

草津白根山火口湖“湯釜”における全硫黄化学種濃度の定量と  
ポリチオン酸イオン溶存量の推定木川田喜一\*・福原英城\*・野村佐和子\*・城川論子\*・  
井上綾\*・大井隆夫\*・小坂丈予\*\*

(2005年4月12日受付, 2006年3月18日受理)

Determination of Concentration of Total Sulfur Species and Estimation of Concentration  
of Poly-thionate Ions in Yugama, a Crater Lake of Kusatsu-Shirane VolcanoYoshikazu KIKAWADA\*, Hideki FUKUHARA\*, Sawako NOMURA\*, Noriko KIKAWA\*,  
Aya INOUE\*, Takao OI\* and Joyo OSSAKA\*\*

We compared two analytical values for sulfur species in water samples of Yugama, a crater lake of the Kusatsu-Shirane volcano, collected between 1966 and 1995. One analytical method was ion chromatograph, by which concentrations of the sulfate ion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) were determined. The other was gravimetric analysis preceded by oxidation of the samples, by which total concentrations of sulfur species ( $T\text{-SO}_4^{2-}$ ) were determined. The concentration differences between the two were in good accordance with the total concentration of poly-thionates reported by Takano and Watanuki (1990) through the whole period studied. This suggested that the concentration difference between  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $T\text{-SO}_4^{2-}$  can be used to estimate the concentrations of dissolved poly-thionates. In this way we can grasp very easily the secular change of the total concentration of poly-thionates without any special analytical conditions and/or instruments.

**Key words:** Kusatsu-Shirane volcano, crater lake, poly-thionates, sulfur species

## 1. はじめに

上智大学では東京工業大学と合同で1965年に群馬県北西部に位置する草津白根火山地域の地球化学的現地調査を開始した。山頂火口湖の調査は1966年より開始され、少なくとも年1回の採水調査が今日まで継続されている。この間、草津白根山では山頂火口湖の水釜(1976年)と湯釜(1982年から1983年)において水蒸気爆発が発生した。小坂・他(1997)は、1966年以來の湯釜の溶存成分濃度の経年変化と火山活動との関係を議論し、塩化物イオンと硫酸イオン濃度の変動が火山活動の盛衰に連動していることを指摘している。一方、Takano(1987)は湯釜湖水中の硫酸イオン以外の溶存硫黄化学種として

and Watanuki (1990)においてその経年変化を詳細に検討し、ポリチオン酸イオン濃度のモニタリングが火山噴火予知に役立てられることを指摘している。ポリチオン酸イオン溶存量の増減は、湖底の噴気孔からの $\text{SO}_2$ および $\text{H}_2\text{S}$ ガス供給量ならびに $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比の増減に連動しており、火山活動の活発化に伴う $\text{SO}_2$ ガス量の相対的増加がポリチオン酸イオンの分解を促進させると考えられている(Takano and Watanuki, 1990)。現在、ポリチオン酸イオンの存在は湯釜以外の火口湖においても確認されており、火口湖での火山活動に関する重要な情報のひとつとして認識されつつある(例えば、Pasternack and Varekamp, 1997)。

湯釜の湖水中に硫酸イオン以外の硫黄化学種が相当量

\* 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町7-1  
上智大学理工学部化学科  
Department of Chemistry, Faculty of Science and  
Technology, Sophia University, 7-1 Kioicho, Chiyoda,  
Tokyo 102-8554, Japan.

\*\* 東京工業大学名誉教授

〒152-0012 東京都目黒区洗足2-5-7  
Professor emeritus of Tokyo Institute of Technology,  
2-5-7 Senzoku, Meguro, Tokyo 152-0012, Japan.

