

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740399

研究課題名(和文) ナノモル水素安定同位体定量法を応用した遠隔火山噴気温度測定手法の開発

研究課題名(英文) Remote temperature sensing on the fumarolic area using hydrogen isotopic compositions of molecular hydrogen in volcanic plume

研究代表者

小松 大祐 (Komatsu, Daisuke)

名古屋大学・環境学研究科・研究員

研究者番号：70422011

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：活動的火山の一つである阿蘇火山中岳第1火口において、火山ブルーム試料の採取を2013年11月までに7回行った。連続フロー型質量分析システムを用いてH<sub>2</sub>濃度および水素安定同位体組成を分析し、噴気ガス中のH<sub>2</sub>の水素同位体比と噴気温度を推定した。島弧火山のマグマ水の値を噴気ガス中のH<sub>2</sub>Oの水素同位体組成として用い、同位体平衡から求めた噴気温度は838～929度と推定できた。

研究成果の概要(英文)：Molecular hydrogen (H<sub>2</sub>) in a high-temperature volcanic fumarole reach to the hydrogen isotope exchange equilibrium with co-existing fumarolic H<sub>2</sub>O under the outlet temperature of the fumarole. In this study, we applied hydrogen isotope exchange equilibrium of fumarolic H<sub>2</sub> as a tracer for the remote temperature sensing on the fumarolic area in the 1st crater of Mt. Naka-dake, Aso volcano, Japan, where direct measurement on fumaroles was not practical, by deducing the hydrogen isotopic composition of fumarolic H<sub>2</sub> remotely from those in volcanic plume. We estimated that the δD value of fumarolic H<sub>2</sub> to be -172 ± 16 per mil vs. VSMOW and the apparent equilibrium temperature (AETD) to be 868 ± 97 degreeC using volcanic plume samples.

研究分野：同位体地球化学

科研費の分科・細目：地球宇宙化学

キーワード：同位体交換平衡 水素同位体 温度推定 安定同位体 火山ガス 阿蘇山 大気中水素 エトナ山

## 1. 研究開始当初の背景

地下で起こるマグマ上昇やガス圧力の増減などを反映した噴気温度やガス組成の変化を観測することは、火山活動のメカニズムを把握するために重要である。

噴気温度の測定には直接温度計を用いて計測できる場合はよいが、噴気孔にアクセスできない火山が多く、温度を測定できない場合も多い。直接測定できない場合には赤外放射温度計による遠隔測定が行われる。安全な遠隔において迅速な観測が可能であるが、以下のような問題もある。遠隔からの測定では噴気が大気との混合によって冷やされ、真の噴気温度よりも低い温度を示す。測定対象と計測器との間にある大気環境に左右されるため補正が必要である。噴気孔が視認できない場合は測定できない。

全く異なる発想として、火山ガスの噴気温度推定に同位体平衡を温度計として利用した例がある(Mizutani 1983)。共通の安定同位体を含む二つの異なる分子(例えば水素と水、一酸化炭素と二酸化炭素)について、両分子を含んだ化学反応が完全な平衡に達している場合、それぞれの同位体比を計測するだけでその温度を算出することができる。一方、平衡到達時間は低温で指数関数的に長くなるため、平衡に達していた反応場からある温度以下に急冷されると、急冷直前の同位体比を保持したまま実質的に同位体交換が停止するという性質も併せ持つ。この性質を利用すれば現在は異なる温度状態にあってもその同位体比から急冷直前の温度情報を得ることが可能となる。

## 2. 研究の目的

開発済みの水素安定同位体組成( $\delta D$ )定量法を改良し、火山ガス中の水素ガスについて同位体平衡温度を利用した噴気温度の遠隔測定法を提案する。具体的には以下の3点を目的としている。水素濃度 10ppm 以下の大気試料に対応した高感度 $\delta D$  定量法を開発する。

