほとんど差が無いということの意味していることになるため、火口内が多様な温度の噴気孔から構成されている事実と一見矛盾する。

この一見矛盾するプルームの観測結果を合理的に説明するには、硫黄岳山頂火口内から放出されるプルームの起源と挙動に関して、二つの異なるモデルのいずれかを考える必要があるようである (Fig. 7)。一つは硫黄岳の山頂火口内の空間が半閉鎖的になっていて、多様な δD 値を持つ火山ガス由来の H_2 がよく混合され、均一化されてから、各観測点に飛来しているというモデルである (Fig. 7 (a))。このモデルであれば (混合比は変化しても) 常に同じ δD 値を持つ H_2 が測点によらず観測されることは合理的に説明出来る。また今回得られた $813 \pm 10^\circ C$ という HIRETS 温度は、過去 10 年間に同火口内で実測された火山ガスの最高温度 (十分な観測時間が確保出来なかった直近の観測を除く) である $839 \pm 13^\circ C$ (篠原, 私信) と比較すると若干低くなっており、このモデルに好

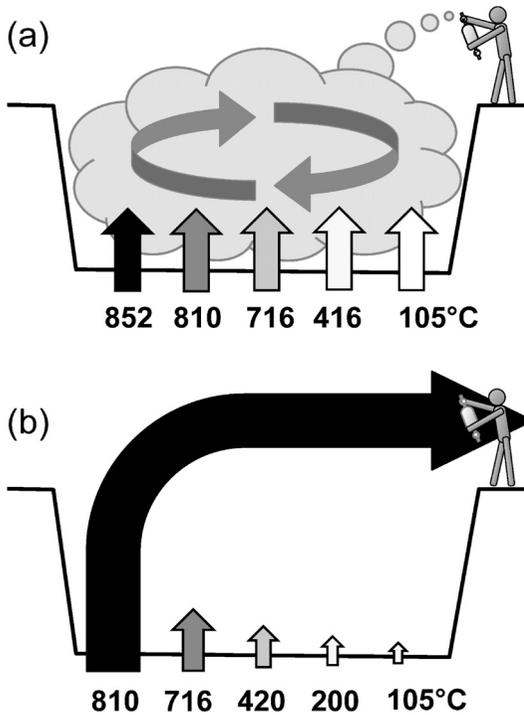


Fig. 7. Schematic diagram showing the relation between the plume and the fumaroles with various temperatures within the summit crater of Satsuma-Iwojima volcano, for the two possible cases of (a) and (b) (see text for the detail). Each value corresponds to the temperature of each fumarole and the dimension of each arrow corresponds to the H_2 emission flux of each fumarole. The temperatures presented in the figures are merely examples.

意的であるようにも見える。しかしながら、Fig. 4を見ても解るとおり、火口内の地形は中の空気を均一化するほど閉鎖的な形状には見えない。またブルームを目視観察した限りでは、個々の噴気孔から放出された個別の小ブルームは、風に流されながらもすみやかに上昇してそのまま火口内から大気中に排出されており、火口内で他の噴気孔由来のブルームと混合し、攪拌されるような過程を経ているようには見えない。

火山ガス由来の H_2 の δD 値がブルーム中で均一になっていることを合理的に説明するもう一つのモデルとして、ある特定の温度の噴気孔の H_2 供給量が、他の温度の噴気孔の供給量を圧倒しているというモデルが考えられる (Fig. 7 (b)). 火山ガス中の H_2 濃度は、 δD 値同様温度の関数となっており、高温になるほど、 H_2 濃度が高くなることが知られている (e.g. Giggenbach, 1987; Symonds *et al.*, 1994; Taran *et al.*, 1995). 例えば、1990年に硫黄岳火

口内の様々な温度の噴気孔に対して測定された火山ガスの化学組成を見ると、100°C前後の低温噴気の H_2 濃度は500 ppm 前後しかないのに対して、800°Cを超える高温噴気の H_2 濃度は5000 ppm 前後と低温噴気の10倍に達している (Shinohara *et al.*, 1993). つまり高温噴気孔と低温噴気孔が単位時間あたり等モル量の火山ガスを放出したとしても、 H_2 供給量で比較すると、高温噴気孔は低温噴気孔の10倍となり、低温噴気孔由来の H_2 はほとんど寄与しなくなる。

