

# 2000年有珠山噴火における火山灰の水溶性成分と降灰捕集容器内雨水の溶存成分

## Chemical composition of water-soluble components of volcanic ashes of the 2000 Usu eruption and dissolving constituents of rainwaters collected in ash sampling vessels

村山泰司・荻野 激

Yasuji Murayama and Tagiru Ogino

### Abstract

Chemical analysis was performed for water-soluble components of volcanic ashes and dissolved constituents of rainwater in ash sampling vessels during the first month of the 2000 Usu eruption. Water-soluble components of the ashes can be leached sufficiently with standing for a day after mixing with distilled water. Analytical results of ash leachates can be divided into three groups that are presumed to be associated with circumstances of the eruption. The first group, consists of samples collected in May 31, shows low  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  ratios and low concentrations. The second group, sampled on April 1 indicates the highest  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  ratio that seems to be influenced by constituents of hot spring water. The third group indicates relatively high concentration according to dissolution of volcanic gas into liquid phase in vents during the interval of eruptions. On the contrary, obvious variation in the  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  ratios that indicate essential changes in volcanic gas composition could not be observed on any sample analyzed.

Analytical results of rainwater samples with the ash are inferred influence of seawater on  $\text{Cl}^-$  concentrations. This influence can be eliminated in one-third of the rainwater samples to estimate the contribution of seawater based on relationship between  $\text{Br}^-$  and  $\text{Cl}^-$  concentration of seawater. The  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  ratios using correct  $\text{Cl}^-$  concentrations mentioned above agree with ratios of the ash samples. These results point out that analysis of rainwater samples with the ash provides auxiliary data for  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  ratios of the ash leachates.

キーワード：有珠山, 火山灰, 水溶性成分, 雨水, 塩化物イオン, 臭化物イオン,

Key words: Usu volcano, volcanic ash, water-soluble components, rainwater, chloride ion, bromide ion

## I はじめに

火山活動の推移を監視する手段の一つとして、火口や噴気地帯から放出される火山ガスを採取分析し、成分の増減や組成の変化から活動状況を解析することが行われている。しかし、噴火中の火山において火口に接近してガス試料を採取することは一般に極めて困難である。このため紫外部の吸収強度から噴煙中の $\text{SO}_2$ 濃度を求める光学的な手法や火口から放出される火山灰に付着する成分の測定など、間接的な火山ガス成分の観測を通じて活動状況を把握することが試みられている(小坂ら, 1998; 大場, 2000; 平林, 2001)。

火山灰に付着する成分では、火山ガス中の酸性成分である $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$ 及び $\text{HCl}$ に注目して、水溶性の成分である $\text{Cl}^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ 溶出量及び相対比について、噴火活動の推移と対比して検討されている。この目的で採取される火山灰は、環境からの $\text{Cl}^-$ や $\text{SO}_4^{2-}$ による汚染を受けていない状態で、噴火活動に応じて捕集されたものであることが理想的である。しかし降灰域や降灰量は噴火の規模や気象条件によって変動し、必ずしも事前に設置した捕集容器による採取が成功するとは限らない。また、噴火時の天候によっては降灰前後の降雨のため、灰混じりの雨水試料として回収される場合もある。従って、火山活動の推移に伴う降灰試料の水溶性成分変化を追跡するためには、降灰捕集容器内以外に

降灰した試料や、噴煙の影響を受けた可能性のある雨水、さらには灰混じりの雨水などについても測定対象としてとりあげ、試料数を確保する必要がある。同時にこのような試料に対しては、火山活動と関与していない他の起源による $\text{Cl}^-$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ が含まれている可能性を考慮しなければならない。

本報告では試料に対する海水起源の $\text{Cl}^-$ 寄与量について $\text{Br}^-$ 量から評価し、噴火初期の降灰試料水溶性成分の推移と灰混じり雨水試料等の $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比について検討したので報告する。

## II 試料及び分析操作

水溶性成分の定量を行った降灰試料は2000年3月31日から4月10日までに採取された12試料(内10試料は北海道立中央農業試験場試料)である。灰混じり雨水試料は、同年4月6日から5月4日までの14試料で、降灰試料採取のために設置した採取容器内に、降灰に前後した降雨が降灰とともに回収されたものである。積雪2試料は4月20日及び21日に、降灰の影響を受けていないと考えられる積雪下部から採取した。この他、降灰を含まない雨水1試料を溶存成分比較のため取り上げた。

水溶性成分の定量には、灰試料約2gを100mlトルビーカーに正確に計り取り、100mlの蒸留水を

加えマグネティックスターラにより攪拌し, 粗粒粒子が沈降した後0.2 $\mu$ mディスクフィルタでろ過したものを供試液とした. 灰混じり雨水試料及び融解した雪試料については0.2 $\mu$ mメンブレンフィルタで吸引ろ過またはディスクフィルタによりろ過処理し, 何れもポリエチレン製の容器に保存した.

成分分析は, 横河アナリティカルシステム製イオンアナライザ IC7000 (電導度検出器) により, あらかじめ作成した検量線から供試液中の陽・陰イオン濃度を定量した. 陰イオンの定量ではサブレッサを使用した. また, F<sup>-</sup> 定量のための特別な前処理は行わなかった.

### III 水溶性成分溶出条件の検討

#### III. 1 攪拌時間

4月10日採取の降灰試料410について, 攪拌時間を変えて陰イオンの溶出量を比較した. この結果(第1表), 一度攪拌した後一昼夜(約18時間)静置する場合には, 混合時の攪拌及び静置後ろ過前の攪拌時間を延長しても水溶性成分の溶出量増加は認められなかった. 表では静置後の攪拌時間の長い処理Bの濃度が低い, これは溶出処理の相違によるものではなく, 灰試料分取時における試料の不均一性に起因すると考えられる. ただし, Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>モル比に関して差は認められない. 従って混合後少なくとも一昼夜静置する場合には, 攪拌時間は5~10分程度で十分であり, 長時間の攪拌は必要ではないと判断した.