噴気孔で採取した火山ガス中の水素、水蒸気の $\delta D$  と噴気温度を実測し、水素 - 水蒸気間の同位体温度平衡が成り立つことを確認する。噴気の周辺大気に含まれる水素濃度と $\delta D$  を実測し、噴気孔における水素の $\delta D$  を推定する。の実測値と の推定値が一致することを確認し、噴気から離れて採取した大気試料の $\delta D$  分析から温度計では直接計測できない噴気温度の遠隔測定を行う。

## 3. 研究の方法

まず、水素濃度 10ppm 以下の低濃度大気試料に対応した高感度 $\delta D$  定量法を開発する。定量法を火山ガスに応用し、噴気孔にアクセス可能な火山(樽前山、九重硫黄、恵山、薩摩硫黄)を中心に噴気ガスの採取し、含まれ

る主要火山ガス成分の組成とともに水素と水蒸気の $\delta D$  を分析する。噴気の実測値から同位体平衡が成立している下限温度を求める。さらに噴気の周辺 5m-500 m 程度で採取した大気試料について、水素の濃度と $\delta D$  を実測し噴気の $\delta D$  を算出する。得た実測値と算出値を比較し、本申請の方法論について有効性を検証する。次に温度計では噴気温度を計測できない火山(阿蘇山中岳)を対象に、同位体平衡温度を利用し大気試料の $\delta D$  分析のみから噴気温度の遠隔測定を行う。

## 4. 研究成果

### (1) 高感度定量法の開発

大気中水素について水素安定同位体組成が定量可能な高感度定量法を確立し、火山ガス中の水素ガスについて、同位体平衡温度を利用した噴気温度の遠隔測定を行った。まず従来の同位体組成定量法を改良し、より高感度かつ高精度な分析法を開発した。具体的には、温度の異なる多段階の分離カラムによって対象となる水素ガスを大気中の主成分から完全分離することに成功し高感度化を実現した(雑誌論文)。さらに実験操作を自動化した分析システムを構築し、分析時間の短縮および高精度化を実現した。確立した定量法は水素濃度0.5ppmv程度の清浄大気試料について、微量量250mlを使って、分析精度4‰以下の高感度かつ高精度水素同位体組成定量を実現した。これは現状で世界最高感度の定量法である(雑誌論文)。

### (2) 噴気孔にアクセス可能な火山における方法論の実証

確立した定量法を応用し、噴気孔にアクセス可能な火山を中心に噴気ガス試料と火山ガスブルーム中の大気試料を採取し、含まれる水素の安定同位体組成について定量した。噴気における同位体比(実測値)と大気試料における濃度と水素同位体比の関係から求めた算出値を比較した結果、樽前山(630度)、恵山(107度)、九重硫黄山(203度)において噴気の実測値と算出値は一致し、同位体平衡温度を利用した噴気温度の遠隔測定が有効であることを実証した(雑誌論文)。

### (3) 噴気孔にアクセスできない火山への応用

噴気孔にアクセスできない火山、阿蘇山中岳において同様の方法論を応用し、噴気温度の推定を行った。火口周辺で火山ガスブルーム中の大気試料を採取し、噴気における同位体比を算出し、同位体平衡温度を利用した噴気温度の遠隔測定を行った結果、噴気温度を $868 \pm 97$ 度と推定できた。これは別手法の化学組成比から見積もった噴気温度と誤差の範囲内で一致した(雑誌論文)。

### (4) 噴気孔にアクセスできない火山における時間変化の観測

その後、阿蘇山中岳において、より正確な噴気温度を推定するとともにその時間変化を明らかにすることを試みた。プルーム試料の採取は2010年3月から2013年11月まで7回行った。いずれも噴気地帯まで直線で150-300m程度の火口壁の上から、各回14-26試料のプルーム試料を内容積300mLの真空ガラス容器に大気圧まで分取して持ち帰り、連続フロー型質量分析システムを用いてH<sub>2</sub>濃度および水素安定同位体組成を分析し、噴気ガス中のH<sub>2</sub>の水素同位体比と噴気温度を推定した(学会発表 )。2013年11月の2回の観測についてはH<sub>2</sub>と同様にプルーム試料のCO<sub>2</sub>の酸素同位体を分析し、同様の方法論によって異なる指標から噴気温度を推定した(学会発表 )。

