

浅間山噴煙中の火山ガス化学組成の遠隔観測

森 俊哉*・野津憲治*

(2005年4月22日受付, 2005年11月14日受理)

Remote FT-IR Measurements of Volcanic Gas Chemistry in the Plume of Asama Volcano

Toshiya MORI* and Kenji NOTSU*

Remote FT-IR measurements for volcanic gas chemistry were carried out twice before and four times after the 2004 Asama eruptions. In these measurements, solar infrared light scattered by higher clouds or plumes was used as a light source for the FT-IR absorption measurements. We have successfully detected 3 volcanic gas components, SO₂, HCl and HF, in the observed spectra. The HCl/SO₂ ratios observed after the onset of the 2004 Asama eruptions were between 0.17 and 0.20, which are probably reflecting the ratios not influenced by any hydrothermal interactions. In contrast, the HCl/SO₂ ratios before the eruptions were slightly lower than those after the eruptions. The slight increase in the ratio from pre-eruptive to post-eruptive periods suggests that the hydrothermal or groundwater impact to the volcanic gas emitting system was small even three years before the eruptions. The observed HF/HCl ratios before the eruptions and in March 2005 were about 0.1, whereas the ratios were higher, over 0.19, during the high activity period from mid-September to October 2004. During the continuous ash emitting eruptions on September 16, 2004, exceptionally low HF/HCl ratio of 0.03 was observed. The HF column amount on this day was probably under detection limit, possibly due to HF depletion caused by adsorption on dense ash in the plume.

Key words: FT-IR, volcanic gas, remote measurement, Asama volcano

1. はじめに

複数の火山ガス成分を遠方より同時に測定することを目的として、フーリエ変換型赤外分光放射計(以後、FT-IRと呼ぶ)が初めて用いられたのは、浅間火山であり、このときはSO₂の1成分だけの測定であった(Notsu *et al.*, 1993). 1990年~1995年の雲仙普賢岳の噴火時に、溶岩ドームの高温表面を赤外光源として、ドームから放出される火山ガスの遠隔測定を行い、SO₂とHClの2成分の吸収スペクトル測定にはじめて成功した(Mori *et al.*, 1993)のを皮切りに、多くの火山でFT-IRを使用した火山ガス化学組成の遠隔測定が行われるようになった。SO₂とHClだけでなく、SiF₄(Francis *et al.*, 1996), CO(小野・他, 1997), CO₂, COS(Mori and

Notsu, 1997), HF(Love *et al.*, 1998; Francis *et al.*, 1998), H₂O(Burton *et al.*, 2000)の合計8種類の火山ガス成分の測定がFT-IRを用いて行われるようになった。その後のFT-IRを用いた火山ガス観測の進展は著しく、現在では、FT-IRを用いた遠隔測定によって火山ガスの化学組成の経時変化を十分に議論ができるようになってきた(Horrocks *et al.*, 1999; 小野・他, 1999; Duffell *et al.*, 2003; Allard *et al.*, 2005)。FT-IRを用いた火山ガス遠隔観測の測定方法についてはOppenheimer *et al.* (1998)に詳しい。

FT-IRを用いた火山ガスの遠隔測定では、測定目標となる火山ガス(噴気や噴煙)成分による赤外光の吸収を測定する。そのためには観測装置であるFT-IRから見て、目標火山ガスの後方に赤外光源が必要になる。観測に使用できる赤外光源としては、噴気地帯の高温地表(Mori *et al.*, 1995)、噴出直後の溶岩ドーム表面(Mori *et al.*, 1993)、人工赤外光源(Francis *et al.*, 1995)や太陽光(Francis *et al.*, 1998; Love *et al.*, 1998)が挙げられる。使用できる光源は、それぞれの火山の活動、噴煙、地形、道路の状況などに大きく依存するので、観測に当たって

* 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1
東京大学大学院理学系研究科地殻化学実験施設
Laboratory for Earthquake Chemistry, Graduate
School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan.

は適宜測定方法を選択する必要がある。太陽光を用いた測定では、大気中の光路が長いので大気の影響が大きく、大気に相当量存在する CO_2 , CO , H_2O 成分については、火山ガスの寄与の測定は難しい。これらの成分の測定は、光源までの距離を数百メートル以下に抑える必要がある。

2004年9月1日20時02分に浅間山が約21年ぶりに中規模レベルの爆発的噴火をした。この噴火により、浅間火山周辺に噴石が飛散しただけでなく、降灰は北関東から福島県まで達した(気象庁, 2004)。9月1日以降、噴火は9月13日までなかったが、14日から18日には小規模噴火が多発した。特に16日朝から17日夕にかけては連続的に火山灰を放出する噴火活動が続いた。その後、3回(9月23日, 9月29日, 11月14日)の中規模噴火を含め、12月9日まで噴火が観測されたが、以後噴火は起こっていない(気象庁, 2004)。浅間山2004年噴火に伴い、大量の火山ガスが放出され、3,000 ton/day を越える SO_2 の放出が観測されている(平林・他, 2004)。

2004年9月1日の浅間山2004年噴火を受けて、浅間山の噴煙中火山ガス化学組成の遠隔測定を開始した。本研究では、噴火開始後に実施した4回の観測結果と噴火の前の2000年11月と2001年3月の観測結果を併せ、2004年噴火前後の火山ガス化学組成の違いについて検討した。