さらに、高温噴気孔はマグマからの主要脱ガス経路となっていることが多く、多様な温度の噴気孔が存在する場合でも、脱ガス量で低温噴気孔を圧倒している可能性が高い。実際、松島・他 (2002) は、本研究と同じ硫黄岳火口内で、地表付近の放熱活動を、1) 低温噴気孔からの放熱、2) 山体の熱伝導による放熱、3) 高温噴気孔からの放熱、4) 通称「脱ガス孔」(Fig. 4の degassing vent) からの放熱、の4種に大別した上で、それぞれの総放熱量を計測して比較し、高温噴気孔や「脱ガス孔」からの放熱量が、他を圧倒していることを報告している。脱ガス孔内はアクセス不能であるためそれが噴出した時の温度は未確認ではあるが、火口原内の最高温度と等しい可能性が高いものと考えられている (松島・他, 2002). つまり、硫黄岳山頂火口では「脱ガス孔」をはじめとした高温噴気孔からの H_2 放出量が、火口原内の一般の噴気孔からの H_2 放出量を圧倒しており、この H_2 が示す δD 値 (-185.0 ± 2.5 ‰) が、観測点によらず均一な δD 値、および均一な HIReTS 温度に帰結したものと考えられる。従って、この δD 値から求められた $813 \pm 10^\circ C$ という HIReTS 温度は「脱ガス孔」の噴気温度であり、また同火口内における観測時の最高噴気温度を反映していると考えられる。つまり、観測が行われた2013年1月9日は、この最高噴気温度が通常平均より $30^\circ C$ 程度低かったものと考えられる。

観測時の最高噴気温度が過去10年強の間の平均より $30^\circ C$ 程度低かった原因は不明であるが、例年10-11月に実施されていた観測が、今回だけ1月に実施されたことが、原因の一つとして挙げられる。平均気温を比較すると $5-10^\circ C$ 程度低く、これが山体内を上昇する火山ガスの冷却を促進した可能性がある。さらに観測前日には降雨があったが、例年はあまり見られておらず、これも冷却を促進した可能性がある。また、例えばメキシコの Colima 火山における約 $550^\circ C$ の高温噴気の連続温度測定では $30^\circ C$ を超える日変化が観測されており (Connor *et al.*, 1993), この程度の温度変化は日常的な変化とも考えられる。今後機会を見つけて、詳細な噴気温度分布が測定出来る噴気地帯で本研究と同様の HIReTS 法にもとづ

く温度観測を実施して、HIRETS 温度と噴気温度の関係の詳細を検証する必要があるだろう。

3-5 HIRETS 法で決定した温度測定値の誤差について

本研究によって、阿蘇中岳だけでなく硫黄岳でも火口壁上からの観測で HIRETS 法による噴気温度測定が可能であることが証明された。しかし、硫黄岳におけるブルーム観測から求めた HIRETS 温度は、 $813 \pm 10^\circ\text{C}$ (H_2O の δD 値として火口内噴気孔の実測値を使った場合) および $805 \pm 25^\circ\text{C}$ (H_2O の δD 値としてマグマ水の文献値を利用した場合) であるのに対して、阿蘇中岳において同じくブルームから求めた HIRETS 温度は $868 \pm 97^\circ\text{C}$ (H_2O の δD 値としてマグマ水の文献値を利用) となっており、硫黄岳のブルームから求めた方が、誤差が小さい。硫黄岳では火口内の測点 E でも観測しているのに対して、阿蘇中岳では火口壁上から採取した試料のみであるため、少し条件が異なる。そこで両者の間の条件を揃えるため、火口壁上で採取した試料 (測点 A から D で採取したブルーム試料と測点 X で採取したバックグラウンド試料) のみを使って条件を阿蘇中岳と揃えて再計算すると火山ガス由来の H_2 の δD 値は $-185.9 \pm 3.2\%$ となり、ここから HIRETS 温度を求めると、 $815 \pm 13^\circ\text{C}$ (H_2O の δD 値として火口内噴気の実測値を使った場合) および $801 \pm 24^\circ\text{C}$ (マグマ水の文献値を利用した場合) となった。温度測定値はもちろん、誤差もほとんど変化していない。つまり火口壁上からの観測データだけで比較しても、硫黄岳のブルームから求めた HIRETS 温度の方が、阿蘇中岳のブルームから求めた HIRETS 温度より、温度測定値の誤差が小さい。