#### III. 2 静置時間

水溶性成分溶出操作における静置時間について, 溶出量への影響を検討した. 火山灰3試料(C, E及び331)について, 溶出操作の途中の一定時間毎に溶液を分取し陰イオン溶出量の変化を追跡した. 分取時のビーカー内容量はビーカーを含めた全質量と蒸留水を加える前の質量差から求め, 蒸留水混合時と分取前の攪拌時間はそれぞれ10分間とした. この結果, 陰イオンの溶出量は, 何れの試料も静置時間延長に応じて増加する傾向が認められた. また増加の程度とパターンは成分により相違が見られた(第2表).

Cl<sup>-</sup>の溶出量は混合後3時間以内及び約24時間では, 約72時間の溶出量のそれぞれ96~99%, 97~99%であり, 大部分が混合後3時間以内で溶出した. 混合後3時間以内から約72時間までの溶出量増加は少なく, 0.19~0.35 mmol/kgである. Cl<sup>-</sup>同様にBr<sup>-</sup>についても混合後3時間以内でほぼ定常値に達した. F<sup>-</sup>の溶出量は, 混合後3時間以内では70%前後であるが24時間以後はほぼ一定値を示した. このようにハロゲン化物イオンは, 一昼夜の静置によりほぼ定量的に溶出

第1表 攪拌時間による降灰試料溶出液の陰イオン濃度変化

Table 1 Effect of stirring time on anion concentration of the ash leachates.

	攪拌時間		溶出成分量, mmol/kg灰					
	混合時	静置後	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
処理A	10 min	5 min	0.44	3.60	0.0021	0.036	29.12	0.12
処理B	10 min	1 h	0.45	3.40	0.0016	0.024	25.23	0.13
処理C	2 h	2 h	0.53	3.38	0.0017	0.035	29.30	0.12

第2表 静置時間による降灰試料溶出液の陰イオン濃度変化

Table 2 Effect of standing time on anion concentration of the ash leachates.

試料名	経過時間(h)	溶出量 (mmol/kg)				
		F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
C	0.8	0.54	30.94	0.0148	60.75	0.39
	21.9	0.88	31.07	0.0143	64.61	1.27
	70.9	0.82	31.29	0.0150	67.49	2.18
	431.0	0.89	31.54	0.0150	75.39	3.49
E	1.7	0.41	32.84	0.0141	92.19	0.85
	23.6	0.67	32.98	0.0141	103.17	2.11
	72.1	0.61	33.11	0.0136	106.23	3.35
331	2.2	1.28	3.45	0.0062	5.56	0.04
	24.1	1.77	3.50	0.0067	5.81	0.12
	72.6	1.79	3.64	0.0065	6.57	0.59

されることが確認された.

一方, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>では静置時間を長くした場合でも溶出総量は一定値を示さなかった. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>では72時間までの溶出量に対する混合後3時間以内及び24時間の溶出量は, 84~90%及び88~97%であり, 24時間経過後も濃度が増加した. また, 2000年有珠山噴火で採取された降灰試料の水溶性成分では, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のほかS<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>が検出されている. このS<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>濃度については混合後3時間以内よりも24時間あるいは72時間経過後に新たに溶出した量が多い. このようなS<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>の静置時間経過による溶出量増加は, 溶出操作中に硫黄化合物の反応が穏やかに進行していたためであると考えられる. 従ってSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の溶出量が一定値にならず濃度の増加が見られることについても, 混合初期のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>溶解に続いて酸化等の反応により生成したSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の影響が現れた可能性が高い.

以上の結果から溶出操作における静置時間は, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>溶出量の増加割合が低下し硫黄化合物の穏やかな反応によるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>溶出量への影響が小さいと思われる24時間(一昼夜)とし, 攪拌時間は, 蒸留水との混合時に10分間, 静置後は5分間とした.

## IV 結果と考察

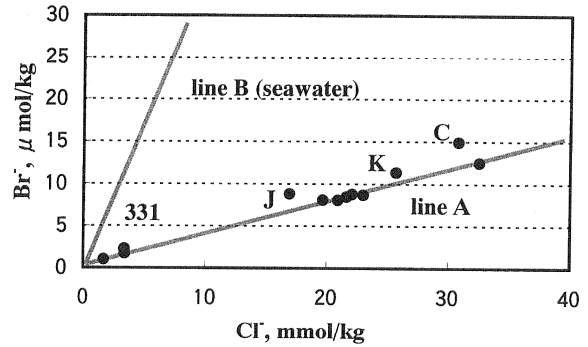
### IV. 1 火山灰水溶性成分

2000年3月31日から4月10日までの降灰試料12試料について前述の溶出操作を行い, pH, 陽イオン(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)及び陰イオン(F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>,

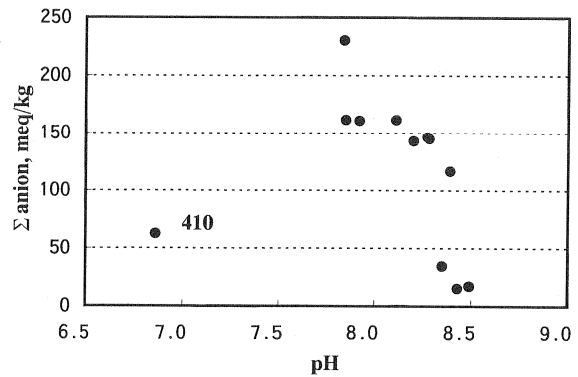
Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) を定量した(第3表).