Corresponding author: Yoshikazu Kikawada  
e-mail: y-kikawa@sophia.ac.jp

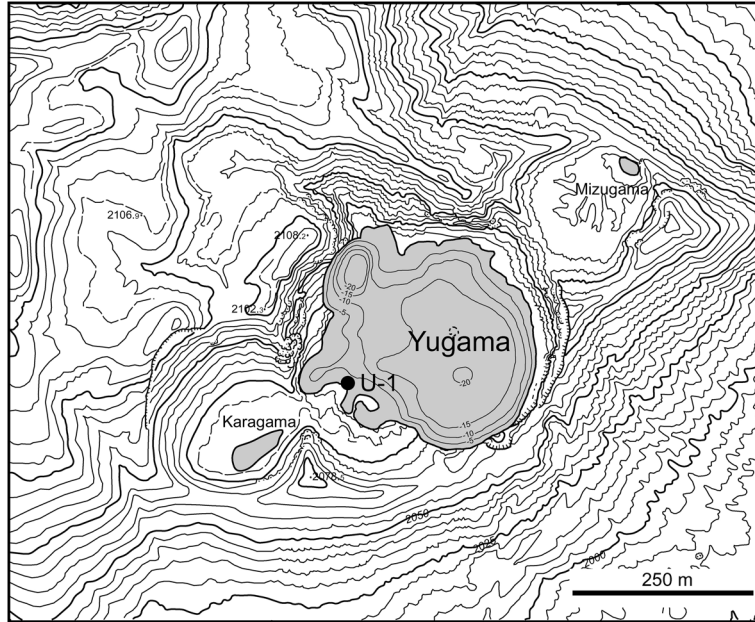


Fig. 1. A map around the Yugama crater lake and the sampling location (●) of water samples.

溶存していることは以前より知られており、南・他 (1952) では酸化処理した湖水試料中の硫酸イオン濃度を“全硫酸”濃度として求めている。したがって我々も 1966 年の調査開始当初より試料水を過酸化水素水や王水と臭素水によって酸化し“全硫酸”濃度を求めている。しかしながら、小坂・他 (1997) においてイオンクロマトグラフにより得た“硫酸イオン”濃度とこれまでに求められている“全硫酸”濃度には明らかな差異が認められ、これはポリチオン酸イオンに起因していると推定された (Kikawada *et al.*, 2004)。ポリチオン酸イオンの定量は地球化学的試料の一般的な化学成分とは異なり、HPLC 等を用いた専用の分析システムと高度な技術と経験が必要である。これに対し“全硫酸”濃度と“硫酸イオン”濃度は湿式化学分析法の定法と汎用的なイオンクロマトグラフによって求められる。したがって“全硫酸”濃度と“硫酸イオン”濃度からポリチオン酸イオン溶存量を推定することができれば、ポリチオン酸イオン濃度を得る方法としてきわめて有用な方法である。そこで本報では、“全硫酸”と“硫酸イオン”の濃度差からポリチオン酸イオン濃度を推定することの可能性について検討した。

## 2. 湯釜湖水試料

本研究に用いた湖水試料は 2, 3 の例外を除き湯釜南西部の観測地点である U-1 において採取され (Fig. 1)、一連の分析に供された後、上智大学理工学部化学科に暗

所保存されていたものである。

## 3. 全硫酸濃度と硫酸イオン濃度の定量

全ての保存湖水採水試料は、採水年度に酸化処理を施した後、湿式化学分析法の定法に従い硫酸バリウムによる重量法によって硫酸イオン濃度が求められている。酸化処理により湖水中の溶存硫黄化学種は全て硫酸イオンに酸化されると考えられているため、本法で得られる硫酸イオン濃度は試料中に溶存する硫黄化学種が全て硫酸イオンであったと仮定した場合の硫酸イオン濃度である。これをここでは“全硫酸濃度 ( $T-SO_4^{2-}$ )”と呼ぶこととする。酸化剤としては調査開始当初の過酸化水素水を用いた 2, 3 の例外を除き王水と臭素水の組み合わせが用いられている。

今回新たに保存試料水のいくつかを選び、採水当時の分析と同様に、試料水に対して酸化処理を行った後に重量法により全硫酸濃度の再定量を試みた。酸化剤には、王水と臭素水の組み合わせを用いた。

上記に加え、一部試料について酸化処理を行わずにそのまま ICP 発光分析 (ICP-AES) により硫黄濃度を求め、重量法による“全硫酸濃度”の定量値と比較した。ICP-AES は元素分析として硫黄濃度を求めるため、その定量値は湖水中の全硫黄化学種溶存量を反映するはずである。

