

平成13年3月

総説

活動的火山湖の地球科学

東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻

高野 穆一郎

(平成12年11月13日受付, 平成13年2月20日受理)

Geosciences of Active Crater Lakes

Bokuichiro TAKANO

Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

Abstract

Active crater lakes have been studied from a variety of viewpoints: volcanic gas-water reaction systems, origin of hazardous lahars (volcanic mud flows), extreme environments for life, early history of life and a cradle of precious metal deposition. The author has summarized the foregoing works done on the active crater lakes in the world, and gave some critical comments on the present and future researches of these beautiful, vivid natural monuments.

Key words : Active crater lake, Polythionates, Forecasting volcanic eruption, Molten sulfur, Sulfur-oxidizing bacteria, Precious metal mineralization

キーワード：活動的火山湖，ポリチオン酸，噴火予知，熔融硫黄，硫黄酸化細菌，貴金属鉱化作用

1. はじめに

火山湖は火山活動によって生じた凹地に滞水した湖である。直径数十kmのカルデラ湖からマールのような数百m規模の湖もある。ここで活動的火山湖とは、滞水した後もこれらの湖底で活発な火山活動が継続している火山湖を指すことにする。湖水は湖底の火道から供給される熱とガスによって平均気温より高い温度を維持し、酸性を示すのが普通である。さらに地下に存在する熱水循環系から高濃度の金属イオンを溶解する高温の塩水も注入されている。このような“活動的”火山湖は地球科学的見地からどのように見えるであろうか。仮に火山湖を一つのシステムとして考えた場合、これらをどのようなシステムであると理解できるか、に焦点を絞って以下の議論を進めてみたい。

2. 世界の活動的火山湖

ほとんどの活動的火山湖は大体直径1 km以下であり、最大でも2 kmを超えない。火山湖そのものはさらに大きい。滞水域はその一部を占めるタイプもある。小さなものは直径30m程である。カルデラ湖はその膨大な水量のため、例えば熱および物質が湖底から供給されたとしても全体の水質に大きな影響を与えないので、ここで言う活動的火山湖には含めない。それでは世界にはどれくらいの活動的火山湖があるのだろうか。実はこの総数は正確には把握されていない。活火山の数がどのくらいの活動タイムスパンを設定するかによって変わってくるのと同様に、火山湖もある時期には消滅したり、再生したり、また新たに形成されたりするので、その総数は当然変化する。しかし後述するように、火山湖研究の意義の一つには火山湖が極めて特殊な自然現象ではなく、火山活動に普遍的にもなされる現象の一つの現われであるという認識に深くかかわっており、それはその現象がどのくらい頻繁に見られるか(つまり総数)にも関係する。文献調査に基づいた著者の推定では活動的火山湖の総数は全活火山総数の6%以上になるものと思われる。世界にはおよそ550座の活火山(活動記録のあるもの)が在るといわれている(McGuire, 1995)が、これを基にすれば活動的火山湖の総数は約33と推定される。Pasternack & Varekamp(1997)によればHolocene-age(最近1万年間)の火山は世界で714あり、その12%(85)が火山湖を持つという。ここでいう火山湖は淡水湖をも含むから、“活動的”火山湖の数は減って約1/3(28)位になるであろう。

Fig. 1にそれらの火山湖の位置と名前を示した。これら火山湖のうち過去に何らかの組織だった調査がなされた、または継続的な観測がなされている湖の数は極めて限られている。高緯度側から数え上げて見ると、カムチャツカ半島のUzon Caldera, Maly Semiachik, Karymsky Lake, Ebeko, Golovnin Caldera, 北海道登別温泉大湯沼, 宮城県鳴子温泉湯沼, 山形県蔵王お釜, 群馬県草津白根湯釜, 宮崎県霧島新燃火山湖, フィリピンのTaal Lake, メキシコのEl Chichon, コスタリカのPoás, Rincon de la Vieja, Irazu, カメルーンのNyos Lake, Manoun Lake, インドネシアのKawah Putih, Kelut, Kawah Ijen, Keli Mutu, ニュージーランドのRuapehu Crater Lake, Inferno Crater,

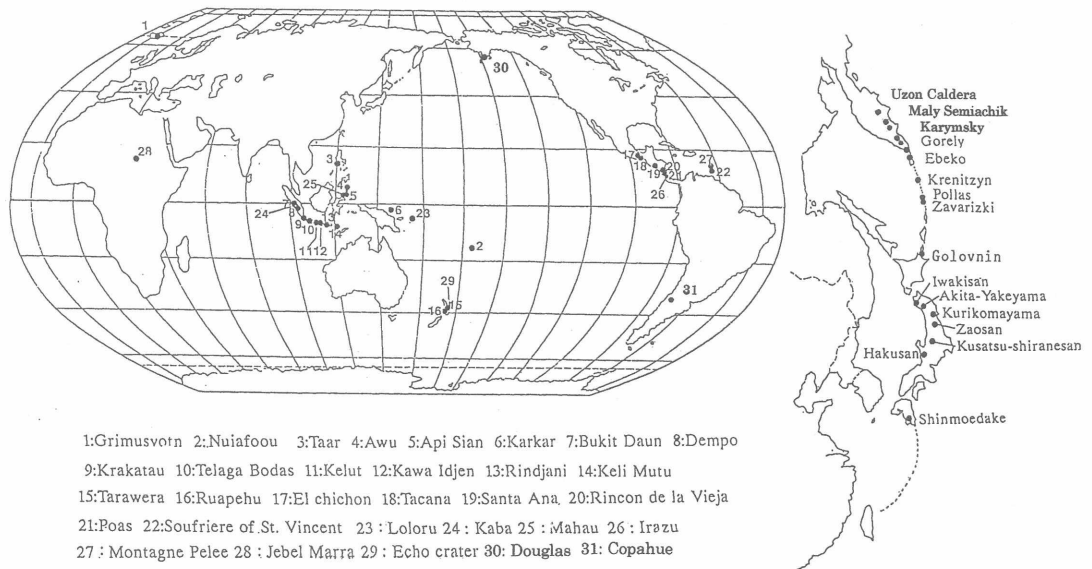


Fig. 1 Location map of active crater lakes in the world. The map in the right shows the area including Kamchatsuka Peninsula, Kurile Islands and Japan (after Ohsawa, 1992 with some revision)

