

平成12年3月

原著

噴出ガスの化学組成から得られる箱根火山の地熱情報

¹京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設,²神奈川県温泉地学研究所大沢信二¹, 由佐悠紀¹, 大山正雄²

(平成11年1月29日受付, 平成11年10月27日受理)

Information of Geothermal Systems beneath Hakone Volcano,
Japan, obtained by Chemical Compositions of
discharged Gases¹ Beppu Geothermal Research Laboratory, Institute for Geothermal Sciences,

Graduate School of Sciences, Kyoto University

² Hot Spring Research Institute of Kanagawa PrefectureShinji OHSAWA¹, Yuki YUSA¹ and Masao OYAMA²

Key Words : Hakone Volcano, geothermal system, discharged gas, chemical composition

キーワード : 箱根火山, 地熱系, 噴出ガス, 化学組成

Abstract

Gas samples for chemical analysis were collected from fumaroles, steam wells and boiling pool in three major fumarolic areas of Hakone volcano : Owakudani, Sounzan and Iwoyama. HCl and SO₂ bearing superheated gases, showing high He/Ar, N₂/Ar and CO₂/CH₄ ratios, suggest that Owakudani is a major upflow zone of magmatic fluid. Relative He-Ar-N₂ and CO₂-CH₄-N₂ contents of the gas samples indicate that H₂S-CO₂ type gases discharged from Sounzan and Iwoyama areas are derived from rock-buffered meteoric geothermal fluid, whereas the same type of gases from Owakudani is thought to originate in a shallow immature volcanic-hydrothermal envelope surrounding the volcanic vent system. From graphical analysis of CO₂-H₂-Ar compositions, it is shown that the gas from a drilling well at the foot of Sounzan would be separated from hydrothermal water of about 240°C and that the gases discharged from fumarolic areas in Sounzan and Iwoyama may be derived from a two-phase geothermal fluid (150~200°C) overlying the hydrothermal water. The H₂/H₂O ratios of some gases from Owakudani are remarkably constant in spite of the wide range of SO₂/H₂S ratios. This suggests that the H₂/H₂O ratio buffered by the reaction, SO₂ + 3H₂ = H₂S + 2H₂O, at an elevated temperature would be frozen due to rapid removal of SO₂ from the gas buffering system. The proportionality between HCl content and SO₂/H₂S ratio of the Owakudani gases points to a scenario in which strongly acidic thermal water of Cl-SO₄ type is formed by absorption of HCl and SO₂ in the gas by shallow groundwater.

1. はじめに

箱根火山は、三重式の成層火山で、新旧2つのカルデラと7つの中央火口丘群から構成される。湯ヶ島群や早川凝灰角礫岩などの基盤岩を土台としておよそ50万年前から活動を始め、連続的な大量の火山灰や溶岩流の噴出により25万年前には高さ約2700m、体積130km³の円錐形の成層火山が形成されたと考えられている(袴田, 1993)。二重のカルデラは、25万年前から18万年前にかけてと6.6万年前から4.5万年前にかけて起こった大規模な軽石流の噴出により形成され、中央火口丘群の形成は、4万年以降に行われた(袴田, 1993)。

中央火口丘群の最高峰神山(1438m)は、繰り返しの噴火で形成された成層火山である。3000年前には大規模な水蒸気爆発を起こし、発生した岩屑流により早川がせき止められ、芦ノ湖が形成された。爆裂火口内には、爆発の熱源となったマグマが上昇して溶岩円頂丘が形成され、さらにマグマの一部が円頂丘の屋根を突き破り、溶岩尖塔(冠ヶ岳)を生じた(大木, 1986)。箱根火山の主要な噴気地帯である大涌谷と早雲地獄(早雲山)は、この神山の中腹に存在し、水蒸気を主体とする高温のガスが放出されている(小沢, 1985)。また、高温ガスの噴出は、駒ヶ岳東方の湯の花沢・硫黄山の噴気地帯や神山東麓の蒸気井でも見られる(大木, 1986)。箱根火山の全放熱量(約130MW)の約40%が、これらの高温ガスとして放出されている(大木・平野, 1972)。高温ガスの噴出域は、海拔0mにおける地中温度分布図(Oki and Hirano, 1970)に現れる120℃以上の高温域に一致する。

箱根火山から放出されるガスを直接あるいは間接的に取り扱った化学的研究としては、主要成分の化学組成に関する研究(小沢, 1985)、水素と酸素の安定同位体による熱水の起源に関する研究(Matsuo et al., 1985)、ヘリウム同位体比の地理的分布に関する研究(Sakamoto et al., 1992)、ならびに神奈川県温泉地学研究所により行われた噴気地帯や給湯施設における硫化水素の大気中の分布状態に関する研究(例えば、栗屋ほか, 1974; 栗屋ほか, 1976)がある。しかし、地熱系の特性や起源の解明に有効であると考えられている噴出ガス中の化学成分を分析し、地球化学的な解析を行った例は見られない。

本研究では、箱根火山の主要な噴気地帯から放出されるガスの常量~微量成分の定量分析を行い、その化学組成に基づいて、浅部および深部地熱流体の起源と物理的・化学的性状について考察を行った。

2. 実験方法

2.1 試料採取

噴気孔(Fumarole)・蒸気井(Steam well)・沸騰プール(Boiling pool; 噴気地に地表水が溜まり、水中からガスを噴出しているもの)より噴出するガスを、早雲山、大涌谷および硫黄山において採取した(Fig. 1)。噴出口より深く挿入したチタン製ないしアルミ製パイプ[噴出ガスの温度とSO₂/H₂S比(後