全硫酸濃度を求める試料水の処理、定量手順を Fig. 2

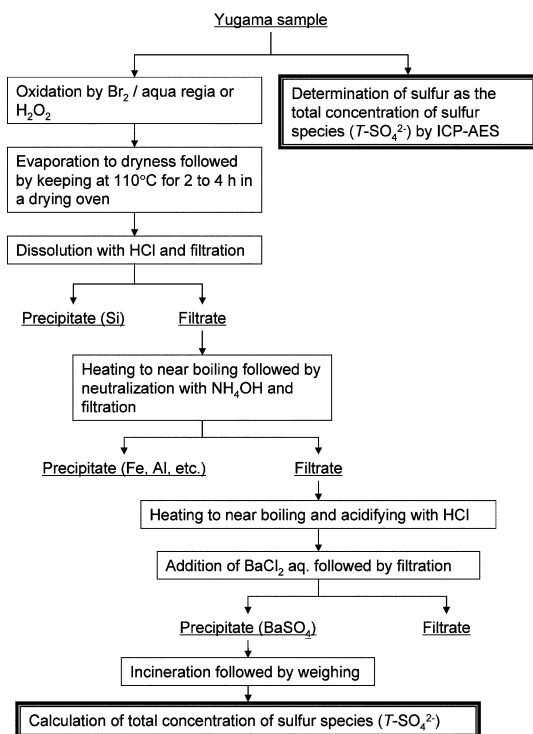


Fig. 2. The experimental procedure for determination of total concentration of sulfur species ( $T-SO_4^{2-}$ ).

にフローチャートで示した. 本分析操作では原則として分析に先立つ試料水のろ過は行っていない.

一方, 小坂・他 (1997) では, 採水後保存されていた 1966 年以降の湯釜湖水試料について 1993 年ならびに 1995 年にイオンクロマトグラフにより硫酸イオン濃度の定量を行っている. この定量操作では試料水の希釈のみが行われ, それ以外の前処理は一切加えられていない. 今回新たに, 試料水の長期保存に伴う硫酸イオン濃度の変化を確認するため, 一部試料について同一操作による再分析を行った.

#### 4. 全硫酸-硫酸イオン濃度差とポリチオン酸イオン溶存量との比較

上述のようにして求められた 1966 年来の“全硫酸濃度” ( $T-SO_4^{2-}$ ) ならびに“硫酸イオン濃度” ( $SO_4^{2-}$ ) を Table 1 および Fig. 3 に示す. 1982 年以前の湖水試料においては, 酸化処理後に重量法によって得られた“全硫酸濃度”とイオンクロマトグラフによる直接定量によって得られた“硫酸イオン濃度”との間には明らかに差が認められ, 硫酸イオンではない硫黄化学種と考えられる成分が湖水中に存在していたことを示している. 1966 年当時ではこの濃度差は  $6,000 \text{ mg dm}^{-3}$  を越えており, 湖水中に溶存している硫黄の約半分が硫酸イオン以外の化学形態で存

Table 1. The analytical values of the concentration of sulfate ion ( $SO_4^{2-}$ ) and the total concentration of sulfur species ( $T-SO_4^{2-}$ ) in  $\text{mg dm}^{-3}$ .

Sampling date	$SO_4^{2-a)}$	$T-SO_4^{2-b)}$	Sampling date	$SO_4^{2-a)}$	$T-SO_4^{2-b)}$	
1966	4-Jul	5460	1981	27-Jul	2050	5625
1967	11-Jul	4470	1982	30-Dec	3120	4952
1968	4-Aug	4920	1983	31-Jul	3350	4344
1969	28-Jul	4090	1984	3-Aug	4040	3566
1970	22-Jul	3510	1985	26-Jul	3390	3207
1971	29-Jul	3510	1986	29-Jul	3170	3268
1972	28-Jul	2840	1987	25-Jul	2860	***2957
1973	23-Jul	2570	1988	27-Jul	2390	2550
1974	29-Jul	2560	1989	3-Aug	1900	2000
1975	25-Jul	2070	1990	6-Aug	1660	1740
1976	2-Aug	2510	1991	29-Jul	1800	**1845
1977	29-Jul	2520	1992	29-Jul	*2170	**2314
1978	27-Jul	2250	1993	28-Jul	*2210	****3000
1979	31-Jul	2410	1994	27-Jul	***2600	****3360
1980	29-Jul	2230	1995	28-Jul	****1790	****2410

Sampling location: U-1 (see Figure 1)

<sup>a)</sup> The data cited from Ossaka et al. (1997) except those in 1992 - 1995. The data were obtained by ion chromatograph.

<sup>b)</sup> The analytical data by gravimetric analysis preceded by oxidation of the sample waters analyzed in the sampling year except those in 1989 - 1995 and 1987. (Unpublished data)

\* The revised data of Ossaka et al. (1997).