Champagne Pool, アルゼンチンのCopahueなどが主なところである。活動的火山湖には酸性火山ガス(HCl, SO₂など)が吹き込まれるのでそのpHは一般に強い酸性を示し、マイナスの値を持つことも珍しくない。他方酸性ガスをほとんど含まないCO₂を主成分とする火山ガスが注入されるとpH 4~9までの湖水となる。このタイプの火山湖はふつうガスのみを放出する噴火形式をとる(例えばNyos Lakeのような)。しかしKelutのように同時にマグマを噴出する火山も見られる。一つ一つの火山に個性があることを反映して火山湖にも個性が見られる。その個性は長いタイムスパンの観測によって明らかになるが、一つの火山湖が継続的にモニターされた最長時間は高だか40年である。草津白根湯釜, Ruapehu Crater Lakeなどはその限られた例である。後者の場合、1995年に湖底噴火が起こり、激しいマグマ水蒸気爆発の後、固有名詞Crater Lakeは消滅した(高野, 1996)。その後Crater Lakeは再生途上にある。このようなケースは火山湖の形成と発展をつぶさに観測する絶好の機会である(Christenson, 2000)。

3. 火山湖における観測活動

かつてFriedlander(1898)は「火山湖は火山の放出する物質のコンデンサーであり、かつ熱量計である」と述べた。現在の火山湖研究はほとんどすべてこの思想を背景として行われているといつてよいであろう。なかでも火山が放出する熱エネルギーフラックスは普通測定が困難であるが、湖水は火道や湖底からの熱を吸収し、高い湖水温度を保っている。この湖水温度は湖面からの放熱、気温、湖水の蒸発、雨量、湖底からの熱供給量のバランスで決まるであろう。これに物質収支を組み合わせ、未知のパラメーターを決定するのが常道である(例えばOhba et al., 1994)。ここで必須のパラメーターの一つに挙げられるのが湖水量である。一般にはかなり詳しい測深データがあれば湖水容積は推定できる。現実にはこのデータを得るには相当な機材の準備と人力および危険を避ける細心さ、経験が必要で、個人ができる仕事ではない。加えて活動的火山湖は人里はなれた山中の山頂にあるので、しばしば人力のみによる機材の輸送が必要で、また長期のキャンプが不可欠となる。著者がインドネシアのKawah Ijenでおこなったミッションでは、メンバー数7名、現地雇用補助員4名、機材運搬に延べ約30名を雇うことが必要であったうえに、約1ヵ月の日数を要した。この火山湖は強酸性火山湖としては世界最大クラスで、総容積は $3.0 \times 10^7 \text{ m}^3$ と求められた。草津白根湯釜のそれが $7.2 \times 10^5 \text{ m}^3$ である(Ohba et al., 1994)から約40倍の容積を持つことが知られた。

火山湖の深度測定にはエコーサウンダー、ボートおよび位置測定機材が必要である。エコーサウンダーにはペン記録式の魚群探知器を使用している。ボートはこのような観測にはとりわけ重要である。淡水湖と異なり、いったん湖に落下すると、強酸のため衣服はもとより身体も侵されるうえ、洗浄のための大量の水もないのが普通である。そのため作業をやりやすい広いデッキを持つカタマランを使用した(Fig. 2)。これはゴムチューブを内蔵したプラスチック強化キャンバス製の船型袋2本をデュラルミンパイプフレームで連結した双胴型ボートである。軽いので持ち運びに便利である上、5人が乗って作業できる広さの甲板を持つ。



Fig.2 A catamaran being constructed on the shore of Kawah Ijen crater lake. The deck of the boat was made of bamboo sticks

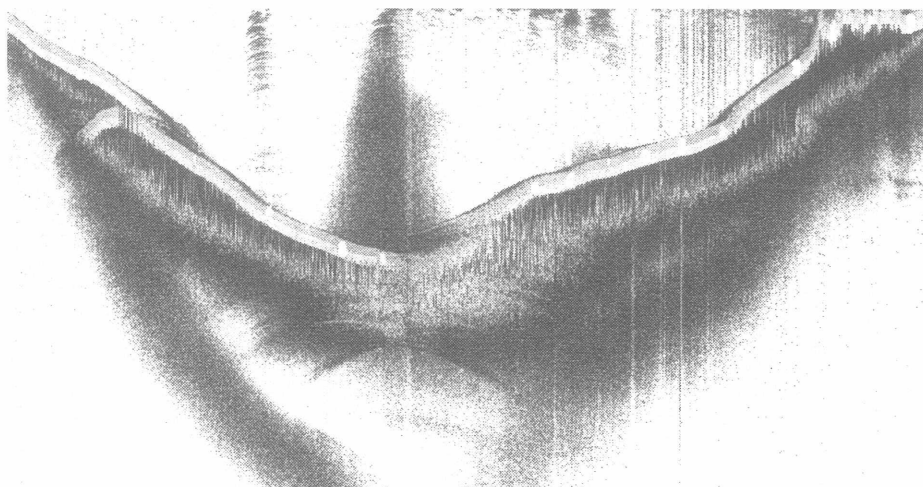


Fig. 3 An echo-sounding profile of Kawah Ijen crater lake. Note intensive gas emission from the central lake floor. The maximum depth is 180m

湖面上の位置測定はなかなか難しい仕事である。著者らは湖面上に固定ロープを張渡し、ボートをロープ沿いあるいはロープの定位置から湖岸または火口壁上に建てた旗竿などの目印に向かってできるだけ定速で直進させながら測深記録を取るという方法を採用した。現在ではレーザー光を用いた測距儀や方向を正確に決める六分儀などが比較的安く入手できるようになったので、これらのデータを測深データと連動させることにより、より正確な測深図を作る環境が整ってきた。エコーサウンダーによる測深の一つの難点は、湖底からガスが放出される地点の深度を測れないことである (Fig. 3)。このような場合、重りをつけたロープによる測深を行う必要がある。