火山灰に付着する水溶性成分は、噴出時に共存するHCl, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S等の酸性の火山ガスに由来する陰イオンと、火山灰を構成する鉱物からの陽イオンあるいは塩溶解による陽・陰イオンの供給が考えられる。この他に、試料採取時の条件により塩類が混入する可能性もある。本報告での試料採取地点は太平洋沿岸部から約20km以内の地域であり、特に海水由来の塩類の付加が水溶性成分中で注目しているCl<sup>-</sup>量に大きく影響することが予想された。

第1図に降灰試料のBr<sup>-</sup>とCl<sup>-</sup>溶出量の関係を示す。海水中のBr<sup>-</sup>はCl<sup>-</sup>濃度と相関し、Br<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比は海域による差はなく0.00347(重量濃度比)の一定値であるとされている(堀部, 1970)。一方、火山ガス中のBr<sup>-</sup>に関しては、Augustine火山での25~200ppm(Br/Cl=0.0015~0.0043)が(Symonds et al., 1990), 有珠山の火山ガス凝縮水について1985年のMartiniらの分析ではHBr=0.000044%, HCl=0.075%(Br/Cl重量比=0.0013)が報告されている。このようにBr<sup>-</sup>は火山あるいは噴気孔によりCl<sup>-</sup>との組成比を変えて火山ガス中に存在する。降灰試料のBr<sup>-</sup>とCl<sup>-</sup>溶出量のプロットは、海水のBr<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比を示す傾き0.0035(line B)の直線とは明らかに異なる分布を示し、傾き約0.009を最小値とする直線(line A)の直上に沿って並ぶ。試料毎の直線からの偏差は少なく、Br<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比はほぼ一定値を示している。採取日・採取地点が異なる降灰試料に対して、溶出液のBr<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比を一定にするように海水起源の塩類が混入していたとは考えにくい。また、有珠山噴気孔からの火山ガスと降灰試料のBr/Cl比とは大きな差がなく、降灰試料のBr<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比は妥当なレベルにあると考えられる。このため降灰試料から溶出したCl<sup>-</sup>とBr<sup>-</sup>は共に火山活動により一定の比(Br/Cl重量比0.0009)で供給されたもので、降灰試料への海水の影響は少ないと判断される。試料C, K, J及び331については、Br<sup>-</sup>がCl<sup>-</sup>溶出量に対してやや高く、海水起源のCl<sup>-</sup>による影響が考えられるが



第1図 降灰試料のBr<sup>-</sup>とCl<sup>-</sup>溶出量の関係  
Fig. 1 Relationship between Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup> contents leached from the ashes.



第2図 降灰試料溶出液のpHと陰イオン溶出総量  
Fig. 2 Plot of pHs and sum of anion concentrations of the leachates.

その程度は小さい。

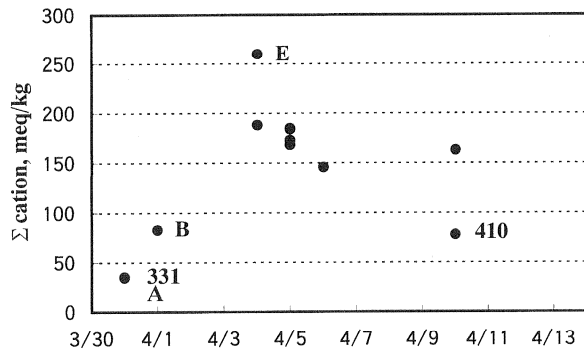
溶出液のpHは試料410を除いて全て7.8以上であり、このうち8試料がpH8以上である。また陰イオンの総和が多いほどpHが低くなる傾向が見られ、酸性ガス成分の総量に応じた中和反応が進んだことが伺える(第2図)。溶出液のpHが高いのは、新たに形成された火口からの噴出物であるために、構成鉱物が酸性のガスとの反応を経てもなおH<sup>+</sup>を消費あるいは交換することができたためと考えられる。試料410ではその他

第3表 2000年有珠山噴火降灰試料の水溶性成分化学組成

Table 3 Analytical results of water-soluble constituents of the volcanic ashes of the 2000 Usu eruption.

試料名	採取日	pH	(mmol/kg 灰)										備考
			Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
331	2000.03.31	8.43	13.9	3.24	0.000	0.769	8.26	0.54	3.35	0.0023	5.68	0.59	地質研究所試料
A	2000.03.31	8.49	12.9	1.28	0.013	0.805	9.43	0.55	1.70	0.0010	7.46	0.23	農業試験場試料, *壮瞥町東湖畔(11km)
B	2000.04.01	8.35	78.7	1.25	0.000	0.040	1.39	0.62	19.69	0.0081	7.16	2.75	農業試験場試料, *伊達市上長和(6.5km)
E	2000.04.04	7.84	123.7	4.19	0.300	1.612	64.29	0.32	32.53	0.0125	98.70	0.33	農業試験場試料, *高狩村川崎(12.5km)
F	2000.04.04	8.11	117.7	2.75	0.122	1.117	32.68	0.50	22.09	0.0088	69.37	0.32	農業試験場試料, *18:00 洞爺村成香(9.0km)
C	2000.04.05	7.85	122.6	2.86	0.119	1.002	28.53	0.61	30.84	0.0149	65.01	0.47	農業試験場試料, *高狩村川崎(12.5km)
D	2000.04.05	7.92	121.4	3.32	0.059	0.811	28.72	0.59	23.00	0.0087	68.59	0.34	農業試験場試料, *留寿都村南三線(13.8km)
G	2000.04.05	8.20	112.9	2.62	0.087	0.803	25.48	0.46	20.92	0.0081	60.79	0.34	農業試験場試料, *9:30 洞爺村成香(9.0km)
H	2000.04.05	8.27	117.4	2.82	0.000	0.742	25.48	0.50	21.63	0.0085	62.14	0.35	農業試験場試料, *10:30 洞爺村旭浦(7.5km)
J	2000.04.06	8.39	105.3	2.18	0.000	0.543	18.49	0.61	16.93	0.0088	49.57	0.34	農業試験場試料, *15:00 壮瞥町役場前(6km)
K	2000.04.10	8.28	85.4	3.08	0.036	1.271	35.82	0.79	25.71	0.0114	59.21	0.43	農業試験場試料, *洞爺村旭浦(8km)
410	2000.04.10	6.86	42.1	1.95	0.008	0.695	16.16	0.53	3.38	0.0017	29.30	0.12	地質研究所試料, *洞爺サンパレス西方

\* (採取時刻) 採取地、(火口からの距離)：農業試験場記載事項を転載



第3図 降灰試料の総溶出量推移

Fig. 3 Variation of total concentration of the ash leachates.