\*\* Analyzed in 2003.

\*\*\* Analyzed in 2004.

\*\*\*\* Analyzed in 1995.

在している可能性を示している。その後、両定量値の差は小さくなり、1984年以降ではその濃度差がほとんど認められなくなることから、湖水中の硫黄化学種はそのほとんどが硫酸イオンとなったものと考えられる。

Takano and Watanuki (1990) による硫酸イオン濃度ならびに四、五、六チオン酸イオン濃度の報告値から全硫酸濃度を計算によって求め、Fig. 3 にプロットした。これらの経年変化は我々の硫酸イオン濃度ならびに全硫酸濃度の経年変化にはほぼ一致する。また我々の分析値と

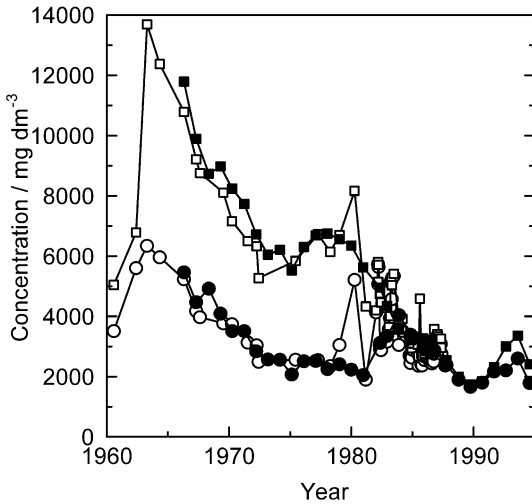


Fig. 3. Comparison of the analytical values between this work (filled marks) and Takano and Watanuki (1990) (open marks). ●,  $\text{SO}_4^{2-}$  (this work; ion chromatograph); ■,  $T\text{-SO}_4^{2-}$  (this work; gravimetric analysis); ○,  $\text{SO}_4^{2-}$  (Takano and Watanuki, 1990); □,  $T\text{-SO}_4^{2-}$  (Takano and Watanuki, 1990; the sum of concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$  and  $\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$  as  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Takano and Watanuki (1990) の報告値とて採水日が同一のものを比較したところ (Table 2), 両者はきわめて良い一致を示した。1982年10月から1983年12月にかけて湯釜はおおよそ5回の水蒸気爆発を繰り返したが、Takano (1987) および Takano and Watanuki (1990) では1982年の活動開始前に急激にポリチオン酸イオン濃度 (存在割合) が減少していたことから、ポリチオン酸イオン濃度の変動を捉えることで湯釜の噴火予測が可能であると帰結している。これに対応する変動は我々が求めた“全硫酸”と“硫酸イオン”の濃度差からも十分に読みとれる。

### 5. 保存試料における全硫酸濃度と硫酸イオン濃度の経時変化

Table 1 の分析値において、全硫酸濃度は採水から時間を置かずに分析されたものであるのに対し、硫酸イオン濃度の場合、初期の採水試料では採水から分析までに30年近く経過している。ポリチオン酸イオンは酸性溶液中ではある程度安定に存在しうると言われるが、本質的には不安定な化学種であり、容易に単体硫黄、二酸化硫黄、硫酸イオンに分解する。すなわちポリチオン酸の分解により生じる硫酸イオンにより、保存湖水試料中の硫酸イオン濃度は高くなると考えられ、その反対に単体硫黄、二酸化硫黄の生成により溶存硫黄化学種全体の濃度は下がり、本法で求める全硫酸濃度は低下すると考えられる。したがって保存試料から採水当時のポリチオン酸イオン濃度を推定することには多くの異論があるものと予想される。そこで保存湖水試料について期間を置いて再分析を行った結果を Table 3 に示す。

Table 3 からは、硫酸イオン濃度の定量値は1993年、1995年の分析結果に比較して、約10年後の2004年に行った分析結果の方が明らかに高い値を示しており、やはり保存期間中にポリチオン酸の一部が硫酸に分解した

Table 2. Comparison of the concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $T\text{-SO}_4^{2-}$  in  $\text{mg dm}^{-3}$  between our analytical values and the values cited from Takano and Watanuki (1990) of the sample waters collected on the same date.