Fig. 4 The catamaran working on the lake. Note a winch on the deck to take water samples at various depth

採水は固定ロープの定位置にボートを係留して各深度の水を繰り返し採る方法で行う。温度やpHなどの測定はその深度で行うのが理想であるが、腐食性ガスを溶存した強酸性火口湖の場合高価なTCD(深度別温度、伝導度、密度自動測定)採水器は使えない。深度が100 mを超える場合、採水のための労働は過重となってくる。著者らはボート上に滑車をつけた簡単なマストを建て、ロープ巻取り用の手回しドラムを使って採水器昇降の労力を軽減した (Fig. 4)。硫気ガスの立ちこめる湖面でのこの作業はきわめて根気のいる仕事である。

4. 火口湖の物理的特徴

この問題についてはPasternack & Varekamp (1997) による報告がある。その要点は、活動的の火口湖は、1) 湖水の混合は完全であり水温は定常状態にある、2) 水温変化は熱流量と湖水面積で決まる、3) 湖水面積は流入水の量に依存する、4) ほとんどの活動的の火口湖の水温は45～50℃を越えない、と

いうものである。>45℃である火山湖はその地域の雨量が>5m/yでないと安定して存在しない、つまり縮小するという。この段階の火山湖をa) peak-activity volcanic lakes (PAL) と名付けた。この段階の火山湖としてあげられるのは1945, 1995年のRuapehuおよび1984~90年のPoásであろう。そして安定に存続する火山湖をb) high-activity lakes (HAL), c) medium-activity lakes (MAL), d) low activity-lakes (LAL) に分類した。HALは普通湖底に溶融硫黄溜まりを持ち、その下部にHeat-pipeと呼ばれる熱伝達機構を持つ(Hurst et al., 1991; Fig. 5)。このタイプの湖はさらに温度, pH, 総塩濃度(TDS)によって hot acid-brine type ($45^{\circ}\text{C} > T_{\text{lake}} > 35^{\circ}\text{C}$, $0.3 < \text{pH} < 1.0$, $15 < \text{TDS} < 25\%$) と cool acid-brine type ($T_{\text{air}} < T_{\text{lake}} < 35^{\circ}\text{C}$, $0.3 < \text{pH} < 1.0$, $4 < \text{TDS} < 15\%$) とに分けられる。MALにおいては $T_{\text{air}} < T_{\text{lake}} < 35^{\circ}\text{C}$, $1 < \text{pH} < 3$, $1 < \text{TDS} < 4\%$ であり、湖底噴気からのガスと熱の供給は湖水を完全には攪拌できない状態にある。したがって攪拌の効率によって湖水は還元状態か、酸化状態におかれることになる。これに属すると思われる例はインドネシア、フローレス島のKeli Mutu火山Tiwu Ata Polo (TAP) 火山湖湖であるという。LALでは熱は湖底全体から緩慢に放散され、一般に湖水は成層している。下部に暖かい塩水が、上部に薄い塩分の冷水が循環しており、 $\text{TDS} < 1\%$, $\text{pH} \sim 5$ 程度である。このタイプの例として良く調べられているのがカメルーンのNyos湖である。1986年に大量の CO_2 ガスを噴出して1746人の死者を出したが、下部の塩水層に CO_2 を蓄積し、何かのきっかけで一時に上部に噴出したものである(Kusakabe et al., 2000)。登別温泉大湯沼もこのタイプであり、水深12mを境に下部に>50℃の塩水、上部に42℃の薄い塩水が乗っている。ただし極めて豊富な硫黄沈殿物があり、後に述べるように活発な微生物の活動などで湖水のpHは2.3である。またHALに特徴的とされた溶融硫黄の溜まりも見られるので、単純にLALに分類できない面を持っている。

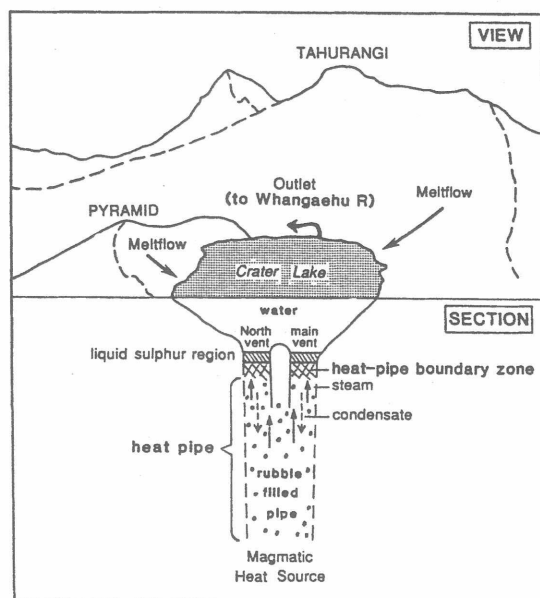


Fig.5 A schematic diagram of the heat-pipe system under Crater Lake at Ruapehu, New Zealand (after Hurst et al., 1991)

5. 火山湖の化学的特徴

5.1 火山湖における火山ガス

最近Varekamp et al. (2000)によって40個の火山湖から得られた373個の水試料の化学データの集積が行われ、火山湖の化学的特性に関する解析が行われた。彼等は火山湖水を中和度 (degree of neutralization) という概念で分類し、二つのタイプに分けた。すなわち gas-dominated water (A) と rock-dominated water (B) である。Aは湖底下部への火山ガスの注入が強力であるため、強酸性化した熱水が周囲の岩石によって中和されずに湖水に注入されるタイプである。Bはガスの注入が弱いため、水-岩石相互作用が湖水の化学組成を支配しているタイプの火山湖である。当然湖水の中和度は高くなる。総塩濃度を比べると $A \gg B$, pHは $A \ll B$ である。また、火山湖に注入される火山ガスは決してマグマから放出された一次ガスではなく、火山湖下部にある熱水系を通過した二次的な