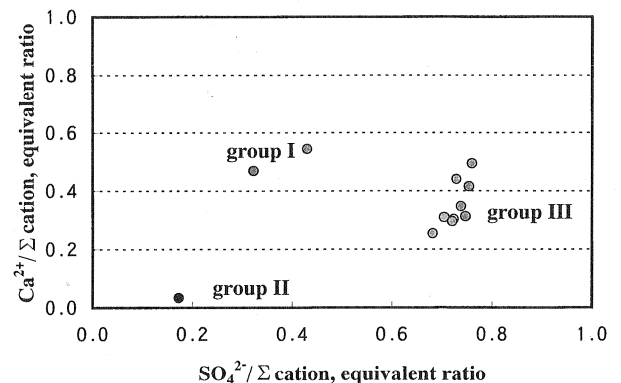
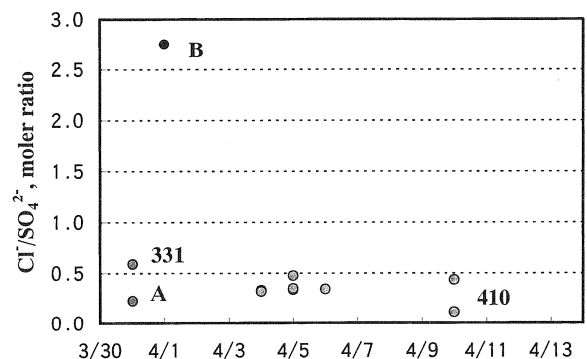
の降灰試料溶出液と大きく異なり, 溶出成分量が少なくpHが低い. この試料は湿潤状態で採取され, 降灰後の経過期間が不明であることから, 成分の一部が降雨により流出している可能性があることと, 硫黄化合物の酸化による硫酸生成によって中和反応が進んだことが考えられる. 試料410では,  $\text{Cl}^-$ に対する $\text{SO}_4^{2-}$ の溶出量が他の降灰試料と比較して明らかに大きくなっている.

降灰試料の溶出総量推移を陽イオンの当量総計で比較する(第3図). これらの試料は降灰に応じて採取されてはいないため, 特定の噴火活動と対応して考察することはできない. しかし, 噴火が始まった3月31日から4月4日までは降灰域が異なり, 採取地点との対比からほぼ同日の噴火により放出された火山灰であると判断される. ただし4月5日採取の4試料(C,D,F,G)については前日の噴火による降灰の可能性はある. 降灰試料の溶出総量は4月4日から10日までの期間では, 試料410を除いて陽イオン総量140 meq/kg以上である. この中で4月4日採取の試料Eが最も多く, その後4月6, 10日の試料ではやや減少している. 一方, 3月31日(試料A,331)及び4月1日試料(B)は4月4日以降の試料と比較して明らかに溶出成分量が少ない. 3月31日試料については2試料共に降雨後に採取されているため付着成分の一部が失われている可能性もある. これに対して4月1日試料は降雨による影響を受けていないことから, 付着成分の絶対量が少ないと言える. なお, 定量した成分の陽イオンの合計と陰イオンのそれを比較すると全ての降灰試料溶出液について陽イオンの合計が多い. この差は, 陰イオンの総和に炭酸化学種が含まれていないためであり, 溶出液のpHが8前後であることから, 主に $\text{HCO}_3^-$ 溶出量を示していると考えられる.

総溶出量の変動と同様に溶出成分の組成にも採取時期に応じた差異が認められる. 各試料の $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{SO}_4^{2-}$ 溶出量が溶出総量に占める割合の比較から(第4図), 降灰試料を3群に区分することができる. 群Iは噴火

が始まった3月31日の降灰試料で,  $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{SO}_4^{2-}$ の割合がほぼ等しく, 両イオンともそれぞれ陽・陰イオン総量の約50%を占める. 群IIは4月1日午後採取の降灰1試料のみであるが, 溶出成分の総量は3月31日試料より多く,  $\text{Ca}^{2+}$ の濃度比が極めて低い. 群IIIは4月4日以降の降灰試料で,  $\text{SO}_4^{2-}$ 組成比が高く,  $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{SO}_4^{2-}$ 共に組成比の変動は小さい. 以下3区分した群それぞれについて考察する.

群Iの火山灰を放出した3月31日の噴火は噴出物の組成から, 噴火の初期の形態は小規模なマグマ爆発であったとみなされている(井田, 2000). マグマ噴火では $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比の高いことが報告されているが(平林, 2001), 降灰試料の水溶性成分溶出量から,  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ モル比は0.23(試料A)及び0.59(試料331)であり, 4月4日以降の水蒸気爆発とされる噴火による降灰試料のそれと比較して大きな差は認められない(第5図).  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比が低い原因としては, 降雨により付着成分の一部が失われた可能性があることと, 硫黄化合物の酸化による硫酸量の増加が, 溶出

第4図 降灰試料溶出液の $\text{SO}_4^{2-}$ 組成比と $\text{Ca}^{2+}$ 組成比Fig. 4 Plot of  $\text{SO}_4^{2-}/\Sigma \text{cation}$  and  $\text{Ca}^{2+}/\Sigma \text{cation}$  of the ash leachates.第5図 降灰試料溶出液の $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比推移Fig. 5 Variation of  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  molar ratios of the ash leachates.