分析の結果、噴気プルーム中のH<sub>2</sub>濃度は対流圏H<sub>2</sub>のバックグランド濃度に近い0.51 ppmvから最高9.75ppmvまで幅広く分布し、平均でも1.5ppmvと高いH<sub>2</sub>濃度を示した。噴気プルーム中のH<sub>2</sub>濃度と水素同位体比の関係はいずれも明瞭な二成分混合線を示し、噴気ガス中のH<sub>2</sub>の水素同位体比を10 permil 程度の小さなばらつきで推定することが出来た。ここから島弧火山のマグマ水の値(-24+-7 permil vs VSMOW)を噴気ガス中のH<sub>2</sub>Oの水素同位体組成として用い、同位体平衡から求めた噴気温度は838~929度と推定できた。また、噴気プルーム中CO<sub>2</sub>濃度はバックグランド濃度に対して最大20%の濃度異常を検出でき、同様の方法論によって噴気温度は600度以上と推定できた。安定同位体を指標に用いた噴気の遠隔温度推定により、同噴気は赤外放射温度計を用いた観測表面温度の長期変化や赤熱の有無とは無関係に、噴気ガスの平衡温度に近い高温状態を保ちつつ、100度程度の有意な時間変化があることが分かった(学会発表 )。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3件)

Tsunogai, U., K. Kamimura, S. Anzai, F. Nakagawa, and D.D. Komatsu, Hydrogen isotopes in volcanic plumes: Tracers for remote temperature sensing of fumaroles, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 査読有, 75, 2011, 4531-4546, doi:10.1016/j.gca.2011.05.023

Komatsu, D.D., U. Tsunogai, K. Kamimura, U. Konno, T. Ishimura, and F. Nakagawa, Stable hydrogen isotopic analysis of nanomolar molecular hydrogen by automatic multi-step gas chromatographic separation, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 査読有, 25, 2011, 3351-3359, doi:10.1002/rcm.5231

Tsunogai, U., D.D. Komatsu, and F. Nakagawa, Remote temperature sensing on volcanic fumaroles using HIReTS: Applications to Satsuma-Iwojima volcano, Japan., *火山*, 査読有, 58, 2013, 443-459

[学会発表](計 4件)

角皆 潤, 神村 奏恵, 安齊 沙耶, 中川 書子, 小松大祐, 火山ガスプルーム中の水素の水素同位体比を指標に用いた火山噴気の遠隔温度測定法開発, 2011年度日本地球化学会第58回年会, 2011/9/14, 北海道大学(札幌市)

Komatsu, D. D., U. Tsunogai, K. Kamimura, S. Anzai, and F. Nakagawa, Hydrogen Isotopes of H<sub>2</sub> in volcanic plumes: Tracers for Remote Temperature Sensing of fumaroles (HIReTS), 2011年度 質量分析学会同位体比部会研究会, 2011/11/23, プサン海雲台グランドホテル(韓国)

小松大祐, 角皆潤, 神村奏恵, 中川書子, 噴煙中に含まれる水素分子の水素安定同位体比を指標に用いた阿蘇中岳噴気の遠隔温度推定, 日本地球惑星科学連合2013, 2013/5/19, 幕張メッセ

小松大祐, 角皆潤, 中川書子, 噴煙中に含まれる微量気体成分の安定同位体を指標に用いた活動的火山における噴気の遠隔温度推定, 日本地球惑星科学連合2014, 2013/5/1, パシフィコ横浜

[図書](計 0件)

[産業財産権]

○出願状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]  
該当なし

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

小松 大祐 (KOMATSU, Daisuke)  
名古屋大学・環境学研究所・研究員  
研究者番号: 70422011

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者  
該当なし