この両者間の誤差の大きさの違いは、各ブルーム中の H_2 の $1/[\text{H}_2]-\delta\text{D}$ プロット (Fig. 6) から、最小二乗近似直線の y 切片として求められる端成分の δD 値に関して、硫黄岳ブルームから求められる δD 値 (全ブルーム試料から求めると $-185.0 \pm 2.5\%$ 、測点 E を除くと $-185.9 \pm 3.2\%$) の方が、阿蘇中岳ブルームから求められる δD 値 ($-172 \pm 16\%$) より精度が良い (誤差が小さい) ことに主に起因している。もし両者間で観測データの $1/[\text{H}_2]$ 値の範囲に差が無ければ、求めた δD 値の誤差が小さいということは、ブルーム中の H_2 の δD 値の均一性が良いことを反映していることになる。しかしながら、 H_2 濃度がほぼ等しい試料間の δD 値の分散を比較してみても、硫黄岳ブルーム中の H_2 の δD 値は阿蘇中岳のブルームと同程度の分散しか示さなかった。ということは、硫黄岳で火山ガス由来の H_2 の δD 値推定値の誤差が小さいのは、ブルーム中の H_2 の δD 値の均一性が良いことを反映しているのでは無く、 $1/[\text{H}_2]$ 値がより広い範囲に分散していることを反映していると考えられる。そこで両者の H_2

濃度を比較してみると、阿蘇中岳のブルーム試料 ($n=12$) の平均 H_2 濃度が 1.2 ppm 、最高 H_2 濃度が 2.3 ppm であったのに対して、火口内の測点 E を除いた硫黄岳のブルーム試料 ($n=16$) の平均 H_2 濃度が 2.6 ppm 、最高 H_2 濃度が 4.8 ppm と、硫黄岳の方が H_2 濃度は有意に高かった。つまり Fig. 6 中で y 切片に近いデータが多いほど、端成分 (y 切片) の δD 値の定量精度が良く、結果としてより測定温度の誤差が小さくなったものと考えられる。

では次に、同じような火口壁上におけるブルーム採取にも関わらず、硫黄岳でより H_2 濃度が高いブルームが得られた理由について考えてみたい。試料採取地点から、主要噴気地帯までの直線空間距離は、いずれも $150\text{--}200 \text{ m}$ 程度で特に大きな差は見当たらない。また COSPEC を用いて観測された SO_2 放出フラックスを比較しても、阿蘇中岳も硫黄岳も 500 ton/day 前後で特に大きな差異は無い (Shinohara *et al.*, 2002; 齋藤・他, 2007)。ただ、 H_2/SO_2 比は阿蘇中岳が 0.28 と推定されているのに対して (篠原, 2008)、硫黄岳火口の高温噴気は 0.5 から 0.6 (Shinohara *et al.*, 2002) となっていて、倍近い差がある。つまり、 H_2 放出フラックスで比較すると硫黄岳の方が倍近く大きいことになる。噴気孔からの観測距離は同程度であったにも関わらず、硫黄岳の方がブルーム中の H_2 濃度が高かったのは、硫黄岳の方が H_2 放出フラックスが大きかったことを反映したものと考えられる。