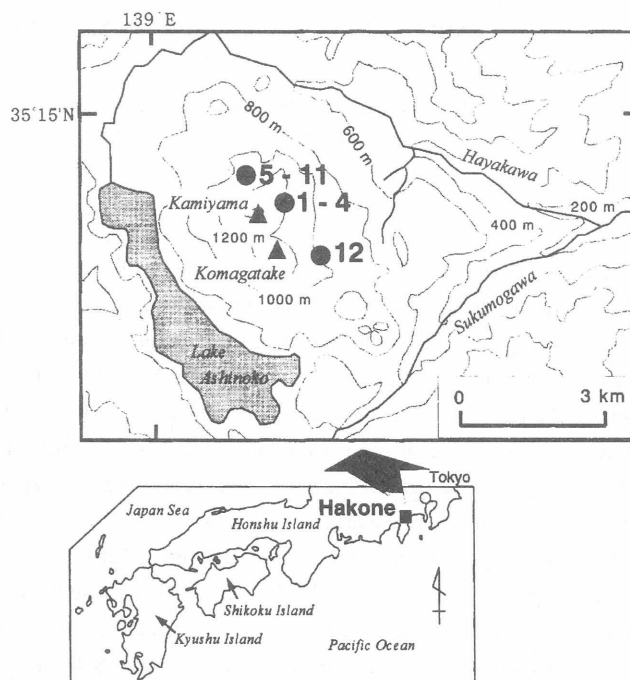


Fig. 1 Location map of gas sampling in Hakone volcano. Each number corresponds to the sample listed in Table 1.

述)から腐食性ガス(HClやSO₂など)の存在を判断して用いた]から噴出するガスを、バイパスを設けた連結器(大沢ほか, 1998)を介して、5MのKOH溶液を含む注射器(100mlのガラス製洗腸器)に採取した。パイプ中で水蒸気の凝縮が起こる場合には、2重のパイプを挿入し、噴出ガスを内管と外管の間にも流して内管中を流れるガスを保温し、これを採取した。パイプを挿入できない小さな噴気孔や沸騰プールから噴出するガスは、パイプの先端にロートを取り付け、ロートの部分を噴出口にあてがい、その周縁をそれぞれ土封・水封し、パイプの他端から噴出するものを採取した。

2. 2 化学分析

注射器に採取された試料は実験室に持ち帰り、下記の方法でH₂O, CO₂, ΣS, HCl, He, H₂, Ar, N₂およびCH₄の定量分析を行った。なお、噴出温度はデジタル白金抵抗温度計で計測し、SO₂/H₂S比は現地にてSO₂用およびH₂S用の北川式ガス検知管を直列に接続して測定した。

ガス成分の定量法(H₂O, CO₂, ΣS, HCl, He, H₂, Ar, N₂, CH₄)

- [1] H₂O: 小数点以下第3位まで測れる電子天秤を用い、試料採取前後の注射器の重量差より求めた。
- [2] CO₂: アルカリ吸収液をH₂O₂で酸化処理した後(分析を妨害するH₂SはSO₄に酸化される)、検液を硫酸酸性にしてCO₂ガス電極を接続したイオンメータ(オリオン社製920A)で分析した。
- [3] ΣS, HCl: H₂O₂で酸化処理したアルカリ吸収液をH形陽イオン交換樹脂に通して中和し、これを東亜電波製ノンサプレッサ型イオンクロマトグラフ(ICA-5000SYSTEM)でSO₄²⁻, Cl⁻として分析した。
- [4] He, H₂, Ar, N₂, CH₄: アルカリ溶液に吸収されなかったガス(R-gas)を小型注射器に移して測容した後、O₂ガスをキャリアーガスとした大倉理研製AFG-555S型ガスクロマトグラフで分析した。

Table 1 Chemical data of gases discharged from fumaroles, steam wells and boiling pool in Hakone Volcano.

No	Locality and sample description	Sampling date	Temp (°C)	SO ₂ /H ₂ S	CO ₂	ΣS (mmol/mol H ₂ O)	HCl	He	H ₂	Ar	N ₂	CH ₄
								(μmol/mol H ₂ O)				
1	Sounzan, steam well	Oct. 4, 1998	96.1	<0.01	2.24	0.71	n.d.	0.0072	115	1.18	95.5	2.72
2	Sounzan, steam well	Oct. 4, 1998	96.0	<0.01	1.76	0.67	n.d.	0.0051	66.6	0.27	21.0	1.58
3	Sounzan, fumarole	Oct. 4, 1998	96.0	<0.01	2.31	0.77	n.d.	0.0064	62.8	0.32	29.0	2.93
4	Sounzan, steam well	Oct. 4, 1998	105	<0.01	4.55	0.05	n.d.	0.0520	8.1	2.11	256	4.95
5	Owakudani, fumarole	Oct. 6, 1998	95.5	<0.01	6.45	1.79	n.d.	0.0299	103	1.10	124	1.54
6	Owakudani, fumarole	Oct. 6, 1998	95.7	<0.01	4.02	1.37	n.d.	0.0137	15.4	0.35	55.8	0.83
7	Owakudani, boiling pool	Oct. 6, 1998	95.0	<0.01	8.51	1.46	n.d.	0.0509	71.8	3.12	266	1.57
8	Owakudani, steam well	Oct. 5, 1998	136	0.58	7.09	2.64	0.11	0.0315	112	0.53	113	0.64
9	Owakudani, fumarole	Oct. 5, 1998	97.4	0.019	4.56	2.63	0.003	0.0195	110	0.47	71.3	0.18
10	Owakudani, steam well	Oct. 5, 1998	191	0.37	—	—	—	—	—	—	—	—
11	Owakudani, steam well	Oct. 5, 1998	139	0.29	—	—	—	—	—	—	—	—
12	Iwoyama, fumarole	Oct. 5, 1998	95.9	<0.01	2.93	1.04	n.d.	0.0070	42.2	1.59	122	1.17

(Remarks) n.d.: not detected

For Nos. 10 and 11, see in the text.