2. 観測装置と観測方法

本研究の観測では、望遠鏡を装着したフーリエ変換型分光放射計(FT-IR)(Fig. 1)を使用した。分光放射計はBOMEM社のMB-100(Fig. 1の中心部の装置)で、直径30cmで視野角5mradのカセグレン型望遠鏡(Fig. 1右側の円筒部)を用いて赤外光を装置へ導入した。検出器はInSb検出器で、1,800から4,500 cm^{-1} の波数域を波数分解能1 cm^{-1} で測定することが可能である。観測装置は、本体、望遠鏡、コンピュータ、三脚、発電機のすべてを含め約150kgになるため、観測は山頂部が目視できる道路脇の駐車場などで実施し、太陽光を光源とした。太陽光を赤外光源とする測定には、直接太陽光を使用する方法(Francis *et al.*, 1998)と散乱した太陽光を使用する方法(Love *et al.*, 1998)の二通りの方法がある。前者は、太陽を直接赤外光源として使用するので、望遠鏡を太陽に向けることになる。この方法は、十分な光量(スペクトル強度)を得ることができるが(実際には光量が強すぎるため、望遠鏡に金属メッシュをかぶせて光量を調節しなければならない)、観測装置・噴煙・太陽を一直線に結ばなければならない。このような3者の位置関係を満たす場所は、1日の内でも時間と風向きの状況や、



Fig. 1. FT-IR system used in volcanic gas measurements at Asama volcano. The photo shows the system at the parking area on Onioishi Highway (B in Fig. 2) on October 1, 2004. The slope on the right side of the photo corresponds to the flank of Asama volcano. Mt. Koasama is to the left of the slope.

火山の周りの道路状況に大きく左右されるので、適した観測場所に探すのが難しい。一方、後者は太陽光の赤外散乱光を使用する。一般に、赤外光散乱は可視光や紫外光の散乱に比べ弱いことが知られているが、太陽光が上層の薄い雲や噴煙の中を透過する際に、比較的太陽に近い方向において散乱光を測定することができる。観測されるスペクトル強度は、直接太陽を光源として使用した場合よりもはるかに弱い。検出器にInSb検出器を使用することで、 SO_2 やHClの吸収がある2,000 cm^{-1} 以上の波数領域で十分な強度の散乱光が得られる。本研究では、観測場所の制約が比較的少ない散乱光を用いる方法を採用して観測を行った。

火山ガスを観測した赤外スペクトルを調べると、火山ガス成分の SO_2 , HCl, HFによる吸収が見られる他、大気中の水蒸気や他の微量成分による吸収も見られる。観測スペクトルに見られる、これらの成分のカラム量(観測装置の視野方向にある成分量の積分値)は、観測スペクトルに大気と噴煙を考慮したモデルスペクトルを非線形最小二乗法によりフィッティングすることで定量した。この際、各成分の吸収パラメータにはHITRANデータベース(Rothman *et al.*, 1998; 2003)を使用し、モデルスペクトルの算出にはLBLRTM(Line-by-Line Radiation Transfer Model)(e.g., Clough *et al.*, 1992; Clough and Iacono, 1995)という放射伝達モデルをもとに赤外スペクトルを算出するプログラムを使用した。今回着目する火山ガス成分(SO_2 , HClとHF)の解析は、以下に示す波数範囲で行った。 SO_2 は、2,420~2,590 cm^{-1} の範囲

で、同時に N_2O と H_2O の干渉成分を考慮しながら定量を行った。HCl は $2,810\sim 2,890\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲で、 H_2O と CH_4 を考慮しながら解析を行った。HF は $4,020\sim 4,060\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲で、 H_2O の干渉を考慮している。それぞれの波数範囲の解析により SO_2 、HCl と HF のカラム量が求められる。この際、大気中にもともと存在する HCl、 SO_2 、HF は無視できると仮定した。

3. 浅間山での観測

浅間山での FT-IR 観測は、2004 年噴火の前に 2000 年 11 月 16 日と 2001 年 3 月 16 日の 2 回と、噴火後には、2004 年 9 月 15、16 日と 10 月 1 日、そして 2005 年 3 月 10 日の 4 回実施した。観測が行われていない 2001 年から 2004 年の間は、地震の群発、噴煙量の増加、火口周辺に少量の火山礫を飛散させる極小規模の噴火が発生している(気象庁, 2003)。この間、何回か FT-IR を用いた火山ガス観測を浅間山で試みたが、気象状況の問題により、残念ながら観測データは得られていない。観測は Fig. 2 に示す 4 地点 (A から D) で行った。基本的に山の東麓に観測地点があるのは、山頂が直接目視できることと、夕方前に比較的太陽高度が低くなり、太陽が噴煙に近づいた状態で測定を行うためである。それぞれの観測点の選定は、風向きと噴煙の上昇高度、太陽の位置に大きく左右されるので、観測場所は当日の状況によって決定した。