国内外の火山と H_2/SO_2 比を比較すると、硫黄岳の H_2/SO_2 比は特に大きいわけではない。例えば、Symonds *et al.* (1994) がまとめた世界の主要火山の火山ガスデータと比較すると、St. Augustine や Merapi, Momotombo, St. Helens, 昭和新山, 有珠, Nyiragongo, Surtsey といった火山の方が H_2/SO_2 比は大きい。つまり、硫黄岳と同程度の SO_2 放出フラックス (500 ton/day 前後) の火山であれば、噴気地帯から $200\text{--}300 \text{ m}$ 程度離れた場所で試料採取を行うことで、硫黄岳と同程度の誤差で HIRETS 法にもとづく温度測定が可能となることが期待できる。また St. Helens における火山ガスブルームの観測では、ブルームは風下に 1 km 流下する毎に断面積が約 2 倍に広がり、濃度が半減する様子が観測されている (McGee, 1992)。この関係を硫黄岳から放出されるブルームにそのまま適用すると、風下側に 1 km 程度離れた場所において採取した試料であっても、阿蘇中岳の場合と同程度の平均 H_2 濃度を観測し、阿蘇中岳の誤差 (97°C) と同程度の誤差で温度測定が実現出来ることが期待される。また放出フラックスがより大きければ、より高精度、もしくはより遠方における同等の精度の観測も実現出来ることになる。

ただしこれは、流下してくる火山ブルームのコア付近

に存在する、比較的 H_2 濃度の高い部分を採取することが前提となっている。当然ながら火口は火山の山頂付近に存在するのが普通である。またここから大気中に放出された火山ブルームは、ある程度上昇した後に、風下側に水平に広がっていく。従って、火口からある程度水平方向に離れた場所が観測地点となる場合、ブルームのコアは、地面あるいは海面より、上方に大きく離れている可能性が高い。従って HIReTS 法を用いて誤差の小さな温度測定を実現するには、有人機 (e.g. Fiske and Sigurdsson, 1982; Shinohara *et al.*, 2003; Wardell *et al.*, 2004) や無人機 (e.g. 佐伯・大場, 2010), 気球 (e.g. Belousov and Belousova, 2004) などを使用して、コア付近のブルーム試料を採取する必要がある。今後の HIReTS 法にもとづく遠隔温度測定の誤差は、このような機器を用いたブルーム試料採取技術の進展にも依存すると考えられる。

3-6 赤外放射温度計との比較

最後に赤外放射温度計と比較した場合の HIReTS 法の短所と長所をまとめておく。HIReTS 法の最も大きな短所は、温度決定までに時間がかかる点である。赤外放射温度計であれば現地で温度を決定することができるが、HIReTS 法は現地での試料採取以外に、研究室に持ち帰り測定する必要があるため、観測から温度決定まで数日かかってしまう。また低温噴気には適用できないため、測定に先立って噴気温度が 400°C 以上あることを赤外放射温度計などの他の方法を利用して確認しておく必要がある。さらに HIReTS 法の温度測定値の誤差の大きさは、火山ガス中の H_2O の δD 値に左右される。 H_2O の δD 値の不確実性が大きい場合、温度測定値の誤差は著しく大きくなる可能性がある。

一方、最大の長所は、個々の噴気孔の径が小さい、多量の火山灰を含む、岩体などで遮られていて噴気孔が視認できないといった理由で、赤外放射温度計では温度測定が不可能だった噴気孔であっても、正確な遠隔温度測定が実現可能な点である。また、一部の赤外放射温度計は日中の温度測定には適さないが (Saito *et al.*, 2005), HIReTS 法では昼夜を問わず温度を決定することができる。さらに、フィールドワークは容易で、予め真空に引いた内容積 200-300 ml 程度のガラス容器 (1 本約 200 g) を複数個用意し、噴気地帯の風下側に持参して開封して容器内に導入し、密封して持ち帰ればよい。また温度測定値の確度は火山ガス中に共存する H_2O の δD 値に左右されてしまうが、同一噴気孔 (or 同一火口) の相対的な経時温度変化を計測する場合は、 H_2O の δD 値は一定とみなせる (3-1 章参照) ことから、温度測定値の誤差を下回るような小さな温度変化でも検出出来る可能性がある。例えば本研究で得られた硫黄岳のブルームを例に、