3. 結果と考察

3. 1 化学組成の概括的特徴

化学分析の結果を、Table 1に示す(No. 10と11は、パイプの目詰まり等が原因で試料採取時に空気汚染を受けたことが判明したので、分析値の掲載を控えた)。箱根火山から放出されるガスに最も多

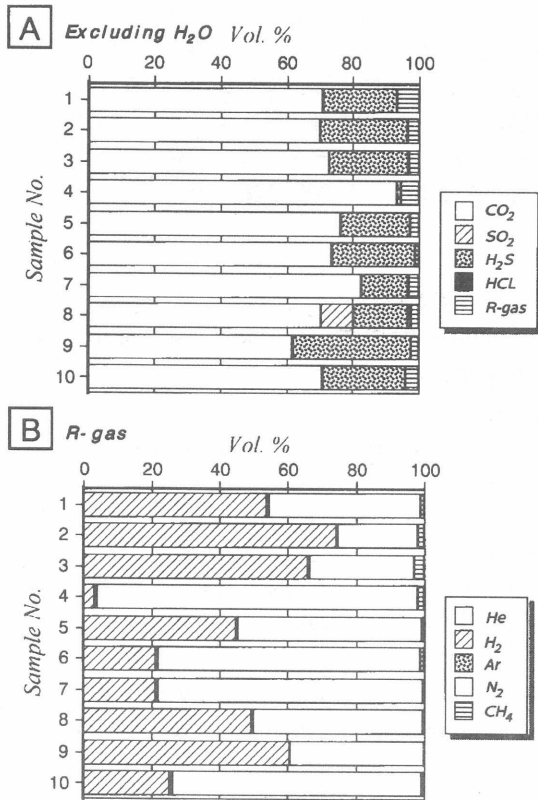


Fig. 2 Component's percentage by volume of gases from Hakone volcano : (A) CO₂, SO₂, H₂S, HCL and R-gas shown on dry gas base and (B) R-gas ; He, H₂, Ar, N₂, CH₄.

く含まれるのはH₂O(水蒸気)であり、99%以上を占める(99.0~99.8%)。Fig. 2のAにH₂Oを除いたCO₂, SO₂, H₂S, HCL, R-gasの体積パーセントを図示した。どの試料も60%以上のCO₂からなり、特に早雲山の蒸気井(No. 4)は94%を占める。CO₂の次に多い成分は、その蒸気井を除き、H₂Sであり、14~36%である。その他の成分で特筆すべきは、大涌谷の蒸気井から噴出する過熱蒸気(136℃)におよそ10%のSO₂が含まれ、HCLが検出されることである(約1%)。この特徴は今回初めて認められたものではなく、小沢(1985)の報告にも記載されており、このようなHCL, SO₂を含む過熱蒸気の存在は1961年から知られている。R-gasは、H₂Oを除くガスの1.3~6.8%を占め(Fig. 2のA)、その主体はH₂とN₂であり(Fig. 2のB)、両者の和は97.4~99.6%に達する。H₂とN₂の割合は試料によりまちまちである(H₂/N₂比として0.03~3.2)。これらに比べHe, Ar, CH₄はわずかな量であり、それぞれのR-gasに占める割合は、0.003~0.019%, 0.24~0.95%, 0.1~3.1%である。

3. 2 化学組成から得られる地熱情報

He-Ar-N₂組成

箱根火山の噴気地帯から放出されるガスは、Kiyosu(1986)が求めた東北日本のN₂に富む・高いHe / Ar比を示すマグマ性ガスと大気・天水がさまざまな割合で混合したものとして説明される(Fig. 3)。大涌谷から放出されるガスは、総じてマグマ性ガスの混入率が高く、マグマ性流体の主要な上昇域が大涌谷であることを示唆している。一方、早雲山や硫黄山のガスは、全体にマグマ性ガスの混入率が低く、天水性の地熱流体であることを示唆している。

また、地域別に見ると、大涌谷では、HCL, SO₂を含む過熱蒸気であるNo.8がマグマ性ガスの混入率が最も高く、早雲山では、No.4がその他の試料に(No. 1, 2, 3)比べ、深部ガスの影響をやや強く受けている。

CO₂-CH₄-N₂組成

CO₂-CH₄-N₂相対組成を表す三角図(Fig. 4)

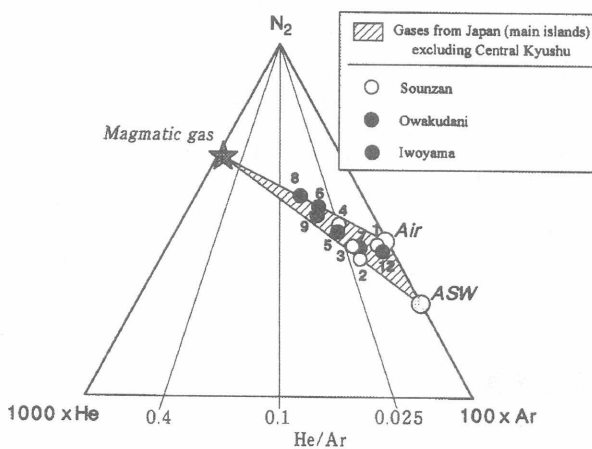


Fig. 3 Relative He-Ar-N₂ contents of gases discharged from Hakone volcano. ASW means air-saturated water.

