

火山噴火様式と火山噴出物中の揮発性成分の挙動に関する研究

野上健治*・井口正人・石原和弘・平林順一*・味喜大介

* 東京工業大学火山流体研究センター

要 旨

本報では、桜島火山における様式の異なる噴火で放出された火山灰の揮発性成分、特にフッ素と塩素の挙動について噴火活動との関係を検討した。不溶性塩素濃度は、BL型地震を伴う噴火で放出された火山灰が最も高く、爆発によって放出された火山灰との間に統計的に有意の差が認められる。これは、BL型地震の発生は塩素に富んだ新鮮なマグマの火口浅部への上昇によるもので、その群発から爆発に至る過程で塩素の脱ガスが起っていることを示している。

キーワード: 揮発性成分, 火山噴火, 火山噴出物

1. はじめに

桜島火山は、有史以降も溶岩の流出を伴う山腹噴火と噴石と火山灰が放出される山頂噴火とが繰り返されてきた、世界的にも屈指の活動的火山の一つである。1955 年 10 月 13 日以来現在に至るまで、南岳の山頂火口においていわゆるブルカノ式の爆発的な噴火活動が 7,000 回以上も繰り返されている。一般に、火山活動に起因する地震が噴火の前駆現象として多発することはよく知られているが、桜島もその例外ではない。典型的な例として、地震活動は A 型地震が発生した後（深部から浅部への震源の移動）、B 型地震が群発し、爆発的噴火活動の活発化に至る（加茂, 1978 ; 井口, 1995）。爆発的噴火の前兆現象である B 型地震はその波形の特徴から BH 型（高周波型）と BL 型（低周波型）に分類される。このうち、BH 型地震は顕著な噴火活動を伴わないが、BL 型地震の群発はその震源が火道内部の浅い場所に位置し、穏やかな連続的な火山灰の噴出や間歇的な噴石の放出を伴うことから、マグマの火道上部への上昇及び発泡に対応するものと解釈されている（Iguchi, 1994）。また、爆発的噴火はその後にはしばしば火山灰が連続的に放出される連続噴煙活動に移行することがあり、噴煙活動に伴い火山性微動が発生することが知られている。Photo 1 は BL 型地震の群発後山頂火口に形成された溶岩ドームである。また、Photo 2, 3 はそれぞれ典型的な爆発噴火とそれに続く連続噴煙活動である。

この様に「穏やかな連続的な火山灰の噴出や間歇的な

噴石の放出を伴う BL 型地震の群発」から「爆発的噴火（爆発地震）」を経て「火山性微動を伴う連続噴煙活動」に至る一連の噴火活動過程において推移する噴火様式と火山性地震・微動のタイプは対応しており、これに基づき火山活動の評価がなされてきた。しかしながら、この噴火様式の推移を決める要因については不明な点が多い。BL 型地震と爆発地震はガス層の膨張（BL 型地震には収縮もある）により発生し、両者の相違は火道内の物理的状態の相違によるとされているが（Iguchi, 1994）、両者の震源と考えられるガス溜まりを形成するための揮発性成分の挙動については明確にされていない。

H₂O を主体とし、CO₂, SO₂, H₂S, HCl, HF 等からなるマグマ中の揮発性成分は、古くから論じられている様に、噴火現象の原動力であるだけでなく、それらの発泡がマグマの密度や粘性を急激に変化させ、噴火様式を多様化させる。火山噴火過程において様々な役割を果たしている揮発性成分の濃度や組成が観測できれば、それは噴火機構の解明にとって重要な情報となる。マグマ溜まりにおけるメルト中の揮発性成分の濃度の推定には噴出物の斑晶中に含まれる melt inclusion の分析が有効な手段である（例えば、斉藤・日下部, 1989）。

揮発性成分がマグマから脱ガスする際に、その挙動は成分によって大きく異なることが明らかにされている。即ち、塩素は比較的低温（600℃程度）から揮発し始めるが、フッ素は比較的高温（800℃）にならないと揮発しないこと、更に硫黄は塩素よりも低温（400℃程度）で揮発することが岩石の加熱モデル実験によって明らかにさ