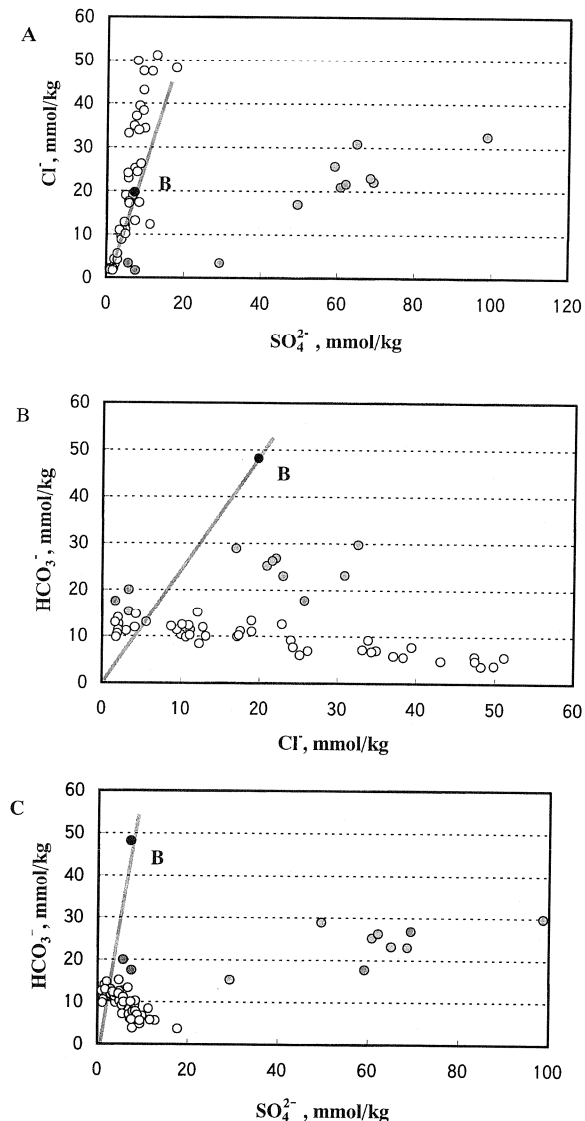
総量が少ないために溶出量比に大きく影響したことが考えられる。

群IIの試料Bは噴火開始の翌日4月1日の採取試料である。Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>モル比は2.75であり(第5図)、降灰12試料中で極端に高い。また群IIとして区分したように、Ca<sup>2+</sup>溶出量が他の降灰試料と比較して著しく低い点で特異である。陽イオンと陰イオンの総計の差から推定される試料BのHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>量は灰試料中もっとも多い48.2 mmol/kgであり、Ca<sup>2+</sup>の1.39 mmol/kgと比較して30倍以上に達する。これはHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が溶出操作時にCaCO<sub>3</sub>と酸性成分との反応により溶出したものではないことを示している。

第6図に降灰試料の溶出成分量について、Cl<sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>とCl<sup>-</sup>及びHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の各濃度の関係をグラフ上に示す。グラフ上には洞爺湖温泉の各源泉について、採取時期の異なる既存分析結果(北海道保健福祉部, 2001)を併せて表示している。洞爺湖温泉の泉質は2系統に区分され、西丸山・四十三山から金比羅山方向へと源泉位置が移るにつれて硫酸塩化物泉から炭酸水素塩泉へと変化する(山口ら, 1984)。このため、第6図B(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vs. Cl<sup>-</sup>)及び第6図C(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vs. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)のグラフ上で、温泉組成を示す点は、金比羅山寄りに位置する源泉の炭酸水素塩泉(左方)から四十三山に近い源泉の硫酸塩化物泉(右下方)の間に連続して配列する。また、Cl<sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度(第6図A)のグラフ上では洞爺湖温泉のCl<sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は原点を通る直線上に並び、Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>組成比がほぼ一定であることを示している。

試料BのCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>組成比は、その他の降灰試料とは異なり、Cl<sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度のグラフで示されるように、洞爺湖温泉の組成と類似する。さらにHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>とCl<sup>-</sup>濃度及びHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度のグラフから、試料Bの溶出液組成が炭酸水素塩泉の組成比に近いことがわかる。試料Bは金比羅山西斜面に新たな火口を形成した4月1日の噴火に対応する降灰試料と考えられ、溶出成分組成が金比羅山寄りの源泉に見られる炭酸水素塩泉と類似することと矛盾しない。このような溶出成分組成と温泉成分組成の類似から、4月1日の噴火ではなんらかの機構で温泉水が関与していた可能性もあり、従って試料Bの溶出液組成が他の降灰試料と相違するのは、必ずしも火山ガス組成の変化を示したのではなく、噴火の状況を反映した結果と考えることもできる。Ca<sup>2+</sup>の溶出量が極端に少ないのは、溶出液のHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>量が多いことに加え、pHが高いためにCa<sup>2+</sup>の溶液中濃度が制限されているためと思われる。

群IIIは4月4日から4月10日までに採取された降灰試料である。これらの試料からの溶出成分量は、試料410を除いて陽イオンの総計で146 meq/kg~260 meq/kgである。総溶出量に占める成分の割合は、陽イオンではNa<sup>+</sup>、陰イオンではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>がそれぞれ高い。

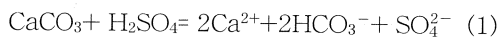


第6図 降灰試料溶出成分と洞爺湖温泉泉質  
A) Cl<sup>-</sup> vs. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, B) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vs. Cl<sup>-</sup>, C) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vs. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  
●: 降灰, ○: 温泉

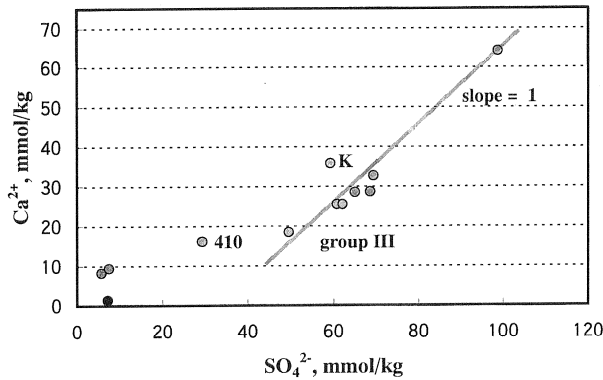
Fig. 6 Chemical composition of the ash leachates and hot springs of Toya spa.