2000 年 11 月の観測は、山頂からみて北北東山麓にある浅間火山博物館の駐車場 (Fig. 2: A 地点) において行った。当日は、噴煙が西側に流れていた。測定は午後 2 時前後の比較的太陽高度の高い時間帯に、噴煙の上方の太陽に近い部分を測定ターゲットとして実施した。2001 年 3 月、2004 年 10 月 1 日及び 2005 年 3 月 10 日の観測では、浅間山の北東山麓を走る鬼押ハイウェイ上の駐車場 (Fig. 2: B 地点) に観測装置を設置した。春分前と秋分後の数週間、この観測地点から見て、太陽は浅間山の北側斜面に沈むので、夕方前に太陽が山頂近くを通過する。噴煙が北東から北方向に流れる場合には、この観測地点から見ると、太陽が噴煙の裏へと沈んでいくので、散乱太陽光を光源とした測定が比較的实施しやすい。2004 年 9 月 15 日には、東京大学地震研究所の浅間火山観測所脇の駐車場 (Fig. 2: C 地点) で観測を行った。この日は浅間火山観測所から見て、山頂付近南側斜面に太陽が沈むことに加え、噴煙が南側へ流れていた。このため、太陽が噴煙の背後を通過する形で観測することができた。2004 年 9 月 16 日は、万山望 (Fig. 2: D 地点) において観測を行った。この日の午後は噴煙が万山望のある南西方向に流れていた。火山灰を放出する小規

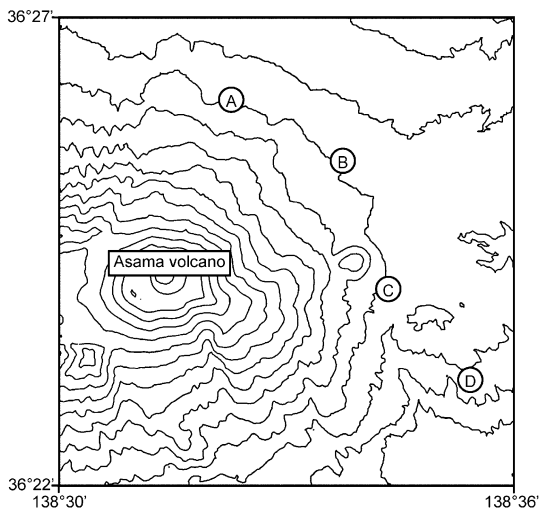


Fig. 2. Map of Asama volcano showing locations of the FT-IR measurements (circled letters). A: parking area of Asama Volcano Museum, B: parking area on Onioshi Highway, C: Asama Volcano Observatory, D: Manzanbo lookout. Contour lines have 100m spacing.

模噴火が連続的に発生していたため、噴煙は大量の火山灰を含んでいて、噴煙中心部では赤外光が透過しない状態であった。このため、噴煙中心部では十分な赤外光強度を得られないため、火山灰の量が比較的薄く赤外光が透過可能な噴煙の縁辺部に太陽が差し掛かったときに、縁辺部の火山ガス化学組成の測定を行った。

4. 観測結果

Fig. 3 に観測スペクトルの 1 例として、2005 年 3 月 10 日に観測したスペクトルを示す。 $1,800\text{ cm}^{-1}$ 以上にスペクトル強度が見られるのは、使用している InSb 検出器の感度が $1,800\text{ cm}^{-1}$ から始まることに起因する。 SO_2 ($\nu_1+\nu_3$)、HCl (P 枝) と HF (R 枝) の吸収がある $2,420\sim 2,590\text{ cm}^{-1}$ 、 $2,800\sim 2,890\text{ cm}^{-1}$ と $4,020\sim 4,060\text{ cm}^{-1}$ にそれぞれ十分にスペクトル強度があることがわかる。Fig. 4a~c には Fig. 3 に示したスペクトルの SO_2 、HCl と HF の吸収領域をそれぞれ示す。各図には、同じ波数域の SO_2 (Fig. 4a1)、HCl (Fig. 4b1) と HF (Fig. 4c1) の透過率を参考のため示した。Fig. 4a2 の観測スペクトル (点線) では、 $2,500\text{ cm}^{-1}$ を中心として SO_2 の吸収が見えている。 $2,540\sim 2,590\text{ cm}^{-1}$ に見られる吸収は大気中の N_2O に起因する。一方、Fig. 4b2 と 4c2 には多くの吸収ピークが見られるが、これらのほとんどは大気中の H_2O に起因している。観測スペクトルからは HCl、HF の吸

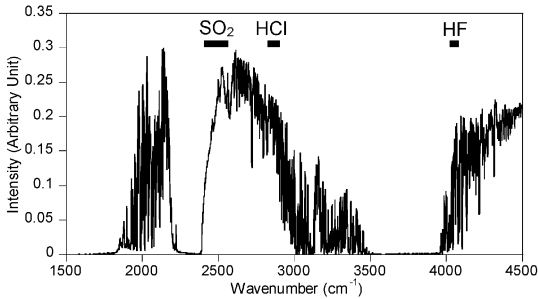


Fig. 3. Example of an observed spectrum collected on Mach 10, 2005. Three bars above the spectrum show the wavenumber ranges used for spectral analyses for SO_2 , HCl and HF , respectively.