れている（吉田，1962；Yoshida, 1990）。また，火山ガス中の HF は 200℃以上でその流路にある wall rock と反応して不溶性化合物を，HCl は 400℃以下で水溶性化合物を作ることが実験的に示されている（吉田，1975）。

これらの結果は，火山噴火過程において成分間で大きな分別を起こす可能性があること，また同じハロゲン元素であってもフッ素が塩素に比べて岩石に固定され易いことを意味する。火山噴出物中に含まれる揮発性成分のうち，フッ素と塩素は水の次に多い。従って，火山噴出物のバルク分析によって得られるフッ素及び塩素濃度はそれらの分別の過程を示すよい指標になり，その差異から火山噴火過程における揮発性成分の挙動を論じることができると考えられる。本研究では，桜島火山における様式の異なる噴火，即ち BL 型地震を伴う噴火，爆発及び爆発後の連続噴煙の 3 種類の噴火で放出された火山灰について，揮発性成分，特にフッ素と塩素の挙動について火山活動との関係を検討した。

2. 火山灰試料

京都大学防災研究所桜島火山観測所（現火山活動研究センター）において継続的に採取・保管されている噴石・火山灰試料のうち，1975 年から 2002 年にかけて B 型地震を伴う噴火と爆発によって放出されたもので，噴火時の地震現象との対応がつくものを分与して頂き，分析に供した。すべての火山灰試料は採取直後からビニール袋もしくはフィルムケースに密封されて保管されており，保管中に他の火山灰や埃，海塩などによる汚染はなかったと考えられる。

3. 分析方法

試薬は全て特級試薬を，水はイオン交換水を更に Barnstead NANO pure II に通じて精製したものを用了。

3.1 塩素の定量法

火山灰試料中の塩素については，水溶性塩素及び全塩素の定量を行った。水溶性塩素が多い試料については，試料を蒸留水で水洗後，50℃の乾燥器内で乾燥させた後，水溶性塩素と全塩素について定量を行った。

(A) 水溶性塩素

15ml のガラス製遠沈管（A）に試料約 100～200mg を精秤し，水を約 10ml 加え，十分振り混ぜる。一昼夜静置した後，遠心分離する。その上澄みを別のガラス製遠沈管

（B）に移し，微粉末を沈澱させるために NaNO_3 をスパチュラ 1 匙加え，遠心分離した上澄みを 25ml メスフラスコに移す。再び遠沈管（A）に水を約 10ml 加え，十分振り混ぜた後，遠心分離し，その上澄みを別のガラス製遠

沈管（B）に移す。同様に NaNO_3 を加えた後，遠心分離し，その上澄みを先の 25ml メスフラスコに移し，水で定容にする。

この溶液 5～10ml を 25ml 比色管にとり，硝酸鉄(III)溶液 2ml，チオシアン酸水銀メタノール溶液 1.5ml を加え，定容にした後，波長 460nm の吸光度を測定する。

(B) 全塩素

岩崎・他（1955）を小沢が改良した方法（Yoshida et al., 1994）によるチオシアン酸鉄吸光度法によって定量した。

粉末試料約 200mg を精秤し，白金坩堝中で炭酸ナトリウム 1g を加えて熔融する。高温で長時間熔融すると塩素が揮散する恐れがあるため，一気に強熱して数分間で半融状態にする。火力を落としてこの状態を 25 分間保ち，その後 10 分間再び強熱して完全に岩石を融解する。放冷後，熔融によって生じた MnO_4^{2-} を還元するためにエタノールを 1 滴加え，更に少量の水を加えてホットプレート上で加温し，熔融物をできるだけ細かく砕く。15ml ガラス製遠沈管に坩堝の内容物を全て移し，遠心分離した後，上澄み液を 25ml メスフラスコに移す。再度，坩堝を 5ml 程度の水で洗浄し，これを遠沈管に移した後，十分振り混ぜ，30 分間湯浴で加温する。放冷後，遠心分離し，上澄みを先の 25ml メスフラスコに移す。