ものであるという指摘は重要である。このことはすでに鍵山(1993)によって火山噴火の初期段階を説明するモデルとして提出されていたものであり、大沢(1992)は草津白根湯釜火口湖における火山活動を説明するモデルとして上下二段の熱水溜りを想定した。Varekamp et al.(2000)によればマグマガスの直接の注入はCO₂-richなガスプルームが観察されるかどうかによるとしている。このような火口湖は例が少ないがインドネシアのKeli Mutu火山のTAP火口湖が数少ない例であるとした。火口湖が消滅する段階の噴火活動では一次ガスが直接湖水に注入されているであろう。そのような例としてはPoás(1953-54, 1987-89; Rowe et al., 1992), Ruapehu(1945, 1995-96, Christenson, 2000)が挙げられるであろう。草津白根湯釜湖水面で採取されたガスの組成(野村ほか, 1979)を見ると浅いところ(<2m)ではCO₂が50%以上を占めるのに対して、深部(<30m)ではほとんど10%以下となっている。これはガス-水相互作用により溶けやすいガスが湖水に吸収された結果である。同様のことは火口湖下部の熱水溜まりでも生じているはずであるから、湖水に注入されるガスは二次的な組成を持つことになる。火山ガス主要成分の水への溶解度はHCl, HF > SO₂ > H₂S > CO₂である。湖水のpHが<2であるような場合、H₂Sは溶存ガスとして検出され、SO₂は強い発泡が見られる火口湖でしばしば検出される。

湖面上で採取されたガス成分のうちN₂などを主体としたいわゆるRガスといわれる部分の割合は深度とともに増すが、その³He/⁴He比は火山ガスへのマントル起源ガスの寄与の割合を測るパラメータとして用いられている。このような地球深部由来のガスの混入にヘリウムが用いられるのはこの元素が化学反応に関与しないためである。一般に地球大気を基準にとり、その(³He/⁴He)_{air}比との比*Ra*を比較の対象としている。著者らが採取し、上井によって測定されたカムチャツカのMaly Semiachik 火口湖の*Ra*は8.2~8.5であり、Mid-Oceanic Ridge Basalt(MORB)のそれと同じである(上井, 1995)。日本列島のような沈み込み帯の*Ra*が8より小さい値をとるので、カムチャツカ半島を構成する地殻の特殊性が推定されている。火口湖上でガスを採取し、³He/⁴He比を測定した例は少ないが、Nyos Lakeでの測定例がある(Sano et al., 1990)。火口湖における物質供給源を考える上でできれば測定しておきたいパラメータである。

5.2 湖水の化学組成

火口湖水の化学成分は、(1)下部熱水系、(2)湖水に注入される火山ガス、(3)火口壁との反応、により供給されると考えられる。これは先に述べた火口湖の分類法に空間的な分類を付け加えたものであるが、(1)および(2)が支配的な代表的火口湖水の化学組成をTable 1に示した。これらは超高塩濃度強酸性水(Hypersaline strongly acidic fluid)として鉱床学者に注目されている(例えばAoki, 1991)。草津白根湯釜については下部熱水系から供給される熱水の組成はOhba et al.(1994)よりClについて推定されている。1988~93年に平均4000ppmのClが湖水に注入された。この濃度はこの時期の湖水のCl濃度の約2倍である。これは注入する熱水が流入する表面水によって2倍に希釈されていることを表わしている。1985~87年のPoás火山の場合、逆にClは3倍に濃縮されている。これは湖水の蒸発が流入水を上回っていることを示している(Brantley et al., 1987参照)。Kawah Ijenの場合、1/5に希釈されている(Dellmelle, 1995参照)。いずれのデータもいくつかの仮定の下に算出されているが、Poásの場合、観測時期が噴火の直前であったことを考えれば、草津白根湯釜やKawah Ijenと異なり、火口湖が湖水を濃縮したことは容易に理解できる。草津白根湯釜やKawah Ijenはgas-dominated lakeのうち、それぞれ比較的静穏な火口湖と極めて活動的な火口湖を代表すると考えてよい。一般に火口湖の化学組成は湖底から注入される熱水によって支配されており、湖盆における水-岩石作用の寄与は相対的に小さいと結論される。

Table 1. Chemical compositions of some active crater lakes (mg/L)

Location year	Kawah Ijen 1993	Ruapehu 1973	El Chichon 1982	Yugama 1962	Maly Semiachik 1973
Temp.	—	40	56	20	—
pH	0.28	1.2	0.66	1.0	0.37
Cl	21830	12650	24030	3030	10990
SO ₄	74130	16800	3550	5600	28340
Al	5530	1750	745	295	1554
Na	940	1110	607	52	655
K	1180	202	232	25	86
Ca	911	1750	2110	291	601
Mg	569	1590	424	43	666
Fe	1888	400	914	198	1086
Total	106978	36252	32612	9534	43978

5.3 火山湖の化学進化

火山湖という水容器に火山ガスと熱水が継続的に注入されると、湖水の化学組成はどのように変化して行くだろうか。この問題を系統的に取り上げた報告を著者はまだ見ていないが、多くの論文は、湖水は強い酸性を示す限り、水-岩石作用による中和に向かって動く化学的非平衡系である、として見なして議論を進める立場をとっている。Varekamp et al. (2000)はこの立場を鮮明にして世界の火山湖の総括を行った。そして湯釜、Poás, Ruapehuの三つの火山湖について、それらに注入される中和前の酸のpHはそれぞれ+0.75, -0.8, -0.4であろうと推定した。湖水の酸はH₂S, SO₂などの低、中酸化状態の硫黄の溶存酸素による酸化によって湖水内でも形成されるが、50℃以下の水温、pH 1以下では酸化速度は極めて遅くなるので、その寄与は小さい。