A) Cl<sup>-</sup> vs. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, B) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vs. Cl<sup>-</sup>, C) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vs. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  
●: ash, ○: hot spring

一方、総溶出量の増減は主にCa<sup>2+</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の溶出量が増減するためであり、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>及び推定されたHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の溶出量変化による寄与は相対的に小さい。仮にCa<sup>2+</sup>溶出量の増減が、降灰試料に付着した硫酸とCaCO<sub>3</sub>の反応(1)によると仮定すると、



Ca<sup>2+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の溶出量増減の比は1:2であり、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>とCa<sup>2+</sup>では1:1でなければならない。第7図にCa<sup>2+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>溶出量の関係を示す。群IIIの降灰試料では4月10日採取の試料410と試料Kを除き、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とCa<sup>2+</sup>の溶出量の増減比はほぼ1:1であり、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>とCa<sup>2+</sup>についても(1)式との対応を示さない。従って群IIIに見



第7図 Ca<sup>2+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>溶出量の関係  
Fig. 7 Relationship between Ca<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration of the leachates.

られるCa<sup>2+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の溶出量変動は、CaCO<sub>3</sub>と付着した硫酸の反応によるのではなく、溶出操作時のCaSO<sub>4</sub>溶解による可能性がある。溶出液中のCa<sup>2+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度はCaSO<sub>4</sub>に関して未飽和であることから、降灰試料間のCa<sup>2+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の溶出量の相違は降灰試料毎に含まれるCaSO<sub>4</sub>量の差を反映していることが考えられる。群IIIの降灰試料が採取された期間中の4月5日頃には、熱泥水が火口部から流出し始め、火道内の液相の存在が想定されている(東京大学地震研究所, 2000)。群IIIの降灰試料の溶出成分総量が多いのは、噴火が停止している間に深部から供給される火山ガスの酸性成分の多くが火道内の液相へ吸収され、懸濁物との混合・反応を経て蓄積したためと考える。Ca<sup>2+</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>溶出量の相違をもたらしたCaSO<sub>4</sub>が、火道内で火山ガス由来のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が反応して生成されたとすると、溶出したSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は火山ガスを起源であると見なすことができる。これら群IIIのCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>モル比は、試料410を除く8試料が0.32から0.47の範囲で推移し大きな変動は認められない。試料410のCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>モル比0.12は、硫黄化合物の酸化によるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の増加によると考

えられる。

以上の3群に区分した降灰試料のCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比は、群IIで金比羅山寄りの温泉成分が関与した可能性のある高Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比(2.57)を示す他は0.6未満であり、3月31日から4月10日までの期間内で採取された降灰試料について、火山ガス組成の変化を反映したと考えられるCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比の変動は確認できない。

IV. 2 灰混じり雨水の溶存成分

灰混じり雨水14試料, 積雪試料2試料及び雨水1試料の分析結果を第4表に示す。分析対象成分の総和を陽イオン総計と比較すると、灰混じり試料については0.08~4.66 epmであり試料間の濃度範囲が大きいが、濃度の高い2試料を除く12試料は1 epm未満である。積雪試料及び雨水試料の陽イオン総計はさらに低く0.08~0.11 epmである。灰混じり雨水試料の採取時期による差は明瞭ではないが、5月回収試料と比較して4月のそれがやや高い傾向を示す。

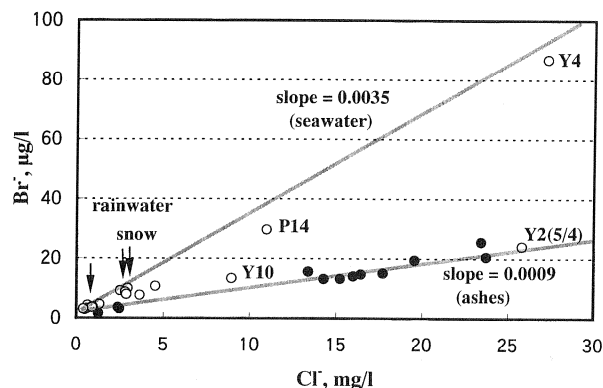
陽イオン総計に占めるNa<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>の組成比は0.4未満であり、降灰試料溶出液の0.4以上及び海水の0.8と比較して低く、Mg<sup>2+</sup>+Ca<sup>2+</sup>の割合が高くなっている。

陰イオンの組成を降灰試料溶出液と比較すると、4月6日以降の降灰試料溶出液ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が0.7前後、Cl<sup>-</sup>が0.15前後で、試料間の変動が小さく組成が一定しているのに対して、灰混じり雨水試料ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とCl<sup>-</sup>それぞれの割合が0.5より低く、試料毎の両イオンの割合が異なる。また、Cl<sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度についても、表の右欄に示した分析値によるCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比(Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(anal))は、0.7から16.1の範囲で、平均は3.53であり、4月4日以降の試料410を除く降灰試料溶出液が平均値で0.36、範囲が0.3から0.5であるのと比較して著しく高く、同時に試料毎の変動も大きい。

このように灰溶出液組成と灰混じり雨水の溶存成分組成にはかなりの相違が認められ、特に火山活動に関連して注目されるCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比については、そのまま

第4表 灰混じり雨水試料, 積雪試料および雨水試料の分析結果  
Table 4 Chemical compositions of the rainwaters sampled with ash, snow and rainwater.