中に示された破線 (CO_2/CH_4 比 $=3.5 \times 10^3$) は、流体のRedoxが岩石 ($\text{FeO}-\text{FeO}_{1.5}$ 系) により制御されていると仮定したとき取る CO_2/CH_4 比の最大値を表しており (Giggenbach, 1997)、岩石-水相互作用により形成された地熱系から発せられたガスは、この破線より CH_4 側に位置する。破線から CO_2 側にプロットされるガスは、流体のRedoxが $\text{FeO}-\text{FeO}_{1.5}$ 系以外の、例えば、 SO_2 と H_2S を含むさらに酸化的な系によりコントロールされたもので、 HCl 、 SO_2 を含む高温の火山ガスのほとんどがこの領域に入る (Giggenbach, 1993)。早雲山と硫黄山のガスは、 CO_2/CH_4 比 $=3.5 \times 10^3$ の線より CH_4 側にプロットされ、地熱流体と岩石が平衡状態にある熱水系からもたらされたガスであることを表しているが、大涌谷の

ガスは、 CO_2/CH_4 比 $=3.5 \times 10^3$ 線より CO_2 側にプロットされ、そのような熱水系から発せられたガスではないことを示唆している。大涌谷から放出されるガスの中で、 HCl 、 SO_2 を含むガス (No. 8, 9) は、安山岩質火山から放出される高温の火山ガスと同様の組成をもち (Fig. 4)、また高い He/Ar 比・ N_2/Ar 比を示すことから (Fig. 3)、ガスの形成にマグマ発散物が関与している典型的な火山ガスとして問題ない。一方、地熱ガスと同様に HCl 、 SO_2 を含まないガス (No. 5, 6, 7) も、 CO_2/CH_4 比 $=3.5 \times 10^3$ 線より CO_2 側に位置していることは注目に値する。 CH_4 は温度やRedoxなどの外部条件の変化に対して応答が遅く、十分に成熟していない熱水系では CH_4 の関与する化学反応 (例えば、 $4\text{CO}_2 + \text{H}_2 = 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) は平衡に達しておらず、成分がより深部からもたらされている場合は、その情報 (例えば、 CO_2/CH_4 比) を保持している可能性があると考えられている (Giggenbach, 1997)。大涌谷の比較的低温なガスは、後述するように ($\text{SO}_2-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 組成)、高温の火山ガス (例えば、No. 8) と浅層地下水の相互作用によって形成される十分に成熟していない熱水系から発したものであり、元々含まれていた HCl 、 SO_2 が除かれ、 H_2S 、 CO_2 を主体とするより温度の低いガスに移行したものの、上述のような CH_4 の化学的特性のために依然として高温時の CO_2/CH_4 比を保っていると考えられる。これらのガスが、 $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ 型のガスの割には比較的高い He/Ar 比・ N_2/Ar 比を示すことから (Fig. 3)、以上の推察は妥当であると考えられる。

$\text{CO}_2-\text{H}_2-\text{Ar}$ 組成

Giggenbach and Goguel (1989) は、地熱地帯の噴気孔や地熱井から放出されるガスの $\text{CO}_2-\text{H}_2-\text{Ar}$ 組成が岩石-流体相互作用を仮定した化学平衡により説明可能であることを示し、これら3成分の分析値から地下に潜在する地熱系の物理・化学的な状態を予測する方法として $\text{H}_2/\text{Ar}-\text{CO}_2/\text{Ar}$ ダイアグラムを提案した (Fig. 5)。この方法によれば、噴出ガスが熱力学的に平衡な熱水卓越型 [蒸気卓越型] の流体に由来するものであれば、分析データは図中の Equilibrium liquid [Equilibrium vapor] 線上にプロットされ、プロットされたポイントから地下に存在する流体の温度を知ることができる。しかし、この解析方法は、Ar を大気に飽和した降水起源の地下水に由来すると仮定したり、流体のRedoxを規定する反応を $\text{FeO}-\text{FeO}_{1.5}$ 系としていることなどから、応用の対象がこれらの前提条件を満たすかどうかを

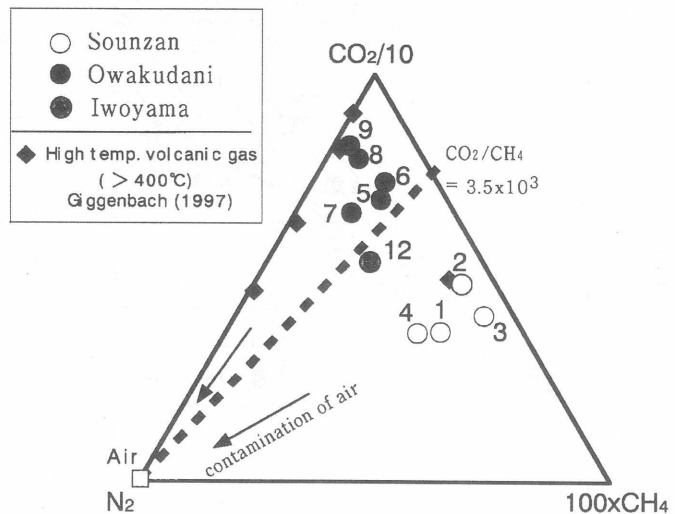


Fig. 4 Relative $\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$ contents of gases discharged from Hakone volcano. Data of high temperature volcanic gases from andesitic volcanoes are cited from Giggenbach (1997). Broken line shows the maximum CO_2/CH_4 ratio obtained by assuming redox conditions to be controlled by the $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ content of the rock phase (Giggenbach and Goguel, 1989; Giggenbach, 1993).