収を目視で見出すのは難しいが、これらのスペクトルを解析することで、吸収に関与した HCl と HF のカラム量を定量することができる。Fig. 4 の各図にはフィッティングしたモデルスペクトル (実線) を示した。6 回の観測で測定したスペクトルのうち、 SO_2 、 HCl と HF の吸収波数域に十分なスペクトル強度のあるものに対して解析を行い、それぞれの成分のカラム量を求めた。

Fig. 5a には、2005 年 3 月 10 日のスペクトルの解析結果を、横軸を SO_2 カラム量、縦軸を HCl カラム量としてプロットした。もし、噴煙中の HCl と SO_2 の組成比が一定であれば、図中のプロットは直線的な関係を示し、回帰直線の傾きが火山ガスの HCl/SO_2 比に対応する。同図に示したように、 SO_2 と HCl カラム量の間には直線関係が見られ、それぞれの成分の測定誤差を考慮した重み付回帰分析により噴煙中の HCl/SO_2 比を算出した。直線的な関係は、他の観測日の結果においても確認された。同様に HF と HCl のカラム量をプロットしたグラフを Fig. 5b に示す。 HF のスペクトル解析では $4,039\text{cm}^{-1}$ 近傍にある吸収線一本のみで定量を行っている他 (HCl の解析では 3 本分を使用している)、ほぼ同じ波数に H_2O の吸収線もあるので、 HF の誤差が大きくなっている。Fig. 5b についても HF と HCl のカラム量の間には直線的な関係が認められる。以上のようにプロットの傾きから算出した火山ガスの HCl/SO_2 と HF/HCl モル比を Table 1 に示す。ただし、2001 年 3 月の観測では 15:00 から 15:50 にかけて 13 個の観測スペクトルを測定したが、最後の 3 個のスペクトルについて HCl/SO_2 比の顕著な上昇と、 HF/HCl 比の減少が見られた。この変化は噴煙組成の数分以下の短時間時間変動を示している可能性がある。最初の 10 個のスペクトルがこの日の代表的な値と考え、 HCl/SO_2 比と HF/HCl 比を求めると

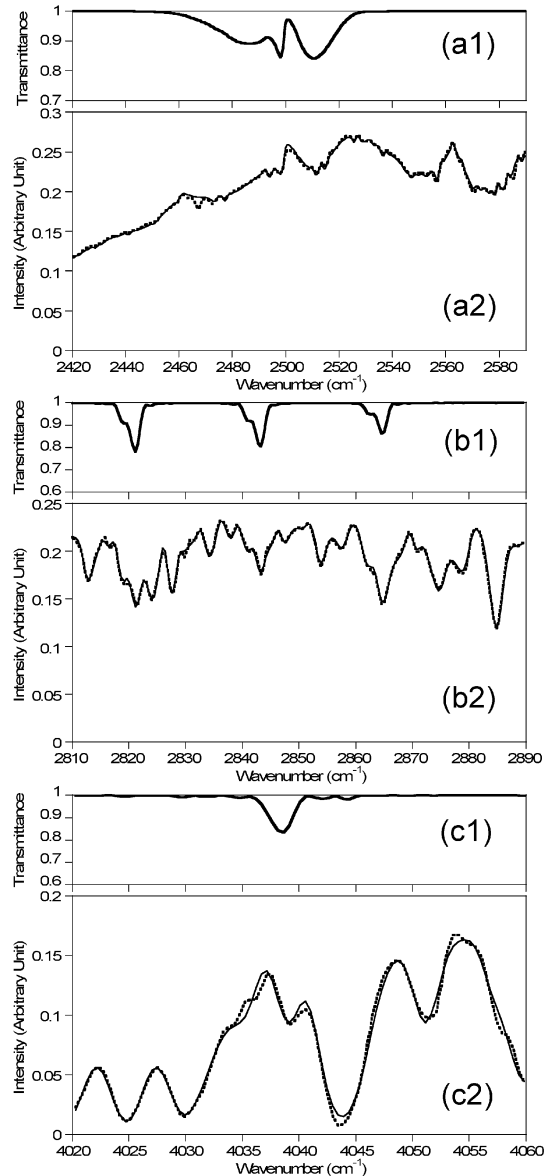


Fig. 4. Example spectra in the wavenumber ranges for (a) SO_2 , (b) HCl and (c) HF spectral analyses. Wavenumber ranges in a2, b2 and c2 correspond to those of the three bars shown in Fig. 3, and dotted and solid thin lines are observed spectrum and the model spectrum obtained by non-linear least-squares regression method, respectively. Spectra shown in a1, b1 and c1 are transmittance of SO_2 , HCl and HF , respectively.