試料名	採取日	pH	(mg/l)										(molar ratio)		区分
			Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (anal)	Cl <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (corr)	
Y4	2000.04.06	6.33	2.53	0.236	0.102	3.24	0.816	0.054	3.64	0.0077	2.62	6.20	1.59	0.83	灰混じり雨水
①1	2000.04.07	6.44	8.72	0.63	0.184	7.37	0.97	0.054	4.54	0.0107	3.71	15.7	0.78	0.33	灰混じり雨水
②1	2000.04.07	6.45	3.46	0.42	0.172	5.31	0.62	0.042	2.81	0.0087	2.87	8.33	0.91	0.11	灰混じり雨水
Y2	2000.04.10	-	0.424	0.118	0.132	2.74	0.049	0.109	0.489	0.0029	0.186	4.21	0.31	-	灰混じり雨水
Y4	2000.04.10	-	26.1	4.55	10.9	49.3	0.006	0.098	27.3	0.0869	31.6	62.6	1.18	0.10	灰混じり雨水
Y10	2000.04.11	-	5.58	1.90	0.422	3.28	6.08	0.032	8.95	0.0134	31.4	3.37	7.18	<u>5.92</u>	灰混じり雨水
P12	2000.04.11	-	1.66	0.417	0.236	1.51	0.393	0.015	2.86	0.0079	1.36	1.73	4.47	<u>1.33</u>	灰混じり雨水
P14	2000.04.11	-	6.04	0.635	0.953	10.40	0.005	0.051	10.96	0.0297	4.59	5.71	5.19	<u>1.75</u>	灰混じり雨水
Y0	2000.05.04	-	0.813	0.537	0.187	1.24	1.66	0.038	0.913	0.0036	0.868	1.34	1.84	0.00	灰混じり雨水
Y1	2000.05.04	-	0.318	0.17	0.063	0.682	0.365	0.019	0.407	0.0031	0.62	1.04	1.06	-	灰混じり雨水
Y2	2000.05.04	-	19.7	3.85	1.23	26.2	11.50	0.044	25.8	0.0240	155	11.13	6.27	<u>6.14</u>	灰混じり雨水
Y3	2000.05.04	-	0.355	0.136	0.067	0.791	0.264	0.044	0.938	0.0038	0.62	1.36	1.86	0.00	灰混じり雨水
UM2	2000.05.04	-	0.466	0.309	0.139	4.65	-	0.036	0.631	0.0033	5.46	2.83	0.60	-	灰混じり雨水
UM3	2000.05.04	-	0.503	0.374	0.182	5.59	0.036	0.038	0.651	0.0043	7.44	2.49	0.71	-	灰混じり雨水
中和処理場	2000.04.21	-	1.57	0.073	0.195	0.269	0.145	-	2.93	0.0100	0.416	1.10	7.20	0.00	積雪試料
月浦	2000.04.20	-	1.29	0.043	0.075	0.178	0.204	0.005	2.50	0.0092	0.094	0.42	16.10	0.00	積雪試料
社督②	2000.05.01	6.62	0.60	0.17	0.08	0.554	0.31	0.008	1.32	0.0046	0.55	1.30	2.75	0.00	雨水試料



第8図 降灰試料溶出液、灰混じり雨水試料、積雪試料および雨水試料のBr<sup>-</sup>とCl<sup>-</sup>濃度の関係

●: 降灰試料,  
○: 灰混じり雨水試料、積雪試料及び雨水試料  
Fig. 8 relationship between Br<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup> concentration of the ash leachates, rainwaters sampled with ash, snow and rainwater.  
●: ash leachate,  
○: rainwater sampled with ash, snow and rainwater

では降灰試料の補完データとして使用できない。このような組成の相違は、灰混じり雨水試料の溶存成分が火山灰の付着成分溶出だけではなく、雨水に含まれる塩類や降灰捕集容器へ降下した海水由来の成分による影響のあったことを示している。

第8図に灰混じり雨水試料のBr<sup>-</sup>とCl<sup>-</sup>濃度の関係を、積雪試料及び降灰の影響を受けていない雨水試料を含めて示す。図中の2本の直線はそれぞれ海水のBr<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比(0.0035)と降灰試料溶出液のBr<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比(0.0009)を表す。積雪試料と降灰の影響を受けていない雨水は海水のBr<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比を表す直線上に位置し、これらの試料中のCl<sup>-</sup>が海水を起源として供給されたことを示している。灰混じり雨水試料では、14試料中9試料が海水のBr<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比の直線付近に、5試料が降灰試料溶出液と海水のBr<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比の間に位置する。海水のBr<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比に近い9試料中7試料のCl<sup>-</sup>濃度は1 mg/l以下である。

試料採取期間中の火山灰のBr<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比が0.0009の一定値であったと仮定すると、灰混じり雨水中の火山灰起源のCl<sup>-</sup>量は試料のBr<sup>-</sup>とCl<sup>-</sup>分析値から推定することができる。これは、Br<sup>-</sup>とCl<sup>-</sup>のグラフ上で、試料のCl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>組成のプロットを通る傾きが海水のBr<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比である直線と、降灰溶出液組成比の直線との交点のCl<sup>-</sup>座標に相当する。

このようにして推定した試料毎の火山灰起源のCl<sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の比Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(corr)を、第4表に示す。表中で、Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(corr)の空欄はBr<sup>-</sup>定量値に対して0.001 mg/lの誤差を考慮しても火山灰起源のCl<sup>-</sup>推定値が負を示す試料である。また、Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(corr)が1