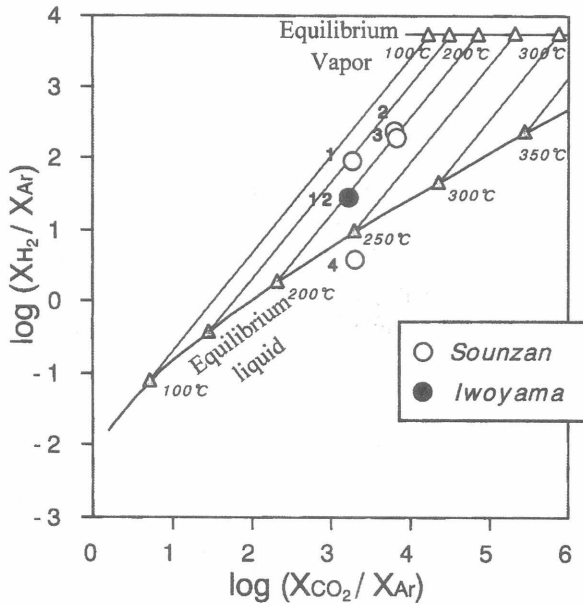


Fig. 5 $H_2/Ar - CO_2/Ar$ diagram for gases discharged from Sounzan and Iwoyama fumarolic areas in Hakone volcano.

る。また、ここで推定された温度が、湯原(1968)により熱学的に得られた中央火口丘浅部に賦存する熱水貯留層の温度や、Matsuo et al. (1985)により水素・酸素同位体比を用いて推定された温度(いずれも240°C)にほぼ一致することは興味深い。なお、Equilibrium liquid線よりいくぶん CO_2/Ar 軸側にプロットされるのは、 H_2-Ar 系の化学平衡の反応速度が大きく、ガスが高温の状態から低温の地表へ移動する間に、化学平衡が低温側へシフトするためと考えられている(Giggenbach and Goguel, 1989)。

早雲山と硫黄山の噴気地帯で採取されたNo. 1, 2, 3および12は、Equilibrium liquid線とEquilibrium vapor線に挟まれた領域にプロットされており、熱水の一部が蒸気化したものや、熱水と平衡にある蒸気ではないことを示している。これらのガスは、 $He-Ar-N_2$ 組成から見て、塩化ナトリウム型の熱水から分離した蒸気であると考えられたNo.4に比べて深部ガスの影響が少ないので(Fig. 3)、その熱水の上部に形成される気液二相状態の二次的な熱水系に由来するガスであると考えられ、その温度は150~200°Cであると推定される。泉質分帯の第1帯に属する低温の酸性硫酸泉(大木・平野, 1972)は、おそらく、このような二次的な熱水系から発した H_2S を含む蒸気と浅層地下水が相互作用を行って形成されたものであると推測される。

$SO_2-H_2S-H_2-H_2O$ 組成

Giggenbach(1987)は、火山ガスの H_2/H_2O 比は硫黄ガス種との反応; $SO_2 + 3H_2 = H_2S + 2H_2O$ に支配され、温度が低下するにつれて減少することを明らかにした。火山ガス中に比較的高濃度で存在する SO_2 と H_2S の量比により H_2 濃度が制御されているこの現象は、「Gas buffer」と呼ばれている。Fig. 6のAに大涌谷から放出されるHCl, SO_2 を含む高温ガス(No. 8; 136°C)、やや過熱気味でHCl, SO_2 が検出される噴気ガス(No. 9; 97.4°C)およびこれらが検出されない噴気ガス(No. 5; 95.5°C; No. 6; 95.7°C)の SO_2/H_2S 比と H_2/H_2O 比の関係を示した。なお、沸騰プールより噴出するガス(No. 7)の H_2O の値は、プールへの蒸気の吸収と沸騰蒸気の付加のため、プールに流入する以前のガスの H_2O 値を保持していないと考えられるため、解析の対象から除いた。Fig. 6のAには、No. 6以外は、 SO_2/H_2S 比に大きな変化があるにもかかわらず(0.58~0.01未満)、 H_2/H_2O 比はほぼ一定(1.12×10^{-4} ~ 1.03×10^{-4})であることが示されている。この関係は、 SO_2 の減少によりGas bufferが働かなくなり、低温になっても高

吟味しなければならない。 $CO_2-CH_4-N_2$ 組成から考察されたように、大涌谷から放出されるガス(No. 5, 6, 7, 8, 9)は、火山ガス、ないしそれが変質したものであると考えられ、本法の応用は不適であると判断される。一方、早雲山と硫黄山のガス(No. 1, 2, 3, 4と12)は、 $He-Ar-N_2$ 組成と CO_2/CH_4 比から、天水性の熱水系に由来するものであると判定でき、本法の適用範囲にある。

早雲山と硫黄山の分析データを $H_2/Ar - CO_2/Ar$ ダイアグラムにプロットしたのが、Fig. 5である。早雲山山麓の蒸気井から得たNo. 4は、噴出蒸気が熱水に由来するものであることを示しており、平衡温度は230~250°Cと推定される。この蒸気井は、大涌谷や早雲地獄(早雲山の噴気地帯)から東方に延びる高温の塩化ナトリウム泉の流動域(泉質分帯の第3帯; 大木・平野, 1972)に位置し、噴出蒸気はこの流動熱水から分離したものと考えることができ、合理的であ

い H_2/H_2O 比を保っていることの表われであると解釈される。なお、温度低下により上記の化学平衡が右側に移動したのが、その他の試料に比べ H_2/H_2O 比が一桁低い(0.15×10^{-4}) No. 6であると考えられる。