その H_2O の δD 値が未知であったとして、温度測定値の誤差 (2σ) を計算してみる。温度の絶対値を求める場合は、マグマ水の δD 値の不確実性も考慮する必要があるため、その誤差は 25°C となる (3-3 章参照)。しかし、相対温度変化を見積もる場合は、 H_2O の δD 値は一定とみなせるため、誤差は 10°C となる。つまり硫黄岳では、 10°C を超える噴気温度の変化があれば、HIReTS 法で有意な温度変化として検出できる可能性がある。同様に阿蘇中岳のブルームを例にとると、測定温度の絶対値の誤差 (2σ) は 97°C であるが、相対温度変化を見積もる場合は 70°C となる。

4. ま と め

HIReTS 法は活動的な噴気孔を持つ火山の最高噴気温度の遠隔測定に広く利用可能と考えられる。その温度測定値の誤差は、基本的に得られるブルーム試料の H_2 濃度に依存し、平均 H_2 濃度が 2.6 ppm の硫黄岳のブルームの場合で 25°C 、1.2 ppm の阿蘇中岳のブルームの場合で 97°C であった。ただしこれらの誤差には共存する H_2O の δD 値の不確実性が含まれており、 H_2O の δD 値が別法で確定出来る場合や、同一噴気孔や同一火口の相対温度変化を計測する場合には、誤差はそれぞれ 10°C および 70°C となる。

このように HIReTS 法にもとづく温度測定値の誤差は、ブルーム試料の H_2 濃度の大きさに依存するため、より誤差を小さく抑えた温度測定を実現するには、なるべく高濃度のブルーム試料を採取する必要がある。場合によっては有人機や無人機、気球などを用いた試料採取が必要不可欠となるケースもあると考えられる。また噴気の最高温度が 400°C 以上であることが HIReTS 法使用の前提となっているため、可能な限り赤外放射温度計と組み合わせる観測を実施したほうが良い。さらに、現場では SO_2 センサー等を見ながらなるべく高濃度のブルーム試料採取を心がけたほうが、より誤差の小さな温度測定が実現出来ると考えられる。

本研究によって HIReTS 法の遠隔温度計としての信頼性はさらに向上したと考えられるが、例えば、① 温度測定値の誤差と観測距離の関係 (つまりどの程度の距離で観測すればどの程度の誤差で温度測定可能か)、② 適応下限温度 (これまでの観測データでは水素同位体交換平衡が保証されていない 400°C 未満の噴気孔に関して、どこまで HIReTS 法の適応温度範囲を拡大出来るか)、③ 一般の低温の噴気孔で水素同位体交換が非平衡となる理由や、逆に低温であるにも関わらず水素同位体交換平衡が成立している一部の噴気孔で、平衡が成立する理由、④ 有人機や無人機、気球などを用いた HIReTS 用の試料

採取法開発と検証, など, HIReTS法には未解決の重要な課題が多く残っている。これらの課題を解決するには, 追加の観測を実施して, 関連するデータを積み上げていくしかないが, 火山学や火山観測を専門としていない著者ら自身による観測には, 質的にも量的にも限界がある。今後は, 関連する専門分野の方々と協力しながら諸課題の解決を目指したい。もし本稿を読んでHIReTS法を用いた観測にご興味を持っていただけた場合は, ご連絡いただけると幸いである。

5. 謝 辞

(独)産業技術総合研究所の篠原宏志博士には, 本研究の企画から, 観測, データ解析に至るまで, 広範に渡ってご支援いただいた。同研究所の風早康平博士, 大和田道子博士, 東京工業大学の平林順一名誉教授にも, 観測に際してお世話になった。名古屋大学大学院環境学研究所の佐久間博基さん, 大山拓也さん, 南翔さん, および名古屋大学全学技術センター教育・研究技術支援室装置開発技術系の皆様には観測機材の準備や試料分析作業にご支援いただいた。東海大学の太場武教授, および匿名の査読者の方からは, 本稿の改訂に際して的確なご助言を賜った。なお, HIReTS法は, 北海道大学理学部の館脇裕之さん, 安齋沙耶さん, 神村奏恵さんの卒業研究を通じて開発されたものである。また, 本研究は科研費23740399 および23241001の助成を受けている。