0.13 ± 0.01 と 0.11 ± 0.01 になり、2000 年 11 月の観測結果と非常に近い値を示す。

Table 1 には、各観測日における SO₂ カラム量の範囲も合わせて示してある。SO₂ カラム量の範囲は、各観測日によって大きく異なることが分る。その範囲はガス放出規模に依存し、また、赤外光が噴煙の中をどのように透過してきたかに大きく左右される。例えば、2004 年 9

月 16 日の測定では、最大 SO₂ カラム量が 1,400 ppmm で、他の観測日の結果に比べ相対的に小さい値を示している。これは、観測の章で前述したように、噴煙の縁辺部の測定を行ったため、噴煙を透過してくる距離が短く、SO₂ カラム量が小さくなったと考えられる。一方、2004 年 10 月 1 日の観測では最大が 10,700 ppmm で、特異的に高い SO₂ カラム量を持つ。これは、観測した赤外光が、上空で水平に広がった噴煙を横切るように透過してきたため、噴煙内の光の経路が長くなり、その分だけ SO₂ カラム量が大きくなったためと考えられる。

FT-IR で観測したガス組成は、噴煙中での水蒸気の凝縮や再蒸発の影響を受けている可能性がある。噴煙中の水蒸気が凝縮したとき、あるガス成分が選択的に吸着や溶解すれば、噴煙中のガス組成が変わりうるからである。最近の FT-IR オープンパス測定と直接サンプリングを比較した研究で、F/Cl 比は両者で一致したが、Cl/S 比は FT-IR の方が高い値を示した (Aiuppa *et al.*, 2004)。ただし、このときの直接サンプリングの Cl/S 比は Cl と全イオウ量との比であり、HCl/(SO₂+H₂S) 比に対応する。一方、FT-IR では H₂S は検出できていないので、Cl/S 比は HCl/SO₂ 比に対応する。この研究の場合、両測定法間の Cl/S 比の違いは、HCl/(SO₂+H₂S) 比と HCl/SO₂ 比の違いに起因すると結論付けられている (Aiuppa *et al.*, 2004)。また、Burton *et al.* (2001) は、HCl が凝縮した水蒸気を選択的に溶解したことによる噴煙中の HCl/SO₂ 比の低下を報告している。彼らは、HCl と SO₂ の水への溶解度の違いでこの傾向を説明している。同様の考えに基づくと、HF/HCl 比は溶解により増大すると考えられるが、これに関する測定は今のところない。一方、イタリア・エトナ火山での FT-IR 観測では、噴出直

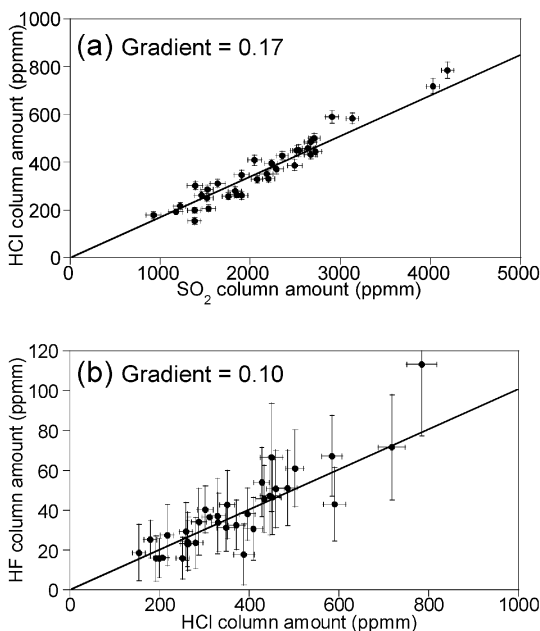


Fig. 5. Gas column amounts plots for March 10, 2005 observation. (a) HCl vs. SO₂, (b) HF vs. HCl. The best-fit regression lines are shown, and their gradients correspond to the gas concentration ratios in Table 1.

Table 1. Results of the 6 FT-IR measurements carried out before and after the 2004 eruptions.

Date	Location*	Number of Spectra	SO ₂ Column Amount Range (ppmm)	HCl/SO ₂ Molar ratio	HF/HCl Molar ratio
2000.11.16	A	13	400 - 2400	0.11 ± 0.01	0.11 ± 0.01
2001.03.16	B	13	1400 - 4600	0.15 ± 0.01	0.08 ± 0.01
2004.09.15	C	5	2700 - 4200	0.19 ± 0.01	0.19 ± 0.02
2004.09.16	D	8	700 - 1400	0.20 ± 0.02	0.03 ± 0.01
2004.10.01	B	8	3000 - 10700	0.17 ± 0.01	0.25 ± 0.02
2005.03.10	B	35	900 - 4200	0.17 ± 0.01	0.10 ± 0.01

* The letters in the location column correspond to the circled letters in Fig. 2.

後の噴煙と噴出してから風下に約 12 分間流下した噴煙の化学組成に顕著な差は見られていない (Burton *et al.*, 2004). この場合、噴煙の中でガス組成は変化していないようである。噴煙中で凝縮した液滴のガス組成に対する影響は、気象条件や噴煙の状況に大きく左右され、定量的に扱うのは現状では難しい。本研究の観測結果にも影響があると考えられるが、ここでは無視することにする。