上述の H_2/H_2O 比がほぼ一定であるガスは、かなり広い範囲(No. 8とNo. 5は500m以上離れている。)で得られたものであることから、 1×10^{-4} という H_2/H_2O 比は地下に存在する高温火山ガスの値とみなすことができよう。そこで、今回最高の SO_2/H_2S 比を示したガスの分析データ(No. 8)を用い、 $SO_2 + 3H_2 = H_2S + 2H_2O$ の化学平衡から、見かけ平衡温度(大場、1997)を求めた。平衡定数(K)は、Ohba et al. (1994)より引用した($\log K = 8.5667 - 29743 \times T^{-2} + 10449 \times T^{-1} + 4.7814 \times 10^{-4} \times T - 1.7784 \times \ln T$; Tは絶対温度)。計算を実行するにはこれら以外に全圧を入力する必要があるが、残念ながらそれは不明である。幸い、全圧が高いほど見かけ平衡温度は高く算出されるので、考える最低の温度を見積るということで、全圧は1気圧として計算した。見かけ平衡温度は、ガスが平衡状態にあると仮定し、分析データから機械的に得ることができるため(「見かけ」と呼ばれるのこのためである。)、その値が実際の地下の温度を示しているという確証はないが、430℃という値が得られた。今回分析した成分以外に一酸化炭素(CO)の分析値も入手し、 H_2O の出入りも考慮に入れた平衡温度や平衡酸素分圧に関する厳密な解析を行い(大場、1997)、その結果を待たなければならないが、大涌谷に

産するHCl, SO_2 を含む蒸気が比較的浅い地中で形成された蒸気であるとするこれまでの考え(大木・平野、1972)の見直しが必要であることを示していると考え。Fig. 6のBに、 SO_2/H_2S 比とHCl濃度の関係を示した。なお、この図には小沢(1985)に報告されているデータもプロットした。 SO_2 の減少と同時にHClが除かれていることが分かる。ガス相からHClと SO_2 を除去するプロセスとして最も考えやすいのは、地下水へのガスの吸収である。このような過程が存在すれば、地下水は、 SO_2 の自己酸化還元反応により生成した高い硫黄同位体比の硫酸イオンを含む酸性の温泉水に変化するものと予想されるが(例えば、酒井・松久、1996)、箱根の温泉水系には、そのような重い硫黄同位体を濃集した硫酸イオンを含んだ酸性温泉水は分布しない(Matsuo et al., 1985)。綿抜(1966)は、大涌谷で掘削された井戸から一時的に得られる熱水が強い酸性を示すことを報告しており、そのCl/ SO_4 比(重量比)は0.65~0.86である。大涌谷に噴出しているHClと SO_2 を含むガスと同じ組成をもつガスが地下水に吸収され、 SO_2 の自己酸化還元反応($3SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + S$)により生じた硫酸を含む温泉水が生成したとして計算したCl/ SO_4 比は0.46~1.7であり、先の値とほぼ一致する。よってHCl・ SO_2 を含むガスが地

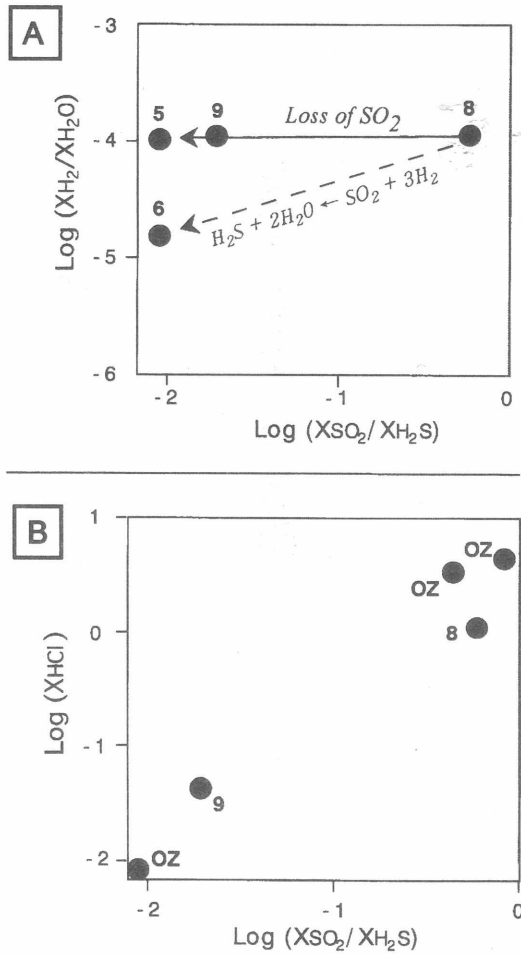


Fig. 6 Relationships between SO_2/H_2S and H_2/H_2O ratios (A), and relationship between SO_2/H_2S ratio and HCl content (B) of gases discharged from Owakudani fumarolic area in Hakone volcano. Data points marked with OZ in Fig. B are cited from Ozawa (1985).

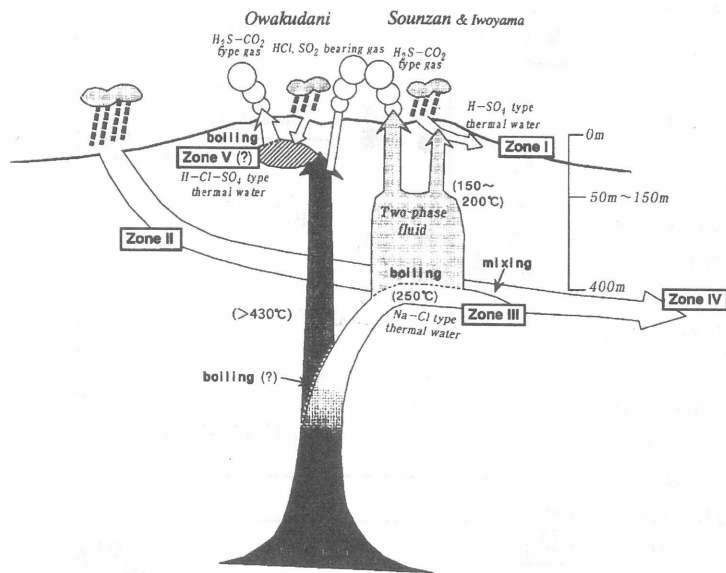


Fig. 7 A conceptual model of geothermal systems beneath Hakone volcano inferred from chemical data of discharged gases, in combination with the previous model (Oki and Hirano, 1970; 1972). There are two major revised points of the Oki and Hirano's model: ascending of HCl-SO₂ bearing volcanic gas to Owakudani and formation of acid chloride-sulfate thermal water by interaction of the volcanic gas and shallow ground water. For detail, see in the text.