炭酸ナトリウムを中和するために 60% HClO_4 2ml，硝酸鉄(III)溶液 4ml を加え，溶液が吹き出さない様に十分注意して振りまぜ，炭酸ガスを追い出す。チオシアン酸水銀 3ml を加え，よく振り混ぜた後，水で定容にし，波長 460nm の吸光度を測定する。

3.2 フッ素の定量法

火山灰試料中のフッ素にも水溶性のものがあるが，ケイ酸塩との反応性が非常に良いため，時間の経過に伴って不溶性に変化する（鎌田，1957）。今回分析に供した試料で最も古いものは 1975 年に採取されており，採取当時は水溶性であっても現時点では不溶性に変わったものも相当量あると考えられることから，水溶性フッ素の定量は行わず，全フッ素のみを定量した。分析に際しては Tsuchiya et al. (1985) によるトリメチルシリル化蒸留—Iオン選択性電極法を用いた。

粉末試料約 200mg を精秤し，ニッケル坩堝中で過酸化ナトリウム 2g を加えて 30 分間熔融する。放冷後，坩堝ごと 200ml ビーカーに移し，約 20ml の水を加えてホットプレート上で加温しながら熔融物を溶解する。ポリエチレン製遠沈管に内容物を全て移し，ビーカーの洗液もこれに加える。遠心分離した後，上澄み液を 100ml メスフラスコに移す。再度，ビーカーを適当量の水で洗浄し，これを遠沈管に移した後，十分振り混ぜる。再度遠心分離を行い，上澄み液を先の 100ml メスフラスコに移し，

水で定容にする。この溶液を 10～50ml, 蒸留装置の反応管に分取し, メチルオレンジを指示薬として 5N-HClO₄ で中和し, 更に 1ml 加えて pH を約 1 にする。必要に応じて水を加えて全量を 40～50ml とする。

蒸留装置を組み立てた後, N₂ ガスを 30ml/min で約 10 分間流し, 溶液中の CO₂ を追い出す。規定量 (0.5N-HNO₃ 2ml を中和する量) の水酸化ナトリウム溶液を入れた吸収管を接続し, (1+1) ピロリン酸 6ml を反応管に加える。ヘキサメチルジシラザン (CH₃)₃SiNH₂Si(CH₃)₃ を 55 μl 加えたらフッ素はトリメチルフルオロシラン(CH₃)₃SiF として直ちに揮発し始めるので蒸留を開始する。吸収液が吹き出すことを避けるため, N₂ ガスの流量は最初の 10 分間は 30ml/min, その後 30 分は 60ml/min 程度で行う。蒸留終了後, 総イオン強度調整緩衝溶液 (TISAB) 2ml を入れた 25ml メスフラスコに吸収液を移す。少量の水で吸収管繰り返し洗淨し, 洗液を先のメスフラスコに加える。水で定容後, 0.5N-HNO₃ 2ml を加え, 十分に振り混ぜた後, フッ化物イオン選択性電極で電位差を測定する。標準物質には NaF を用い, イオン強度と pH を同様の方法で調整した標準溶液で電位差を濃度に較正した。

4. 結果

分析に供した火山灰試料について, 全フッ素, 水溶性塩素及び不溶性塩素濃度を採取年月日, 採取地点, 噴火時の地震のタイプと共に Table 1 に示す。

Table 1 Contents (in μg/g) of F and Cl of the ash from Sakurajima volcano from 1975 to 2002

Date	Type	F	s-Cl	ins-Cl
1975/3/12	B-type	1136	1839	353
1975/3/19	Explosion	596	337	251
1975/6/22	B-type	792	1644	452
1977/8/28	Explosion	668	1011	309
1980/4/6	Explosion	466	59	226
1980/5/5	Explosion	965	1129	248
1980/7/18	Explosion	1519	2796	258
1981/11/22	Explosion	701	586	230
1982/7/25	Plume	650	881	231
1982/7/29	Plume	668	909	236
1982/8/21	Explosion	483	749	227
1983/5/22	Explosion	962	2117	323
1983/6/22	Explosion	683	2144	294
1983/7/13	Plume	717	812	260
1983/7/29	Plume	593	1058	222
1983/8/22	Explosion	561	502	184
1984/6/4	Explosion	807	1145	277
1984/7/21	Explosion	1271	2831	216
1985/4/13	B-type	1053	1776	428
1985/7/29	B-type	885	2080	374
1985/9/4	Explosion	388	198	199
1999/12/10	Explosion	524	138	279
2000/10/7	Explosion	1435	1930	303
2002/11/13	Explosion	568	492	270