5. 考 察

5-1 HCl/SO₂比の変化

Noguchi and Kamiya (1963) は、25% KOH 溶液を入れた容器を釜山火口のリムに 4 点静置し、これに溶け込んだ硫酸イオンと塩化物イオンとの量比から火山ガスの S/Cl 比を推定した。彼らの結果では、1957 年に S/Cl 比 (モル比) が 2~12 の範囲であったのが、噴火の 1 ヶ月前の 1958 年 9 月には 28 まで上昇し、噴火の後の 1960 年には 1957 年の比のレベルに戻っている。火山噴火活動に伴うガスの S と Cl との組成比の変動は、噴火前に S/Cl 比が上昇するだけでなく、逆に減少する (Cl/S 比が上昇する) 例も知られている (Hirabayashi *et al.*, 1982; 1986). 最近では、ニカラグア・マサヤ火山で、FT-IR を用いた観測により噴火の前兆的な変化が捉えられている (Duffell *et al.*, 2003). マサヤ火山では 2001 年 4 月 23 日に小規模な爆発的噴火を起こしているが、SO₂/HCl 比は 1998 年、1999 年、2000 年の観測では 1.6~1.8 と一定だった値が、2001 年の噴火数週間前からこの比が 4.7 まで上昇していることが確認されている。また、少なくとも噴火の数週間後まで高い比の値が続いていたようである (Duffell *et al.*, 2003). マサヤ火山で噴火の前に SO₂/HCl 比が増加した理由として、Duffell *et al.* (2003) は、噴火前に熱水系との相互作用が活性化されたことにより、より水へ溶解しやすい HCl が除去されたため SO₂/HCl 比が増加したと考えている。熱水系との相互作用では HCl だけでなく SO₂ も一部除去されると考えられるが、SO₂ 放出量も同時に減少していたことが確認されている (Duffell *et al.*, 2003).

今回われわれの観測結果では、残念ながら噴火直前のデータはないが、Table 1 から分るように噴火前の HCl/SO₂ 比に比べ、噴火後で若干の比の上昇が見られる。これは、Noguchi and Kamiya (1963) や Duffell *et al.* (2003) で見られた傾向とは逆センスである。浅間火山 2004 年噴火では、噴火後マグマヘッドが火口底に出現したこと (大木・他, 2004) が報告されているので、噴火後の火山ガス組成はマグマから直接脱ガスし、熱水や地下水系の影響をほとんど受けていないガスを FT-IR で観測した

と考えられる。マグマから直接脱ガスした火山ガスの化学組成は HCl/SO₂ 比が 0.17 から 0.20 の値をもっていると考えられ、この値は、野上・他 (2004) の火山灰付着水溶成分の Cl/S 比の 0.1~0.2 の上方の範囲と一致している。また、噴火の前後で HCl/SO₂ 比を比べると、噴火前の HCl/SO₂ 比は噴火後に比べ低い値を持っていたようであるが (先述のように 2001 年の最後の 3 つのデータを除いた場合で比較すると、この傾向がはっきりする)、その違いは大きくない。もしマグマから脱ガスした時点での比の値が噴火前と後で変わらないとすれば、少なくとも 2000 年秋から 2001 年春にかけては、マグマから脱ガスし釜山火口から噴出する過程で、熱水や地下水系の影響はほとんど受けていなかったと思われる。このことから、噴火前に、マグマの上端が地下水との相互作用をあまり受けにくい程度の浅所にいたか、熱水系や地下水系の影響を受けにくいガス上昇の経路がすでに確立していたことが示唆される。

5-2 HF/HCl 比の変化

Table 1 を見ると分るように、噴火前の HF/HCl 比は ~0.1 の値を示している。特に先述のように 2001 年 3 月 16 日の後半 3 つのデータを除いた場合、HF/HCl 比は 2000 年 11 月の値と一致する。噴火後、HF/HCl 比は 9 月 15 日に 0.19、10 月 1 日には 0.25 と噴火前の約 2 倍まで上昇しているが、2005 年の 3 月 1 日には 0.10 と噴火前の値に戻っている。9 月 16 日の観測では HF/HCl 比が 0.03 と前後の観測結果に比べ一桁近く減少している。9 月 16 日は先述のように噴煙の縁辺部を観測したため、SO₂ のカラム量も低い。解析で得られた HF のカラム量は最大 24 ppm で、ほとんどは 7 ppm 以下である。この時のスペクトルのフィッティングによる誤差は 10 ppm を越えていることを考えると、観測した HF のカラム量の多くは検出限界以下であったと考えられる。一方、仮に HF/HCl 比が前後の観測と同様に 0.2 程度であったとすると、HCl カラム量から推定される HF カラム量は 20~75 ppm の範囲になり、この場合は十分に HF を検出できたはずである。マグマからの脱ガスの場で HF/HCl が急激に小さくなったことを否定はできないが、噴煙から HF が選択的に除去されていたと考えたほうがリーズナブルである。野上・他 (2004) によれば、2004 年噴火の火山灰の付着水溶成分の F/Cl 比は 0.3~0.6 で、9 月 15 日や 10 月 1 日の FT-IR の観測結果より数倍高い値を持つ。吉田 (1975) は実験室で火山岩粉末と火山ガスの反応についてのモデル実験を行い、F がつねに Cl よりも岩石に固定される傾向があることを示している。9 月 16 日の噴煙は大量に火山灰を含んでいたもので、吉田 (1975) の実験が示すように火山灰が Cl よりも

Fを選択的に吸着するようであれば、噴煙中の HF/HCl ガス比は減少すると考えられる。一方、火山灰の HF/HCl 比は上昇することになる。噴煙中の大量の火山灰に HF が選択的に付着していたと考えれば、FT-IR 観測と火山灰付着水溶成分分析結果が調和的になる。