活動的火山湖に注入されるこうした強酸性の熱水の酸の起源は何であろうか。この問題に関連する仕事としてはKazahaya & Shinohara (1991), Shinohara (1991)がある。珪酸塩溶融体から絞り出された流体中のNaClと水が反応して生じるHClが気相に移動した後、再び液相に凝縮して酸となったものであろう。さらにSO₂の不均化反応(disproportionation)によって硫酸を生じる反応も酸の生産に寄与していると考えられる(例えば、Kiyosu & Kurahashi, 1983; Kusakabe & Takano, 1998)。ふつうこのような酸が直接火山湖に注入されることはなく、中和や希釈によってある程度酸濃度が低下した流体が流入しているであろう。しかしPoás (1987-89), Ruapehu (1995-96)のように、マグマの上昇にともなう噴火が持続している期間には、中和や希釈のほとんど無い流体が直接湖水に注入されるであろうから、これが一つの火山湖水組成の極限と考えることができるであろう。Ruapehuの場合、マグマ水蒸気爆発の直前に湖水のpHは0.63に達した(Christenson, 2000)。Poásの場合、マグマの上昇による加熱のため湖水の蒸発が著しく、噴火前にすでにpHは0.1となり、その後-0.43に達した。この値は一応湖水が湖底を覆っているときの最低値である。先に述べた両火山湖の予想極限酸濃度はそれぞれ-0.4, -0.8であるから、Poásはかなり極限值に近いがRuapehuの場合は依然として循環水による希釈が相当残っていることがわかる。この山頂には氷河があり、融雪水が湖水を希釈したためであろう。標高の高い火山湖の場合、火山湖の水収支に対する氷雪の寄与が極めて大きい場合がある。カムチャツカのMaly Semiachikや、詳細は不明であるがアイスランドのGrimsvötnや、火山湖ではないがNevado del Ruiz火山における大規模なlahar(泥流)は融雪水による災害として知られている。

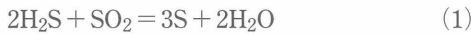
湖水の総塩濃度(TDS)は、文献記録としてはPoásの260g/kgを最高値として、Kawah Ijen(1990年) 102 g/kg, Maly Semiachik(1973年) 44g/kg, Ruapehu(1973年) 36g/kg, El Chichon(1982年) 33g/kgが続く。Kawah Ijenの湖岸では石膏の結晶が見られるが、1996年の調査では37℃で湖水は石膏に対して未飽和であった。採水容器中で石膏を沈殿したので、気温下では過飽和になったことがわかる。湖水の塩濃度は湖水組成に関与する鉱物に対して飽和に達したところで最高値に達する。この観点からさまざまな鉱物の溶解平衡定数をデータベースとする溶液計算ソフトを用いた研究報告がいくつかの火口湖系に対してなされている(例えばDelmelle & Bernard, 1994)。明瞭な飽和に達しているのはSiO₂(quartz, cristobalite, amorphous silica)であるが、その他の鉱物は石膏、重晶石などの硫酸塩を除けばほとんど未飽和である。石膏は温度が上昇すると溶解度が下がるので、Maly Semiachik, Kawah Ijen, Poás, 草津白根湯釜などの火口壁にはかつての熱水の通路とおもわれる割れ目に沿ってきれいな石膏の結晶が見られる。TDSが最も高いKawah Ijen火口湖水は4~6g/kgものアルミニウムを溶解していながら、alunite KAl₃(SO₄)₂(OH)₆やjurbanite AlOHSO₄·5H₂O(van Breemen, 1973)などの硫酸アルミニウム塩に未飽和であるのは興味深い。恐らくAl³⁺はフッ素イオンや硫酸イオンと錯体を形成する上に、硫酸イオン自身もHSO₄⁻や金属イオンとイオン会合体などを形成し、なおかつ高いTDSのため、Al³⁺や硫酸イオンの活量も大きく減少するためであろう。草津白根湯釜では湖水からのaluniteの沈殿が推定されている(Takano & Watanuki, 1990)。Kawah Ijenのような湖水はseepage(漏水)として火口湖から流出したり、溢流として河川水と混合するとこれらの硫酸アルミニウム塩を沈殿するであろう。湖水中の単体硫黄については後述する。

仮に強酸性火口湖水が十分に岩石と反応したとすると、どのような溶液ができるだろうか。そして出来た溶液組成が火口湖の化学組成を説明するだろうか。これらについては酸適定の考え方で溶液/岩石比を変えた場合、どのような鉱物と平衡に達するかとして計算されている(例えばDelmelle & Bernard, 1994)。この試みの背景には、マグマから供給される高温の火山ガスの凝縮のみでは火口湖水の組成を再現できないと言う事実がある。Etna(Gauthier & Le Cloarec, 1998)やAugustine(Symonds et al., 1990)火山の高温ガス凝縮水の典型金属イオン濃度では湖水成分に対して不足なのは明らかであり、また凝縮水は還元的なので硫酸イオン濃度は低く、到底50g/kg以上に達する湖水硫酸イオン濃度を説明し得ない。Kawah Ijenの場合、60gの安山岩を1kgの火山ガス凝縮水に溶解することで、現在の湖水の組成を再現できるという(Delmelle & Bernard, 1994)。これらの結論はすべてSOLVEQ, CHILLER(Reed, 1982; Reed & Spycher, 1984)のような計算ソフトを用いて導かれたものである。細部は別として大筋は正しいと考えられるが、それは当然でこの計算はそうでなければならぬという既存のデータが示すところを、別の方法によって確認したに過ぎない。概してコンピュータモデリングとはそうしたもので、まったく予想もしない新事実が現われることなど稀であるか、単に見落としした予想の再現であることが多い。

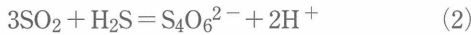
5.4 火口湖における火山ガス相互作用

活動的の火口湖のエコーサウンディングが示すように、湖水には湖底から激しく火山ガスが吹き込まれている。そして湖面では発泡と湧昇流が観察される。湖水表面で採取したガスはいわゆるRガスであり、H₂S, SO₂, CO₂などは少ない。大沢(1992)は草津白根湯釜で湖底に吹き込むガスを直接採取し、SO₂/H₂S比の測定を試みたが、一般にはこれは困難である。ふつう近接する地上の噴気口からのガスで最も高温のガスの組成を以て湖底ガスに置き換えるなどが行われている(例えばRowe et al., 1992)。もちろん両者の組成が同じである保証はないが、水を除いたガス組成はRガスに対してSO₂, H₂S, CO₂濃度が著しく高いのが普通である。これら三成分はいずれも水に溶けるので、湖面採取ガスは湖水に溶けたガスの残分であることがわかる。湖水に溶けたガスはどうなるのだろうか。