3. 3 地熱系モデル

箱根火山に流出する温泉水は、酸性硫酸塩泉、重碳酸塩硫酸塩泉、塩化物泉、塩化物重碳酸塩硫酸塩泉（混合型）の4つに分類される。この基準で分類された温泉の地理的分布には規則性が見られ、箱根温泉の泉質分帯図として広く知られている（例えば、平野, 1994）。この泉質分帯図ならびに地中温度分布図、水頭分布図、地質図、早雲山の東側山麓付近に現れた温泉の異常高温現象の研究結果などをもとにして作成された温泉成因モデルが提出されている（Oki and Hirano, 1970; 大木・平野, 1972）。

本研究で得られた諸情報をもとに作成した箱根火山の地熱系モデルを、Fig. 7に示す。このモデルの中に示された重碳酸塩硫酸塩泉型熱水（Zone II）とこれに繋がる塩化物重碳酸塩硫酸塩泉型熱水（Zone IV）の流動以外の内容は、大木・平野モデルとは全く独立に得られるものであるが、彼らの提示したモデルと基本的に整合的である。ここに示した塩化物型熱水（Na-Cl type thermal water）の沸騰により形成されている気液二相流体（Two-phase fluid）は、大木・平野モデルに表された中央火口丘底部の帯水層の上面から頂に向けて上昇する低温低圧での沸騰・凝縮を繰り返す火山性蒸気に相当し、Fig. 7中に示された深度は、解析から得られた温度情報をもとに静水圧平衡を仮定して求めたものである。このような気液二相状態の流体貯留層から発した蒸気が、早雲山や硫黄山の噴気地帯に噴出している。酸性硫酸塩泉型（Zone I）に属する熱水（H-SO₄ type thermal water）の主体は、この気液二相流体の貯留層から発したH₂S, CO₂を含む蒸気が浅層地下水に吹き込みH₂Sの酸化によって生成したものであろう。

本モデルと大木・平野モデルの大きな違いは、塩化物泉型熱水（Na-Cl type thermal water）の源となるマグマ性流体から同様に発したHCl, SO₂を含む高温の火山ガス（HCl-SO₂ bearing volcanic gas）が大涌谷に向かって上昇してきており、これと浅層地下水との相互作用により酸性塩化物硫酸塩型の熱水（H-Cl-SO₄ type thermal water）が形成されているとしている点である。この熱水の沸騰により発生した蒸気がH₂S, CO₂を含む自然噴気として大涌谷の噴気地帯に広く噴出しているが、前述の早雲山と硫黄

下水に吸収されて生成する熱水は、周辺の温泉流動系に加わることのない孤立した宙水のようなものであると考えることができよう。この妥当性は、掘削井より得られる強酸性熱水のトリチウム濃度や硫酸イオンの硫黄同位体比の測定により確かめられると考えられ、前者は極端に低く（< 1 TU?）、後者はかなり高い値（+20%くらい?）を示すと予想される。これらの結果の如何によっては、箱根地域の温泉4分帯のどれにも属さない第5番目の温泉水に分類されることになるかもしれない。この点については、今後の研究課題としたい。

山地域に噴出する H_2S , CO_2 型の蒸気とは成因を異にするものである。なお、大涌谷における掘削によって噴出する高温の火山ガスと塩化物泉型熱水との関係は、残念ながら今回の研究からは明らかにすることができなかった。この関係は、箱根火山に限らず、火山性流体の成因に本質的に関わる重要な問題であり、これまでも多くの研究者によって取り上げられてきた命題である。この問題の解明の試みではこれまで実験的研究が主導的役割を果たしてきたが(例えば、Shinohara, 1992)、箱根火山における温泉研究が温泉学の進歩と体系化に一つの大きな役割を果たしたように、将来、箱根火山における野外調査と観測研究がこの種の問題に大きなブレークスルーをもたらすかもしれない。

4. おわりに

箱根火山の主要な噴気地帯である早雲山、大涌谷および硫黄山の噴気孔・蒸気井および沸騰プールより放出されるガスを採取し、化学分析を行った。得られた分析データの地球化学的解析から、以下のことが示された。

- (1) 大涌谷の蒸気井から、 HCl , SO_2 を含む過熱蒸気(136~191℃)が放出されている。それら以外は、全て噴出地点の標高に相当する水の沸点に近い噴出温度を示す CO_2 , H_2S 主体のガスである。
- (2) He - Ar - N_2 組成より、大涌谷から放出されるガスは、総じてマグマ性ガスの混入率が高く、マグマ性流体の主要な上昇域が大涌谷であることを示唆した。早雲山や硫黄山のガスへのマグマ性ガスの混入率は低く、天水性の地熱流体であることを示した。
- (3) 早雲山と硫黄山から放出されるガスの CO_2/CH_4 比($<3.5 \times 10^3$)は、それらが地熱流体と岩石が平衡状態にある熱水系からもたらされたガスであることを表している。大涌谷から噴出するガスは、 HCl , SO_2 を含む過熱蒸気のみならず低温のものも高い CO_2/CH_4 比($>3.5 \times 10^3$)を示し、それらが火山ガスないしその変質したもの(火山ガスと浅層地下水の相互作用によって形成される未成熟な熱水系から発したガス)であると考えられた。これらの結論は、 He - Ar - N_2 組成の考察結果と調和的である。
- (4) CO_2 - H_2 - Ar 組成の解析から、早雲山の蒸気井ガスは、およそ250℃の塩化ナトリウム型の熱水から分離してきたガスであると推定された。早雲山と硫黄山の噴気地帯から噴出するガスは、塩化ナトリウム型熱水の上部に形成される気液二相状態の二次的な熱水系(150~200℃)に由来するガスであると考えられた。
- (5) 大涌谷では、噴出ガスごとに SO_2/H_2S 比がまちまちであるにもかかわらず(0.58~0.01未満)、 H_2/H_2O 比がほぼ一定(1.12×10^{-4} ~ 1.03×10^{-4})であるものが認められた。火山ガスの H_2/H_2O 比は、 $SO_2 + 3H_2 = H_2S + 2H_2O$ 反応により SO_2 と H_2S の量比で規定されることから、反応系から SO_2 が急速に除かれることにより、高温下の値が凍結されたまま地表に噴出したものと考えられた。最も SO_2/H_2S 比の高いガスの分析データを用い、見かけ平衡温度(全圧を1気圧と仮定)を算出したところ、430℃という値が得られた。
- (6) 大涌谷から噴出するガスの SO_2/H_2S 比と HCl 濃度の間には、正の相関が認められた。この関係から、高温の火山ガス中の HCl , SO_2 が地下水に吸収され、強酸性の温泉水が形成されるプロセスの存在が推定された。吸収された SO_2 の全部が自己酸化還元反応($3SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + S$)により硫酸に変化するとして計算された Cl/SO_4 比(0.46~1.7)は、掘削により得られる強酸性熱水の Cl/SO_4 比(0.65~0.86)とほぼ一致した。