2004年9月から10月の HF/HCl 比は、0.2前後の高い値を示していたが、2005年3月には噴火前の値の0.1前後の値に戻っている。一方、HCl/SO₂比は2005年3月時点でも依然噴火前よりも高い値を保っている。Yoshida (1963) では、火山岩を加熱して、FとClの揮発性について調べているが、ClとFの揮発特性に温度に大きく依存し、特にFは800°C以下ではほとんど揮発しないことが示されている。実験室での結果と天然のマグマからの脱ガスでは大きく状況が異なると考えられるが、この傾向が成り立っているとすれば、噴火活動が活発であった2004年9月中旬から10月の初めにかけて、マグマからの脱ガス温度が噴火前に比べ高く、その後2005年3月には下がったと解釈することも可能である。ただし、マグマヘッドでの脱ガス温度の低下を裏付けるような、マグマの供給量の顕著な減少などは、SO₂放出量の変化(風早・他, 2005)からは見られない。HF/HCl 比は、先述した水蒸気の凝縮の影響のほかにも、マグマ中でバブルとマグマ本体が異なる速度で上昇するような非平衡脱ガスに強く依存する(Burton *et al.*, 2003)と示唆されている。観測された HF/HCl 比の変化の原因については、今回の6回の観測結果だけでは詳細な議論はきかない。観測回数を増やし、検討を重ねることが必要である。

6. ま と め

浅間山2004年噴火の前に2回と後に4回、FT-IRを用いて噴煙中の火山ガス化学組成の遠隔測定を行った。FT-IRの観測では上層の雲や噴煙で散乱してきた太陽光を赤外光源として使用し、SO₂、HClとHFの3つの火山ガス成分の測定に成功した。噴火後に観測されたHCl/SO₂比は0.17~0.20の範囲で、この値はマグマから脱ガスし、熱水系などの影響を受けていない火山ガスの値を反映しているものと思われる。また、噴火前のHCl/SO₂比は0.15以下で、噴火後の値と大きな違いがなく、噴火前の火山ガスに対する熱水系あるいは地下水系の影響はあまり大きくなかったと考えられる。また、HF/HCl比は噴火前には約0.1を示し、噴火活動が活発であった9月中旬から10月初めに掛けて、0.19以上の値であった。9月16日に観測されたHF/HCl比0.03という値は、噴煙中の濃い火山灰によりHFが選択的に噴煙から除去されていた可能性を示唆している。また、9月

に観測された高いHF/HCl比は2005年3月には噴火前と同じ値まで下がっていた。

謝 辞

浅間山におけるFT-IR観測の実施においては、東京大学地震研究所・浅間火山観測所の小山悦郎氏には大変お世話になりました。また、東京大学大学院理学系研究科の首藤知昭氏、影澤博明氏、松元慎一郎氏および内藤明子氏には観測補助をしていただきました。査読者である風早康平氏、1名の匿名査読者と編集担当の野上健治氏には有益なコメントをいただき、本論文は大いに改善されました。記してここに御礼申し上げます。本研究に要した費用の一部は文部科学省科学研究補助金(課題番号: 16800002, 「2004年浅間火山の噴火に関する総合的調査研究」)の補助を受けました。本研究では、東京大学地震研究所地震予知情報センターの計算機システムを利用しました。

引用文献

- Aiuppa, A., Burton, M., Mure, F. and Inguaggiato, S. (2004) Intercomparison of volcanic gas monitoring methodologies performed on Vulcano Island, Italy. *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L02610, doi: 10.1029/2003GL018651.
- Allard, P., Burton, M. and Mure, F. (2005) Spectroscopic evidence for a lava fountain driven by previously accumulated magmatic gas. *Nature*, **433**, 407–410.
- Burton, M. R., Oppenheimer, C., Horrocks, L.A. and Francis, P. (2000) Remote sensing of CO₂ and H₂O emission rates from Masaya volcano, Nicaragua. *Geology*, **28**, 915–918.
- Burton, M. R., Oppenheimer, C., Horrocks, L. A. and Francis, P. W. (2001) Diurnal changes in volcanic plume chemistry observed by lunar and solar occultation spectroscopy. *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 843–846.
- Burton, M. R., Allard, P., Mure, F. and Oppenheimer, C. (2003) FTIR remote sensing of fractional magma degassing at Mount Etna, Sicily. In *Volcanic degassing* (Oppenheimer, C., Pyle, D. M. and Barclay, J. eds), 281–293. Special Publications, 213, The Geological Society of London, London.
- Clough, S. A. and Iacono, M. J. (1995) Line-by-line calculations of atmospheric fluxes and cooling rates II: application to carbon dioxide, ozone, methane, nitrous oxide, and the halocarbons. *J. Geophys. Res.*, **100**, 16519–16535.
- Clough, S. A., Iacono, M. J. and Moncet, J.-L. (1992) Line-by-line calculation of atmospheric fluxes and cooling rates: application to water vapor. *J. Geophys. Res.*, **97**, 15761–15785.
- Duffell, H. J., Oppenheimer, C., Pyle, D. M., Galle, B., McGonigle, A. J. S. and Burton, M. R. (2003) Changes in gas composition prior to a minor explosive eruption at