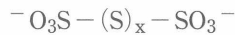
CO₂は強酸性水ではCO₂+H₂CO₃として存在するが、SO₂、H₂Sは反応してさまざまな硫黄化合物を生成する。これはWackenroder Solutionとして古くから知られており、コロイド硫黄の生成に用いられている。活動的火山湖の水が微粒の硫黄で懸濁しているのはこのためである。ただしこの硫黄は強電解質である火山湖水で生じたため、凝集してコロイド状態にはない。反応式は



このほか次のような反応が平行して起こる。



ここでS_xO₆²⁻で表わされているイオンはポリチオン酸とよばれているイオンである。それら一連の化合物は



で表わせる構造を持っている。つまり硫黄の鎖の両端に亜硫酸基が付いている形をしている。自然水にポリチオン酸があることを初めて記載したのはMacLaurin (1911)であり、ニュージーランドのWhite Islandの熱水に五チオン酸を見出した。またロシアの火山学者は1973年のMaly Semiachik火山の火山湖水に>3000ppmの四チオン酸を検出している。これらのポリチオン酸の検出方法は明らかでないが、古典的湿式化学分析法によったものと思われる。Takano (1987)はHPLCにより草津白根湯釜火山湖水の一連のポリチオン酸を定量した。この化合物の硫黄原子数xの値は普通3以上で、湯釜火山湖水ではx=10までが確認されている(Takano & Watanuki, 1988)。他方x=40に達するポリチオン酸が化学合成されている(Weitz et al., 1956)。硫黄原子の数が増すに連れ、それは次第に親水性のコロイドに近づく。この現象については後に触れる。著者らのその後の調査によって、ポリチオン酸が活動的火山湖水には極く普通に存在するイオンであることが明らかとなった。しかもその濃度レベルは数千ppmであることもめづらしいことではなく、時に9000ppmを超える場合があることがわかってきた(Table 2)。したがって活動的火山湖ではポリチオン酸は微量成分ではなく、主成分の一角を占めると考える必要がある。コンピュータソフトによる火山湖水のモデル計算にはこのイオンを考慮する必要があるが、一般には無視されているし、せいぜい硫酸イオンとして近似的に取り扱われているに過ぎない(例えば、Sriwana et al., 2000)。ポリチオン酸は後述するように、火山活動とともに変化するので、無視できる場合もある。しかしどの時期の湖水を取り扱うかで変わってくるので、あらかじめその濃度をチェックしておくことが不可欠となる。

Table 2. Polythionate concentrations of some active crater lakes (mg/L)

Name	S ₄ O ₆	S ₅ O ₆	S ₆ O ₆	Total
Yugama	1390	2650	—	>4040
Poás	4290	3200	890	9010
Rincon de la Vieja	2160	1230	466	3886
Keli Mutu	632	575	238	1445
Kawah Ijen	422	466	240	1128
Kawah Putih	1673	1708	841	4222
Ruapehu	550	443	135	1128
Maly Semiachik	1060	1030	454	2544

5.5 火山活動にともなうポリチオン酸の濃度変化

ポリチオン酸の生成過程から見て、それらの濃度が湖水に吹き込まれるガスのSO₂/H₂S比によって変化することが予想される。そこでこれまでに採水した湯釜水(1960~88)のポリチオン酸濃度を時間軸に沿って並べて見ると、1982~83年の噴火活動の前までは1000~4000ppmレベルであったが、噴火直前から検出限界以下になるような変化を示した(Takano et al., 1990)。その後の室内実験

によれば、ポリチオン酸の生成、消滅、各同族体の存在比や濃度は明らかに湖水に吹き込まれる火山ガスの $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比によって変化する (Fig. 6). したがって火口湖のポリチオン酸濃度は他の無機イオンと異なり、火山活動の変化にともなって変換することが知られている $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比によって変化するものと推定された。この比が高いときにはS原子数の小さい $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ が卓越し、低いときにはSが多いものが増える。これはポリチオン酸のS鎖部分が H_2S のポリメリゼーションによって形成されることを考えれば納得がいく。あまりに H_2S が卓越すると、もはやポリチオン酸の生成は起こらず、単体硫黄が生成するのうなずける。そして SO_2 が多すぎるとやはりポリチオン酸が生成しないのも同様の考察により説明できる。またすでに存在しているポリチオン酸は活動期の高い水温と $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 比によって消滅するのである。このような現象はPoás火山で明瞭に観察された (Fig.7, Rowe et al., 1992).

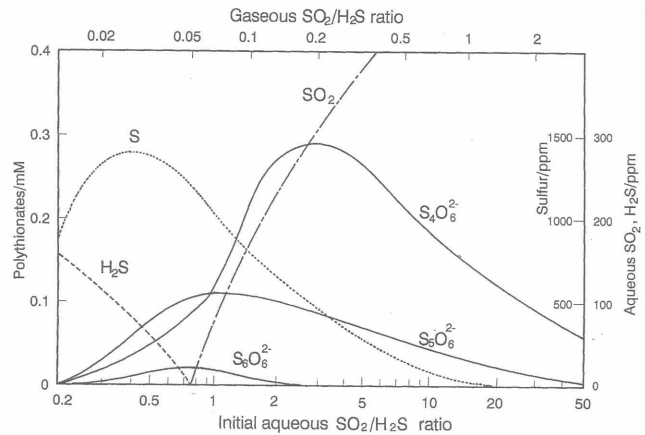


Fig. 6 Distributional variation of aqueous sulfur species with $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ ratios (after Takano et al., 1994a)