s-Cl: water-soluble Cl ins-Cl: water-insoluble Cl

<水溶性塩素濃度>

全試料の水溶性塩素濃度の範囲は 59～2,831 μg/g, 算術平均 1,215 μg/g, 標準偏差 799 μg/g と変動が極めて大きい。一般に, 火山灰試料の水溶性塩素濃度は 50 μg/g を超えることが殆どなく, この濃度が高い場合には海水などによる二次的な汚染が考えられる。これに対して, 火山灰試料の場合, 噴火時に火山灰粒子が火山ガスと反応してその表面に水溶性の塩類ができると考えられており (例えば, Varekamp et al., 1984), これが水溶性塩素の起源である。この濃度は噴火時に共存していたガスの濃度や反応時間, 粒子の比表面積などの様々な要因に左右されるため, 変動が大きいと考えられる。3種の噴火様式の間で有意な差異は認められない。

<不溶性塩素濃度>

水溶性塩素濃度は火山ガスの影響で変動するため, 塩素の挙動については全塩素から水溶性塩素を差し引いた不溶性塩素で議論するのが適当である。爆発によって放出された場合, その範囲は 184～309 μg/g, 算術平均 256 μg/g, 標準偏差 39.2 μg/g であった。これに対して B 型地震を伴う場合には範囲は 353～452 μg/g, 算術平均 402 μg/g, 標準偏差 39.8 μg/g, 爆発後の連続噴煙では範囲は 222～260 μg/g, 算術平均 237 μg/g, 標準偏差 14.1 μg/g であった。それぞれの噴火形態によって不溶性塩素濃度の範囲や算術平均は異なるが, 同種の噴火様式内では変動は比較的小さい。

<フッ素濃度>

フッ素濃度については, その範囲は 388～1,519 μg/g, 算術平均 776 μg/g, 標準偏差 303 μg/g と, 水溶性塩素濃度と同様に非常に変動が大きい。

爆発によって放出された場合, B 型地震を伴う場合及び爆発後の連続噴煙の 3 種類の噴火形態の差異に起因する揮発性成分の挙動を明らかにするために統計的処理を行った。本邦火山岩中のフッ素, 塩素濃度は近似的に対数正規分布に従うことが Yoshida et al. (1971) によって示されている。従って, 各種の統計的検定を行う場合にはこれらの揮発性成分の対数値を標本値とした。フッ素及び不溶性塩素濃度の対数の算術平均及び対数標準偏差を表 2 に示す。それぞれの集団について, Q テスト (Dean and Dixon, 1951) を行った結果, 危険率 5%以下で棄却される試料はなかった。

5. 考察

全試料について, フッ素濃度と水溶性塩素濃度との関係を Fig.1 に示す。

回帰直線は次の (1) 式で与えられる。

$$C_F = 414.2 + 0.314 \cdot C_{s-Cl} \quad C_x : x \text{ 成分の濃度 } (\mu g/g) \quad (1)$$

相関係数 0.843, 有意水準 1%以下で相関があると認めら

れる。フッ素については水溶性と不溶性を分けて定量していないが、水溶性塩素濃度の上昇に比例してフッ素濃度が増加している。鎌田（1957；1980）は、1955 年の桜島噴火で放出された火山灰中の揮発性成分濃度が極めて高いことを見出し、噴火前に火口深部で火山ガスとの反応によって揮発性成分が濃縮している可能性が高いことを指摘した。表 1 に示した火山灰試料の水溶性塩素は火山ガス起源と考えられ、この濃度とフッ素濃度とは非常に強い相関を示すことから、フッ素についてもその相当量が火口深部からの火山ガス起源と考えられる。この様に、火口深部からの火山ガスの影響を強く受けているため、噴火形態の差異によるフッ素の挙動を明らかにすることは困難である。