引用文献

- Bainbridge, A. E., Suess, H. E., and Friedman, I. (1961) Isotopic composition of atmospheric hydrogen and methane. *Nature*, **192**, 648-649.
- Belousov, A. and Belousova, M. (2004) The first attempt of sampling of volcanic cloud. *Priroda*, **4**, 42-54 (in Russian).
- Bottlinga, Y. (1969) Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite - carbon dioxide - graphite - methane - hydrogen - water vapor. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 49-64.
- Connor, C.B., Clement, B.M., Xiaodan, S., Lane, S.B., and West, T. J. (1993) Continuous monitoring of high-temperature fumaroles on an active lava dome, Volcan Colima, Mexico: Evidence of mass flow variation in response to atmospheric forcing. *J. Geophys. Res.*, **98**, 19713-19722.
- Coplen, T. B. (2011) Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **25**, 2538-2560.
- Coplen, T. B. and Hopple, J. (1995) Audit of VSMOW distributed by the United States National Institute of Standards and Technology. In *Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements*, 51-66. Proceedings of a consultants meeting held in Vienna, 1-3 December 1993, IAEA.
- Ellis, A.J. (1957) Chemical equilibrium in magmatic gases. *Am. J. Sci.*, **255**, 416-431.
- Fischer, W.A., Moxham, R.M., Polcyn, F., and Landis, G.H. (1964) Infrared surveys of Hawaiian volcanoes. *Science*, **146**, 733-742.
- Fiske, R.S. and Sigurdsson, H. (1982) Soufriere Volcano, St. Vincent: Observations of Its 1979 Eruption from the Ground, Aircraft, and Satellites. *Science*, **216**, 1105-1106.
- Furukawa, Y. (2010) Infrared thermography of the fumarole area in the active crater of the Aso volcano, Japan, using a consumer digital camera. *J. Asian Earth Sci.*, **38**, 283-288.
- Gelwicks, J. T. and Hayes, J. M. (1990) Carbon-isotopic analysis of dissolved acetate. *Anal. Chem.*, **62**, 535-539.
- Gerst, S. and Quay, P. (2001) Deuterium component of the global molecular hydrogen cycle. *J. Geophys. Res.*, **106**, 5021-5031.
- Giberti, G., Jaupart, C., and Sartoris, G. (1992) Steady-state operation of Stromboli volcano, Italy. *Bull. Volcanol.*, **54**, 535-541.
- 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. (1992) Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **113**, 495-510.
- 井口正人・鍵山恒臣 (2002) 薩摩硫黄島火山における空中赤外熱測定。薩摩硫黄島火山・口永良部島火山の集中総合観測, 京都大学防災研究所附属火山活動研究センター, 43-50.
- 鎌田政明 (1964) 鹿児島県硫黄島の火山と地熱。地熱, **3**, 1-23.
- Kazahaya, K., Shinohara, H., and Saito, G. (2002) Degassing process of Satsuma-Iwojima volcano, Japan: Supply of volatile components from a deep magma chamber. *Earth Planets Space*, **54**, 327-335.
- Kiyosu, Y. (1983) Hydrogen isotopic compositions of hydrogen and methane from some volcanic areas in northeastern Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **62**, 41-52.
- Kiyosu, Y. and Okamoto, Y. (1998) Variation in fumarolic H₂ gas and volcanic activity at Nasudake in Japan. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **80**, 27-37.
- Komatsu, D. D., Tsunogai, U., Kamimura, K., Konno, U., Ishimura, T., and Nakagawa, F. (2011) Stable hydrogen isotopic analysis of nanomolar molecular hydrogen by automatic multi-step gas chromatographic separation. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **25**, 3351-3359.
- Marty, B., Jambon, A., and Sano, Y. (1989) Helium isotopes and CO₂ in volcanic gases of Japan. *Chem. Geol.*, **76**, 25-40.
- 松葉谷治・上田 晃・日下部実・松久幸敬・酒井 均・佐々木昭 (1975) 薩摩硫黄島および九州の二, 三の地域の火山ならびに温泉についての同位体化学的調査報告。地質調査所月報, **26**, 375-392.
- Matsuo, S. (1961) On the chemical nature of fumarolic gases