を超える数値には下線を引いた。

Cl<sup>-</sup>推定値が負を示す試料は、Br<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比が海水の組成比(0.0035)より高く、Cl<sup>-</sup>濃度が1 mg/l未満の4試料である。Br<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比が海水組成比より高くなる原因としては、回収日による傾向が認められないことから、火山灰試料のBr<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比が変化したためではなく、火山灰や海水起源以外のBr<sup>-</sup>の付加・混入によるものと考えられる。Cl<sup>-</sup>濃度の低い試料では、少量のBr<sup>-</sup>の付加による影響が相対的に大きく、Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(corr)が過小となるおそれがある。このようなBr<sup>-</sup>の付加によるBr<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>比の増加は雨水の分析において報告があり、化石燃料(Br/Cl=0.1~1)による供給の可能性が指摘されている(Yamada, 1997)。

Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(corr)が過小となる場合とは逆に、Y10とY2(5/4)試料はCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(corr)が高く、Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(anal)からの低下が少ない。両試料はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が他の試料より著しく高濃度であることが共通する。Y10に関しては回収日の前日に10 m/secの風速が記録されている(気象庁, 2000)ことから、強風に吹き上げられた土壌等が混入した疑いがあり、これに伴ってNH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びCl<sup>-</sup>濃度が増加したことが考えられる。Y2(5/4)についてもY10と同様の現象によるCl<sup>-</sup>の付加があったことが推定される。このような必ずしも組成の一定しない成分の混入を受けた試料に対しては、火山灰によるCl<sup>-</sup>量を推定することは困難である。Y10と同日に採取されたP12とP14についても、Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(corr)がやや高く同様な成分混入をある程度受けていた可能性がある。

以上の考察により、Cl<sup>-</sup>推定値が負となる4試料とY10, Y2(5/4), P12, P14の計8試料は補完データとしては不相当である。これら8試料を除外した残り6試料のCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(corr)は、0から0.83の範囲にある。このうち4月10日までの4試料では降灰試料溶出液のCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>推移と比較して大きな相違はなく灰混じり雨水の分析値が降灰試料溶出液の補完データとして参照可能であることを示している。なお、5月4日回収の2試料は溶存分量が少ないことからCl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(corr)が過小である可能性があり、この時期に火山ガスのCl/Sが低下したとは推定できない。

## V まとめ

2000年有珠山噴火による降灰試料について、水溶性成分の溶出方法について検討し、噴火初期(3月31日~4月10日)の降灰試料の溶出成分組成と灰捕集容器内の雨水(4月6~5月4日)の成分組成を分析し比較検討した。降灰試料の水溶性成分は、蒸留水との攪拌混合後に一昼夜静置することによりほぼ完全に溶出された。

降灰各試料は溶出液中のCl<sup>-</sup>とBr<sup>-</sup>の濃度比から海

水起源の成分付加を受けていないと考えられる。降灰試料溶出液の組成は、噴火の始まった3月31日試料、4月1日の金比羅山噴火開始時の試料及び4月4日以降の試料と3群に区分することができる。これはそれぞれの噴火活動や試料の状態に応じて溶出成分組成に変化が生じたためと考えられるが、火山ガスの組成変化を反映したと考えられる $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比の変動は確認できない。

灰混じり雨水試料では、海水を始め火山灰付着成分以外による $\text{Cl}^-$ の付加混入の影響が認められる。この内の約1/3の試料については $\text{Br}^-$ 濃度から海水の寄与量を推定することが可能であり、降灰試料溶出液の $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比推移を検討する際の補完データとして参照可能であると判断される。

### 謝 辞

本研究を実施するあたり、火山灰試料の多くを北海道立中央農業試験場よりご提供いただいた。試料の提供依頼に対し、連絡調整等を行っていただいた同試験場環境基盤科長竹内晴信氏をはじめご快諾いただいた中央農業試験場のみなさまに深く感謝申し上げます。

### 文 献

Yamada, E. (1997) : Determination and the Behavior of Trace Amounts of Chloride and Bromide Ions in

- Environmental Waters, such as Rain and River waters, *Analytical Sciences*, **13**, 385-390.
- 大場 武(2000) : 火山噴火予知と分析化学. ぶんせき, **2000**, 465-469.
- 小坂丈予・野上津健治・平林順一(1998) : 十勝岳1988-1989年噴火で放出された火山灰の付着水溶性成分. 火山, **43**, 25-31.
- 北海道保健福祉部業務課(2001) : 2000年有珠山噴火による温泉への影響(洞爺湖温泉・壮瞥温泉調査報告書), 105p.
- 堀部純男(編)(1970) : 海洋科学基礎講座10 海水の化学. 東海大学出版会, 381p.
- 平林順一(2001) : 火山噴火と火山ガス. 特別講演会 三宅島噴火と広域大気汚染, 大気環境学会, 7-15.
- 気象庁(2000) : 有珠山噴煙高度. 第85回火山噴火予知連絡会(有珠)報道発表資料.
- 清棲保弘・宮島秀晴・浅田憲子(1993) : 妙高火山における熱流体の地球化学的研究. 地球化学, **27**, 97-108.
- Symonds, R.B., Rose, W.I., Gerlach, T.M., Briggs, P.H. and Harmon, R.S. (1990) : Evaluation of Gases, condensates, and  $\text{SO}_2$  emissions from Augustine volcano, Alaska: the degassing of a Cl-rich volcanic system. *Bull. Volcanology*, **52**, 355-374.
- 東京大学地震研究所(2000) : 西山火口群の噴火経過とそのモデル. 有珠山の火山活動に関する火山噴火予知連絡会会長会見(平成12年7月10日)資料.
- 山口久之助・堀津多三郎(1984) : 洞爺湖温泉におよぼした1977-1978年有珠山噴火の影響. 主要活火山の集中総合観測報告 有珠山第2回(1982年), 樽前山第1回(1983年), 105-116.