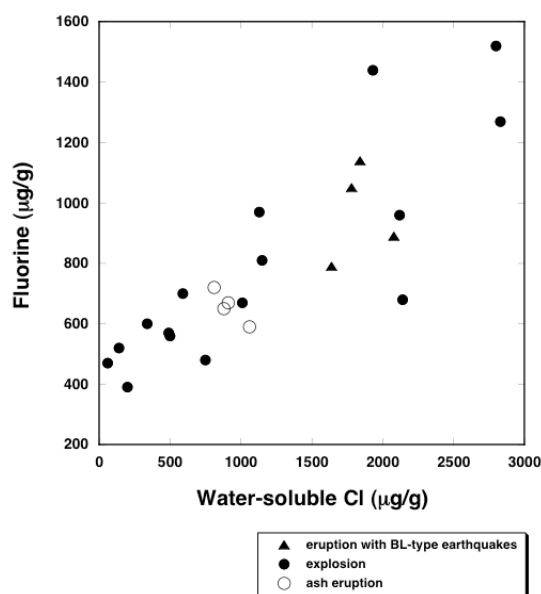


Fig. 1 F-water-soluble Cl variation patterns for the volcanic ash from Sakurajima volcano between 1975 and 2002

不溶性塩素濃度について、3 つの噴火形態間においてその平均値に有意の差が認められるかどうかを明らかにするために、t 検定を行った。括弧内の数値は濃度の対数値の算術平均である。

BL 型地震 (2.602) >> 爆発 (2.399) ~ 連続 (2.368)
但し、~ は危険率 5% 以下で有意差が認められなかったことを、>> は危険率 1% 以下で有意差があることを示す。

BL 型地震を伴う噴火で放出された火山灰の不溶性塩素濃度は、爆発や爆発後の連続噴煙との間には統計的に有意の差が認められる。BL 型地震の群発後には火口底に溶岩ドームが形成されていることなどから、BL 型地震は新鮮なマグマが火道から火口底へ上昇する際に発生すると考えられている（石原・井口，1989）。従って、この結果

は、BL 型地震を伴う噴火で放出された火山灰は火口浅部に上昇した塩素に富んだ新鮮なマグマに由来すること、そして BL 型地震の頻発から爆発に至る過程でこのマグマから塩素の脱ガスが起っていること示している。Ishihara (1985; 1990) 及び Tameguri et al. (2002) は、桜島火山で発生する爆発地震の発生前には火口底に溶岩ドームが形成され、マグマから脱ガスした揮発性成分がその下にトラップされること、そしてそれが原因で火道の圧力が高まることを示した (Photo1)。脱ガスによってマグマの粘性は上昇するので、BL 型地震の頻発から爆発に至る過程でこのマグマから塩素の脱ガスが起っていることは粘性の高い溶岩ドーム形成を促進する要因として作用するものと推察できる。