- of Volcano Showashinzan, Hokkaido, Japan. *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **9**, 80–100.
- 松島喜雄・風早康平・西 祐司・斎藤元治 (2002) 薩摩硫黄島硫黄岳火山頂火口からの放熱量および水蒸気放出量。薩摩硫黄島火山・口永良部島火山の集中総合観測, 京都大学防災研究所附属火山活動研究センター, 51–64.
- McGee, K.A. (1992) The structure, dynamics, and chemical composition of noneruptive plumes from Mount St. Helens, 1980–1988. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **51**, 269–282.
- Menyailov, I.A., Nikitina, L.P., Shapar, V.N., and Pilipenko, V.P. (1986) Temperature increase and chemical change of fumarolic gases at Momotombo volcano, Nicaragua, in 1982–1985: Are these indicators of a possible eruption? *J. Geophys. Res.*, **91**, 12199–12214.
- Mizutani, Y. (1983) Deuterium fractionation between water vapor and hydrogen gas in fumarolic gases. *Geochem. J.*, **17**, 161–164.
- Novelli, P.C., Lang, P.M., Masarie, K.A., Hurst, D.F., Myers, R., and Elkins, J.W. (1999) Molecular hydrogen in the troposphere: Global distribution and budget. *J. Geophys. Res.*, **104**, 30,427–30,444.
- Ohba, T., Hirabayashi, J., and Yoshida, M. (1994) Equilibrium temperature and redox state of volcanic gas at Unzen volcano, Japan. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **60**, 263–272.
- Ohsumi, T. and Fujino, H. (1986) Isotope exchange technique for preparation of hydrogen gas in mass spectrometric D/H analysis of natural waters. *Anal. Sci.*, **2**, 489–490.
- Rahn, T., Kitchen, N., and Eiler, J. (2002) D/H ratios of atmospheric H₂ in urban air: Results using new methods for analysis of nano-molar H₂ samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 2475–2481.
- Rhee, T.S., Mak, J., Röckmann, T., and Brenninkmeijer, C.A. M. (2004) Continuous-flow isotope analysis of the deuterium/hydrogen ratio in atmospheric hydrogen. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **18**, 299–306.
- Rice, A., Quay, P., Stutsman, J., Gammon, R., Price, H., and Jaeglé, L. (2010) Meridional distribution of molecular hydrogen and its deuterium content in the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **115**, doi:10.1029/2009JD012529.
- Richet, P., Bottinga, Y., and Javoy, M. (1977) A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **5**, 65–110.
- Ripepe, M., Harris, A. J. L., and Carniel, R. (2002) Thermal, seismic and infrasonic evidences of variable degassing rates at Stromboli volcano. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **118**, 285–297.
- 佐伯和人・大場 武 (2010) 火山観測ツールとしての無人観測機の開発. 火山, **55**, 137–146.
- Saito, G., Shinohara, H., and Kazahaya, K. (2002) Successive sampling of fumarolic gases at Satsuma-Iwojima and Kujū volcanoes, southwest Japan: Evaluation of short-term variations and precision of the gas sampling and analytical techniques. *Geochem. J.*, **36**, 1–20.
- 齋藤政城・松島 健・松尾紉道・清水 洋 (2007) 阿蘇中岳火山の二酸化硫黄および二酸化炭素ガス放出量の測定. 九大理研報 (地球惑星), **22**, 51–62.
- Saito, T., Sakai, S., Iizawa, I., Suda, E., Umetani, K., Kaneko, K., Furukawa, Y., and Ohkura, T. (2005) A new technique of radiation thermometry using a consumer digital camcorder: Observations of red glow at Aso volcano, Japan. *Earth Planets Space*, **57**, e5–e8.
- Sakai, H. and Matsubaya, O. (1975) Stable isotopic studies of Japanese geothermal systems. *Geothermics*, **5**, 97–124.