Sampling date	This work		Takano and Watanuki (1990)			
	$\text{SO}_4^{2-\text{a}}$	$T\text{-SO}_4^{2-\text{b}}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$	$T\text{-SO}_4^{2-\text{c}}$
1966 4-Jul	5460	11790	5230	1240	1830	10784
1967 11-Jul	4470	9890	4180	1110	1670	9212
1979 31-Jul	2410	6559	3050	620	1380	6698
1982 30-Dec	3120	4952	2910	570	470	4767
1983 31-Jul	3350	4344	3160	170	440	4276

<sup>a)</sup> The data cited from Ossaaka et al. (1997). The data were obtained by ion chromatograph.

<sup>b)</sup> The analytical data by gravimetric analysis preceded by oxidation of the sample waters.

<sup>c)</sup> The sum of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$  as  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Table 3. Comparison of the concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $T\text{-SO}_4^{2-}$  in Yugama water between the analysis in 2004 and the former analysis.

Sampling date	$\text{SO}_4^{2-} / \text{mg dm}^{-3}$			$T\text{-SO}_4^{2-} / \text{mg dm}^{-3}$		
	2004 <sup>a)</sup>	former <sup>b)</sup>	Difference <sup>c)</sup> / %	2004 <sup>d)</sup>	former <sup>e)</sup>	Difference <sup>f)</sup> / %
1967 11-Jul	5330	4470	+19.2	9368	9890	-5.3
1969 28-Jul	6110	4090	+49.4	8273	8980	-7.9
1973 23-Jul	3420	2570	+33.1	5849	6047	-3.3
1980 29-Jul	3960	2230	+77.6	6036	6348	-4.9
1993 28-Jul	2620	2210	+18.6	3066	3000	+2.2
1994 27-Jul	2920	2600	+12.3	3272	3360	-2.6
1995 28-Jul	2010	1790	+12.3	2398	2410	-0.5

a), d) Analyzed in 2004.

b) Analyzed in 1993 (the samples between 1967 and 1993) or in 1995.

c)  $(a - b) / a \times 100$ 

e) Analyzed in the sampling year.

f)  $(d - e) / d \times 100$ Table 4. Comparison of the determined values of  $T\text{-SO}_4^{2-}$  in Yugama water samples between the gravimetric analysis and ICP-AES.

Sampling date	Label	Gravimetric analysis						ICP-AES *				
		Concentration / $\text{mg dm}^{-3}$						Concentration / $\text{mg dm}^{-3}$				
		1 st	2 nd	3 rd	4 th	Average	CV / %	1 st	2 nd	3 rd	Average	CV / %
2004 1-Aug	A	1468	1493	1556	1567	1521	3.2	1515	1366	1754	1545	12.7
2004 1-Aug	B	1576	1556	1562	-	1565	0.7	1560	1639	1826	1675	8.2
2004 1-Aug	C	1550	1601	1616	-	1589	2.2	1566	1421	1751	1579	10.5
2004 1-Aug	D	1641	1650	1607	1602	1625	1.5	1493	1463	1677	1544	7.5
2004 1-Aug	E	1509	1590	1563	-	1554	2.7	1473	1394	1619	1495	7.6

\* Analyzed by purging the inside of the detector with  $\text{N}_2$  gas.

ことが示唆される。一方、全硫酸濃度の場合には30余年前に採水された試料水であっても、採水当時と現在の再分析値との間にそれほど大きな差は認められなかった。

これはたとえポリチオン酸が分解することで単体硫黄が生成したとしても、コロイド状に浮遊する硫黄は試料水の酸化処理において全て硫酸へと酸化されるため、全硫酸濃度の分析値には影響を及ぼさないためと考えられる。また、ポリチオン酸の分解により生じる二酸化硫黄は液中に溶解して留まり、気体として失われる量は無視できる程度でしかないと考えられる。採水後数十年を経た後に行った再分析結果においても全硫酸濃度と硫酸イオン濃度との間に有意な差異が認められるということは、採水当時の湯釜湖水には今回推定された量を上回る量の間酸化状態の硫黄化合物、すなわちポリチオン酸イオンが溶存していたということになる。

なお以上の結果は、湯釜湖水に元々懸濁硫黄が存在した場合にポリチオン酸イオンの溶存量を過大評価してしまう可能性も示唆している。しかしながら、採水後に孔径0.025 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過した湖水と、ろ過を行わなかった湖水とで全硫酸濃度定量値に有意差が認められず、元々湖水に含まれる懸濁硫黄からの影響