- Masaya volcano, Nicaragua. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **126**, 327–339.
- Francis, P., Maciejewski, A., Oppenheimer, C., Chaffin, C. and Caltabiano, T. (1995) SO₂: HCl ratios in the plumes from Mt. Etna and Vulcano determined by Fourier transform spectroscopy, *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 1717–1720.
- Francis, P., Chaffin, C., Maciejewski, A. and Oppenheimer, C. (1996) Remote determination of SiF₄ in volcanic plumes: a new tool for volcano monitoring. *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 249–252.
- Francis, P., Burton, M. R. and Oppenheimer, C. (1998) Remote measurements of volcanic gas compositions by solar occultation spectroscopy. *Nature*, **396**, 567–570.
- Hirabayashi, J., Ohsaka, J. and Ozawa, T. (1982) Relationship between volcanic activity and chemical compositions of volcanic gases — A case study on the Sakurajima volcano. *Geochem. J.*, **16**, 11–21.
- Hirabayashi, J., Ohsaka, J. and Ozawa, T. (1986) Geochemical study on volcanic gases at Sakurajima volcano, Japan. *J. Geophys. Res.*, **91**, 12157–12176.
- 平林順一・及川光弘・野上健治・鬼澤真也・風早康平・森 俊哉 (2004) 浅間山からの SO₂ 放出量. 日本火山学会講演予稿集 2004 年度秋季大会, 195.
- Horrocks, L., Burton, M., Francis, P. and Oppenheimer, C. (1999) Stable gas plume composition measured by OP-FTIR spectroscopy at Masaya Volcano, Nicaragua, 1998–1999. *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 3497–3500.
- 風早康平・大和田道子・森 俊哉・首藤知昭・影澤博明・平林順一・鬼澤真也・森 健彦 (2005) ポータブル SO₂ 計を用いた浅間山からの SO₂ 放出量観測 (2). 日本火山学会講演予稿集 2005 年度秋季大会, P 55.
- 気象庁 (2003) 浅間山の火山活動—2000 年 9 月～2003 年 4 月. 火山噴火予知連絡会会報, **85**, 35–52.
- 気象庁 (2004) 浅間山 (平成 16 年 (2004 年) 年報). 火山活動解説資料 (平成 16 年の活動), 31 p.
- Love, S. P., Goff, F., Counce, D., Siebe, C. and Delgado, H. (1998) Passive infrared spectroscopy of the eruption plume at Popocatepetl volcano, Mexico. *Nature*, **396**, 563–567.
- Mori, T., Notsu, K., Tohjima, Y. and Wakita, H. (1993) Remote detection of HCl and SO₂ in volcanic gas from Unzen volcano, Japan. *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 1355–1358.
- Mori, T., Notsu, K., Tohjima, Y., Wakita, H., Nuccio, P. M. and Italiano, F. (1995) Remote detection of fumarolic gas chemistry at Vulcano, Italy. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **13**, 219–224.
- Mori, T. and Notsu, K. (1997) Remote CO, COS CO₂, SO₂, HCl detection and temperature estimation of volcanic gas. *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 2047–2050.
- 野上健治・鬼澤真也・平林順一・及川光弘 (2004) 浅間山 2004 年噴火の地球化学的観測結果. 日本火山学会講演予稿集 2004 年度秋季大会, 194.
- Noguchi, K. and Kamiya, H. (1963) Prediction of volcanic eruption by measuring the chemical composition and amounts of gases. *Bull. Volcanol.*, **26**, 367–378.
- Notsu, K., Mori, T., Igarashi, G., Tohjima, Y. and Wakita, H. (1993) Infrared spectral radiometer: a new tool for remote measurement of SO₂ of volcanic gas. *Geochem. J.*, **27**, 361–366.
- 大木章一・矢来博司・村上 亮・宮脇正典 (2004) 航空機 SAR で捉えた浅間火口底のマグマ. 日本火山学会講演予稿集 2004 年度秋季大会, 183.
- 小野 暁・神宮司元治・藤光康宏・江原幸雄 (1997) FT-IR による九重硫黄山における CO ガスの遠隔観測. *火山*, **42**, 47–51.
- 小野 暁・小屋政裕・藤光康宏・江原幸雄 (1999) 阿蘇火山におけるフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) による火山噴気の遠隔観測. *火山*, **44**, 123–130.
- Oppenheimer, C., Francis, P., Burton, M., Machiejewski, A. J. H. and Boardman, L. (1998) Remote measurement of volcanic gases by Fourier transform infrared spectroscopy. *Appl. Phys. B*, **67**, 505–515.
- Rothman, L. S. *et al.* (1998) The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 edition. *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*, **60**, 665–710.
- Rothman, L. S. *et al.* (2003) The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001. *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*, **82**, 5–44.
- Yoshida, M. (1963) The volatilization of Chlorine and Fluorine compounds from igneous rocks on heating. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 773–782.
- 吉田 稔 (1975) 火山ガスと火山岩の反応によるフッ素、塩素の分別に関するモデル実験. 日本化学会誌, 1975, 449–454.

(編集担当 野上健治)