- Sato, M., Mori, T., Shimoike, Y., Nagao, K., and Notsu, K. (2002) Carbon isotope systematics of CO₂, CO and CH₄ in fumarolic gases from Satsuma-Iwojima volcanic island, Japan. *Earth Planets Space*, **54**, 257–263.
- 下鶴大輔・鍵山恒臣 (1976) 改造型赤外放射温度計による三原火口底の表面温度測定. 火山第二集, **21**, 95–105.
- 篠原宏志 (2008) 阿蘇火山噴煙組成から推定される火口湖と火山ガスの相互作用. 日本地球惑星科学連合 2008 年大会, 幕張メッセ国際会議場, V170-004, 2008 年 5 月 27 日.
- Shinohara, H., Giggenbach, W. F., Kazahaya, K., and Hedenquist, J.W. (1993) Geochemistry of volcanic gases and hot springs of Satsuma-Iwojima, Japan: Following Matsuo. *Geochem. J.*, **27**, 271–285.
- 篠原宏志・風早康平・斎藤元治・平林順一 (2002) 薩摩硫黄島硫黄岳における火山ガス観測. 薩摩硫黄島火山・口永良部島火山の集中総合観測, 京都大学防災研究所附属火山活動研究センター, 65–72.
- Shinohara, H., Kazahaya, K., Saito, G., Matsushima, N., and Kawanabe, Y. (2002) Degassing activity from Iwodake rhyolitic cone, Satsuma-Iwojima volcano, Japan: Formation of a new degassing vent, 1990–1999. *Earth Planets Space*, **54**, 175–185.
- Shinohara, H., Kazahaya, K., and Saito, G. (2003) Variation of CO₂/SO₂ ratio in volcanic plumes of Miyakejima: Stable degassing deduced from heliborne measurements. *Geophys. Res. Lett.*, **30**, doi:10.1029/2002GL016105.
- Stevenson, D.S. (1993) Physical models of fumarolic flow. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **57**, 139–156.
- Symonds, R.B., Rose, W.I., Bluth, G.J.S., and Gerlach, T.M. (1994) Volcanic-Gas Studies: Methods, results, and applications. In *Volatiles in Magmas* (Carroll, M.R. and Holloway, J.R. eds), 1–66. *Reviews in Mineralogy* **30**, Mineralogical Society of America.
- Taran, Y. A., Hedenquist, J. W., Korzhinsky, M. A., Tkachenko, S. I., and Shmulovich, K. I. (1995) Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1749–1761.
- Tsunogai, U., Ishibashi, J., Wakita, H., and Gamo, T. (1998) Methane-rich plumes in Suruga Trough (Japan) and their carbon isotopic characterization. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **160**, 97–105.
- Tsunogai, U., Hachisu, Y., Komatsu, D.D., Nakagawa, F., Gamo, T., and Akiyama, K. (2003) An updated estimation of the stable carbon and oxygen isotopic compositions of automobile CO emissions. *Atmos. Environ.*, **37**, 4901–4910.
- Tsunogai, U., Nakagawa, F., Gamo, T., and Ishibashi, J.

- (2005) Stable isotopic compositions of methane and carbon monoxide in the Suiyo hydrothermal plume, Izu-Bonin arc: tracers for microbial consumption/production. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **237**, 326-340.
- Tsunogai, U., Kamimura, K., Anzai, S., Nakagawa, F., and Komatsu, D. D. (2011) Hydrogen isotopes in volcanic plumes: Tracers for remote temperature sensing of fumaroles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 4531-4546.
- 鶴川元雄・矢崎 忍・宮坂 聡 (2000) 火山専用空中赤外映像装置 VAM-90A による 薩摩硫黄島火山の山体表面温度観測. 防災科学技術研究所研究報告, **60**, 41-51.
- Urey, H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 562-581.
- Wardell, L. J., Kyle, P. R., and Chaffin, C. (2004) Carbon dioxide and carbon monoxide emission rates from an alkaline intra-plate volcano: Mt. Erebus, Antarctica. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **131**, 109-121.
- York, D. (1966) Least-squares fitting of a straight line. *Can. J. Phys.*, **44**, 1079-1086.

(編集担当 橋本武志)