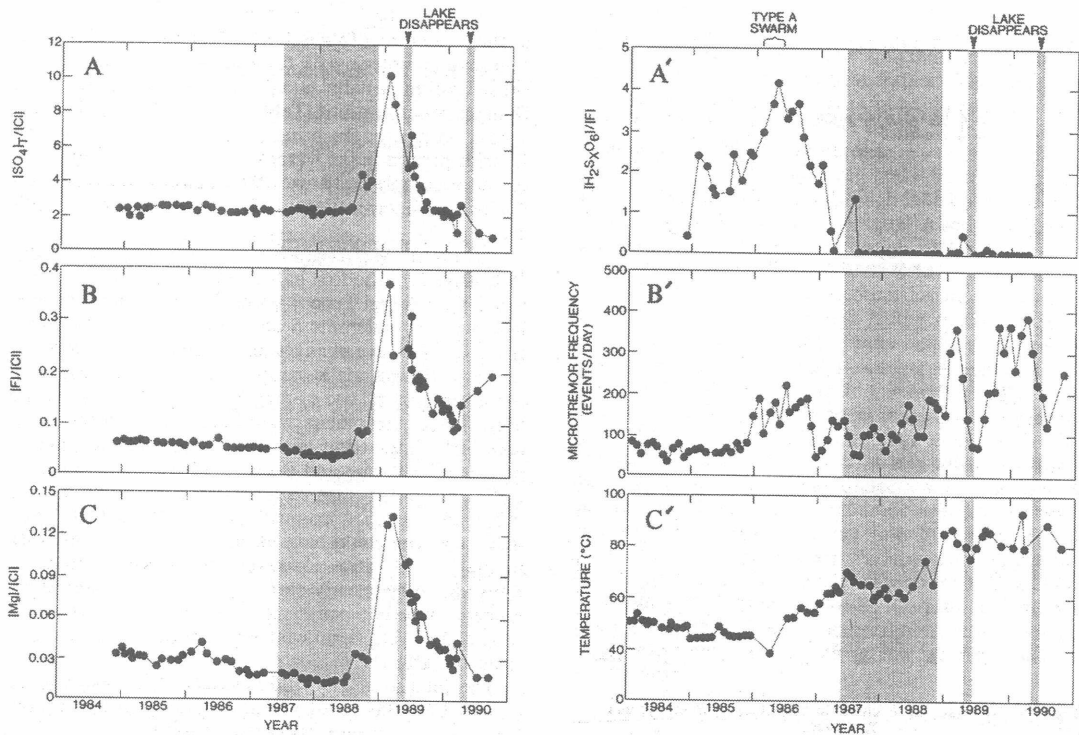


Fig. 7 Variation of A: sulfate, B: fluoride, C: magnesium, A': polythionates, B': microtremor, and C': temperature at the Poás crater lake, Costa Rica. The shaded area in each figure shows eruptive periods. Note polythionates only show clear pre-eruptive changes

5.6 ポリチオン酸による湖底噴火予知

火山湖で噴火が起こった場合、真っ先に心配されるのはlahar(泥流)である。大量の湖水と土石が奔流となって山腹を流れ下り、流路に当たる地域を破壊し尽くす。こうした災害を頻繁に起こすので有名なのがインドネシアのKelut火山である。1919, 1966年の噴火ではそれぞれ5110および210人の死者を出している。またGalunggungの1822年の噴火では3600人が死亡した(Blong, 1984)。このような大規模なlaharを防ぐためにインドネシアでは火山湖から排水するためのトンネルを掘って湖水の水位を下けている。日本でも草津白根湯釜でかつて火山湖にトンネルを穿ち、排水して、湖底の沈殿硫黄を採掘した例がある。先の二つのインドネシア火山湖の水はほぼ中性であるので排水を河川に放出しても大禍無いが、Kawah Ijen, Kawah Putih, そして草津湯釜のような強酸性の湖水を河川に放出すれば、流域の農業や、生態系に甚大な影響を及ぼす恐れがあるので、laharの防災対策として湖水を排出する方法は執れない。したがってlaharを前提とした防災対策を立てざるを得ない。どの場合でもそうであるが、完全な対策は不可能であるので、噴火を出来るだけ早く予知して被害を最小限に止める努力をするのが最善であろう。

火山活動のモニタリングには物理的、測地学的、化学的な三つの方法が取られている。前二者はすべての火山で使用可能であるが、化学的方法は火山湖底噴火予知にはこれまで有効ではなかった。化学的モニタリングの主力は火山ガスの組成変動観測である。火山湖では火山ガスは水に吸収されるので、この方法は原理的に使えない。代替りの手段として湖水のMg/Cl比(Giggenbach, 1974)、湖水温度、伝導度(平林, 1999)などの観測がなされたが、ほとんどが噴火と同時に(co-eruptive)か、噴火後(post-eruptive)な変化を捕えたに過ぎないのは残念である。著者らは化学的モニタリングの一つの新しい方法として、先に述べた、活動的火山湖に普遍的に存在するポリチオン酸をモニターする方法を提案した(Takano, 1987; Takano & Watanuki, 1990; Takano et al., 1994a)。

1982~83年に起きた草津白根湯釜の噴火の前後におけるポリチオン酸の濃度を調べて見ると、噴火前に>1000ppmレベルあったポリチオン酸が、約1ヵ月前に検出限界以下になったことがわかった。その後噴火の休止期には直ちに再生されてくることが明らかとなった。このことからポリチオン酸は火山活動に対応してかなり敏感に変動することが推定されたのである。これを契機として世界のさまざまな火山湖のポリチオン酸の挙動を調べた結果、この現象が湯釜火山湖のみに起こるのではなく、活動的火山湖に普遍的に見られる現象であると結論された。現在この方法はコスタリカやインドネシアの研究者によって各々の国の火山湖の観測に使用されつつある。