Photo 1 Lava dome formed at the summit crater

また、爆発 (Photo2) によって放出された火山灰と爆発後の連続噴煙 (photo3) について、これらの不溶性塩素濃度には統計的に有意な差が認められない。



Photo 2 Explosive eruption at the summit crater

の挙動を支配していることを示しているものと考えられる。

謝辞

提供していただいた貴重な火山灰試料は歴代の桜島火山観測所所員の方々が長年にわたり継続して採取されたものである。記して深甚なる謝意を表します。

参考文献

- 井口正人 (1995) : 火山性地震のメカニズムとその発生の場の解明にむけて, 火山, 40, 特別号 S47-S57.
- 石原和弘・井口正人 (1989) : 火山体の変形, 表面活動と火山性地震発生の関係 (1) —微小地震の群発現象について—, 京都大学防災研究所年報, 32B-1, 1-11.
- 岩崎岩次・桂 敬・坂戸直行 (1955) : 火山岩中の塩素の定量, 日化誌, 76, 1116-1119.
- 鎌田政明 (1957) : 火山噴出物中のハロゲン元素に関する二, 三の問題, 火山学会講演要旨, 93-94.
- 鎌田政明 (1980) : 桜島火山活動の特異性—化学的立場からみた, 桜島地域学術調査協議会調査研究報告, 29-40.
- 加茂幸介 (1978) : 桜島における噴火の前駆現象と予知, 火山, 23, 53-64.
- 斉藤元治・日下部実 (1989) : 火山噴火におけるマグマ中の揮発性物質の挙動—斑晶中のガラス包有物の分析に基づくアプローチ—, 火山, 34, 275-293.
- 吉田 稔 (1962) : 火山発散物中の塩素, フッ素, イオウ, 東京工業大学学位論文, 1-60.
- 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, 日化誌, 1975 (3), 449-454.
- Dean, R.B. and Dixon, W. J. (1951) : Simplified statistic for small numbers of observations, Anal. Chem., 23, 636-638.
- Iguchi, M. (1994) : A vertical expansion source model for the mechanisms of earthquakes originated in the magma conduit of an andesitic volcano: Sakurajima, Japan, Bull. Volcanol. Soc. Japan, 39, 49-67.
- Ishihara, K. (1985) : Dynamical analysis of volcanic explosion, Jour. Geodynamics, 3, 327-349.
- Ishihara, K. (1990) : Pressure sources and induced ground deformation associated with Explosive eruptions at an andesitic volcano: Sakurajima volcano, Japan, In Magma Transport and Storage. pp.336-356, John Wiley and Sons, Chichester.
- Tameguri, T., Iguchi, M. and Ishihara, K. (2002) : Mechanism of Explosive Eruptions from Moment Tensor Analysis of Explosion earthquake at Sakurajima Volcano, Japan, Bull.

Volcanol. Soc. Japan, 47, 197-215.

Tsuchiya, K., Imagawa, T., Yamaya, K. and Yoshida, M. (1985) : Separation of microamounts of fluoride coexisting with large amounts of aluminium and silica by improved trimethylsilylating distillation, Anal. Chim. Acta, 176, 151-159.

Varekamp, J.C., Luhr, J.F. and Prestegard, K.L. (1984) : The 1982 eruption of El Chichon volcano (Chiapas, Mexico): Character of the eruption, ash-fall deposits and gasphase, J.V.G.R, 23, 39-68.

Yoshida, M. (1990) : FRACTIONATION OF FLUORINE AND CHLORINE THROUGH THE VOLCANIC PROCESS, In GEOCHEMISTRY OF GASEOUS ELEMENTS AND COMPOUNDS, pp.163-184, THEOPHRASTUS PUBLICATION, Athens.

Yoshida, M., Takahashi, K., Yonehara, N., Ozawa, T. and Iwasaki, I. (1971) : The fluorine, chlorine bromine and iodine contents of volcanic rocks in Japan, Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 1844-1850.

Yoshida, M., Uchikawa, K. and Hirabayashi, J. (1994) : Fluorine and chlorine contents in the lavas and ejecta of the 1986 eruption of Izu-Oshima volcano, J.V.G.R, 63, 232-241.

Behavior of Volatile Components in Volcanic Ash Ejected by Several Types of Volcanic Eruptions at an Andesitic Volcano: Sakurajima, Japan.

Kenji NOGAMI, Masato Iguchi, Kazuhiro ISHIHARA, Jun-ichi HIRABAYASHI and Daisuke MIKI

* Volcanic Fluid Research Centre, Tokyo Institute of Technology

Synopsis

In this study, we determined the contents of F and Cl in the volcanic ash ejected by several types of eruptions of Sakurajima volcano and examined a relationship between the behavior of halogen and the eruptive activity. Statistical examinations reveal that the ash samples collected between 1975 and 2002 are categorized into “BL-earthquakes “ group and the others according to the contents of water-insoluble Cl. This suggests that the swarm of BL-type earthquakes was attributed to ascension of fresh magma from the upper part of the conduit to the summit crater and that Cl is degassed between the “BL-earthquake” stage and “explosion” stage.

Keywords: volatile components, eruption, volcanic ejecta