は無視することができる。

## 6. ICP 発光分析による全硫黄濃度の分析

これまでの結果により全硫酸濃度の分析結果が、湯釜湖水の化学成分の変化において重要な指標のひとつであることは明らかである。しかしながら、酸化処理と重量法の組合せを用いる全硫酸濃度の分析手法は操作がやや煩雑であり、ある程度の分析技術も求められる。ここでの“全硫酸”濃度の定量は、湖水中に溶存する硫黄化合物全量を求めることと同義であるため、元素分析であるICP発光分析(ICP-AES)を用いて全硫黄濃度を精度良く定量できれば酸化処理操作が不要となり、その分析手順が大幅に簡略化することが可能である。そこでセイコー電子工業(株)のSPS7700型ICP発光分光分析計にて波長181.966 nmの分析線を用いて湯釜湖水の全硫黄濃度の定量を試みた。この際、真空紫外域の波長では空気中の酸素による発光の吸収が生じるため、装置の分光器および光路を窒素ガスで置換した。

Table 4には酸化処理後の重量法とICP-AESによる硫黄濃度分析結果から求めた“全硫酸”濃度を示した。2つの方法による分析値の算術平均はほぼ等しいものの、

ICP-AES では安定した分析結果は得られなかった。これは硫黄のスペクトル線波長が紫外領域で、感度が低いことに起因していると考えられる。この問題は装置仕様により改善される可能性はあるが、現状では ICP-AES による硫黄の直接定量は信頼性が低いと言わざるを得ないであろう。

## 7. ま と め

試料水を酸化処理して求める“全硫酸”濃度と、試料水を直接イオンクロマトグラフに導入して求められる“硫酸イオン”濃度との差を求めることによって、湯釜湖水中のポリチオン酸イオン溶存量の推定が可能であることが示された。この際、硫酸イオン濃度は採水後速やかに定量することが求められるが、全硫酸濃度に関しては採水後ある程度の時間が経過してからでも十分信頼に値する分析値を得ることが可能である。可搬型のイオンクロマトグラフが開発されている今日においては、採水直後に現地において硫酸イオン濃度の定量を実施することも可能であり、このように硫酸イオン濃度のみを求めておけば、全硫酸濃度に関しては後日の分析でも対応できる。ポリチオン酸イオンを直接定量することが最も望ましいことは当然ではあるものの、本法は地球化学分野におけるごく一般的な分析装置と技術によって達せられ、ルーチン分析も容易であることから、ポリチオン酸イオン溶存量を推定する簡便法としてきわめて有用である。

## 謝 辞

本研究を行うにあたって、上智大学に保管される 1966

年からの貴重な採水試料と分析データを利用させていただきました。草津白根火山地域の地球化学的研究を立ち上げられ、以後、現地調査の継続維持に努められてきました上智大学ならびに東京工業大学の関係各位に感謝いたします。また、野上健治編集委員ならびに 2 名の匿名査読者からの貴重かつ建設的なご指摘は、本稿を改善するうえで大変有益なものでした。ここに記して感謝の意を表します。

## 引用文献

- Kikawada, Y., Fukuhara, H., Kikawa, N., Oi, T. and Otsaka, J. (2004) Concentrations of dissolved sulfate ion and total sulfur in Yugama, a crater lake of the Kusatsu-Shirane volcano, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, Supplement 1, A257.
- 南 英一・山根 登・島 誠・西条八束 (1952) 草津白根山の火山湖「湯釜」に就いて。陸水雑, **16**, 1-5.
- 小坂丈予・小坂知子・平林順一・大井隆夫・大場 武・野上健治・木川田喜一・山野真由美・油井瑞明・福原英城 (1997) 群馬県草津白根山火山湖「湯釜」の水質変化と火山活動。地球化学, **31**, 119-128.
- Pasternack, G.B. and Varekamp, J.C. (1997) Volcanic lake systematics I. Physical constraints. *Bull. Volcanol.*, **58**, 528-538.
- Takano, B. (1987) Correlation of volcanic activity with sulfur oxyanion speciation in a crater lake. *Science*, **235**, 1633-1635.
- Takano, B. and Watanuki, K. (1990) Monitoring of volcanic eruptions at Yugama crater lake by aqueous sulfur oxyanions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **40**, 71-87.

(編集担当 野上健治)