謝辞

箱根温泉供給株式会社ならびに箱根登山鉄道株式会社の関係者各位は、今回の調査に理解を示され数々の便宜をはかられた。東邦大学大学院生の岩倉一敏氏は、現地に同行し試料採取に協力された。

京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設の客員研究員 John P. Matthews 氏には英文のチェックをしていただいた。また、3名の匿名査読者からは、論文を改善するための有益なコメントをいただいた。これらの方々に深く感謝いたします。

本研究に要した費用の一部に、文部省科学研究費(基盤研究(B)(2)研究代表者由佐悠紀, 課題番号: 08454132及び基盤研究(c)(2)研究代表者大沢信二、課題番号: 11680470)を当てた。記して謝意を表する。

参考文献

- 栗屋 徹・平野富雄・久保寺公正(1974): 箱根の造成温泉等の硫化水素. 神奈川県温泉研究所報告, 6, 11-30.
- 栗屋 徹・平野富雄・鈴木孝雄・大木靖衛(1976): 箱根火山における大気硫化水素の分布状態. 神奈川県温泉研究所報告, 7, 27-42.
- 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. and Goguel, R.L.(1989): Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges. Fourth Edition. Report CD2401, Chemistry Division, DSIR, New Zealand, 81p.
- Giggenbach, W.F.(1993): Redox control of gas compositions in Philippine volcanic-hydrothermal systems, *Geothermics*, 22, 575-587.
- Giggenbach, W.F.(1997): The Origin and Evolution of fluids in Magmatic-Hydrothermal Systems. Barnes, H.L. ed.[*Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, Third Edition*], 737-796, John Wiley & Sons, Inc., New York .
- 袴田和夫(1993): 箱根火山の発達史.[箱根火山探訪], 36-65, かなしん出版, 横浜.
- 平野富雄(1994): 箱根温泉のでき方.[箱根二十湯], 183-212, かなしん出版, 横浜.
- Kiyosu, Y.(1986): Variations in N_2/Ar and He/Ar ratios of gases from some volcanic area in northeastern Japan. *Geochemical Journal*, 19, 275-281.
- Matsuo, S., Kusakabe, M., Niwano, M., Hirano, T. and Oki, Y.(1985): Origin of thermal waters from the Hakone geothermal system. *Japan. Geochem. J.*, 19, 27-44.
- Ohba, T., Hirabayashi, J. and Yoshida, M.(1994): Equilibrium temperatures and redox state of volcanic gas at Unzen volcano, Japan. *J. Volcanol. Geothermal. Res.*, 60, 263-272.
- 大場 武(1997): 高温の火山ガスにおける化学平衡. *地球化学*, 31, 99-110.
- Sakamoto, M., Sano, Y. and Wakita, H.(1992): $^3He/^4He$ ratio distribution in and around the Hakone volcano. *Geochem. J.*, 26, 189-195.
- 大沢信二・由佐悠紀・大上和敏(1998): 岳湯地熱地域(熊本県小国町)の噴気・蒸気井から放出されるガスの化学組成. *日本地熱学会誌*, 20, 289-292.
- Oki, Y. and Hirano, T.(1970): The geothermal system of the Hakone Volcano. *Geothermics, Special Issue*, 2, 1157-1166.
- 大木靖衛・平野富雄(1972): 箱根温泉の湧出機構と成因. *地熱*, 32, 15-29.
- 大木靖衛(1986): 箱根火山. 大森昌衛・端山好和・堀口万吉編「日本の地質3 関東地方」, 209-212, 共立出版, 東京.
- 小沢竹二郎(1985): 地熱流体の成因. 鎌田政明・小沢竹二郎・村上悠紀雄・吉田 稔編「地熱流体の化学—環境科学の視点から—」, 11-27, 東京大学出版会, 東京.
- 酒井 均・松久幸敬(1996): マグマ過程と硫黄の同位体比.[*安定同位体地球化学*], 293-311, 東京大学出版会, 東京.

Shinohara, H. (1992): Does Acid Volcanic Gas Represent Magmatic Discharge at Depth ? Rept. Geol. Surv. Japan, No. 279, 152-155.

綿抜邦彦(1966): 箱根大涌谷強酸性噴泉の化学組成. 温泉科学, 17, 22-27.

湯原浩三(1968): 箱根火山の噴気活動とその熱源について. 火山, 13, 74-83.