火山観測データの備えるべき要件の一つにデータの連続性の問題がある。つまり集積するデータは可能な限り連続であることが望ましい。それは異常を見逃さないための必要条件である。化学的に火山をモニターするということは、基本的には火山における物質の移動や変化を捕えることに外ならない。そうした変化は最終的には電気シグナルに変換されて、送信、蓄積、解析にかけられる。現在の技術では何らかの変化を電子シグナルに変換できれば、あとの信号処理は比較的容易である。問題は火山湖において何を測定すべきかが第一の課題であり、次にそれを電子シグナルに忠実にまた感度よく、安定して変換できるトランスデューサー(シグナル変換器)を開発することが重要となる。火山湖に対してこれまでに試みられたのは、温度(Ruapehu, Hurst, 1980)、伝導度(草津白根湯釜, 平林, 1999)、水位(草津白根湯釜, 平林, 1999)、音響(Kelut, Vandemeulebrouck et al., 2000; 草津白根湯釜, 平林, 1999)などの連続観測である。これで明らかのように化学センサーを用いた観測はこれまで試みられていない。測定しようとする化学成分に対して選択的に応答し、酸性水に対して長期にわたり安定した動作を行う化学センサーが見つからないことがその理由である。例えばRuapehu火山のCrater Lakeで定期的に観測されているMg/Cl比を連続観測するためにはMgおよびClに対する良いセンサーが必要であるが、イオン選択電極は火山湖条件下では耐久性、選択性の

点で実用にならない。火山の化学モニタリングは火口湖観測に限らず、物理的モニタリングに対して20年遅れているといわれるのはこのような難点を克服できないためである。

著者らは新しい観測成分として登場したポリチオン酸の連続観測を試みた。センサーは市販の硝酸イオン電極を使用した。微生物学方面の雑誌にこの電極がポリチオン酸にも応答するとする論文が出ていたのがヒントになった(Tuovinn & Nicholas, 1977; Fujiwara et al., 1988)。そのプロトタイプは1991年に草津湯釜に設置された(大沢, 1989)が、やはり気象条件、湖水の酸のために十分な機能を発揮することが出来なかった。この電極はpH2.5~11であればある程度の寿命があるとされている。湯釜水はpH1~2であるので、電極を常時湖水に浸すわけにはいかない。そこで湖水を汲上げて電極を浸し、測定後電極を水で洗う方法をとったが、厳冬季には-15℃にもなる低温のため、洗浄水、汲上げた湖水ともに凍ってしまうのみならず、バッテリーも十分に作動しなくなるなどのトラブルが相次いだ。この経験を踏まえて設置したモニタリング装置をFig. 8に示した。基本的

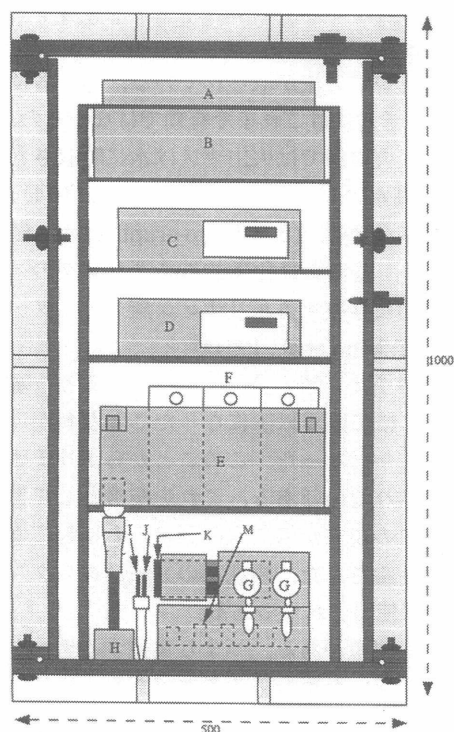


Fig. 8 The design of the submersible polythionate-monitoring station placed in the Kusatsu-Shirane Yugama crater lake. A: data rogger, B:electronic controlling box, C, D: mV meters for measuring pH and polythionates, E: reservoir and waiste tanks for the liquid-flow system, F: battery, G: high pressure pump heads, H: electrode cell, I: thermocouple, J: pH electrode, and K: sup-presser cell to reduce pH of sample solutions. The whole system is set in a thick-wall PVC cylindrical tanks of which inner space is pressurized to prevent from the invasion of acidic lake water

設計思想はプロトタイプと同じであるが、センサーとデータロガーを収納したタンクを湖水中に沈めておく点が異なっている。Fig. 9は湖面での設置作業を示す。信号は水中のケーブルにより、地上の中継点に送られ、そこからさらに無線で観測ステーションに送られて、最終的に電話回線を通じて大学に送られる仕組みとした(Takano et al., 2000)。湖水内部は厳冬季でも氷結しないのでこの点は有利であるが、装置の点検、バッテリーの交換などの作業を湖面で行わなければならない不便がある。ともかく11~12月に観測を継続したが、約2週間ほどのデータがとれただけで送信がストップした。春に装置を引き上げて点検した結果、漏水による電気系統のトラブルが原因であることがわかった。Gamo et al. (1994)は海中2000 mに沈める自動比色分析器を試作している。この装置のその後の発展は如何かであろうか。装置が複雑になるほど故障も多くなるが、実用化したのであろうか。我々の仕事はその後は経費

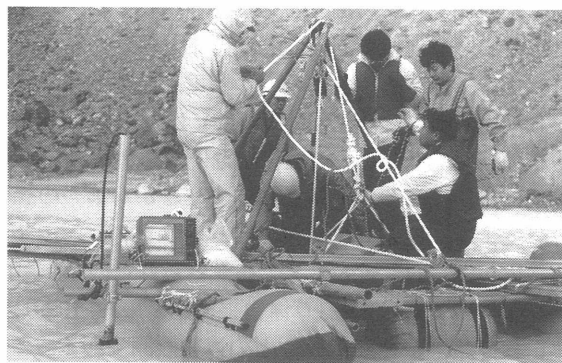


Fig. 9 Peoples working for putting the monitoring station into the Yugama crater lake. The recorder on the boat is for echo-sounding. Sound-emiting and sensing device is installed at the tip of the vertical shaft (left) of the boat

の関係で中断したままである。今後継続が可能になれば、次の点を改良すべきであると考えている。

- (1) 硝酸イオンセンサーの代わりに紫外吸光法を採用する、
- (2) 沈めるタンクを小型化する。

(1)は硝酸イオン電極の耐酸性およびシグナルの安定性に超え難い難点があることがわかったためにとった対策である。紫外光はポリチオン酸によって強く吸収されるので感度良く検出できる反面、選択性に難があるが、湖水の化学成分のなかでポリチオン酸ほどの吸収を示す成分は見当たらないので可能であろう。(2)は湖面上での点検を容易にするためである。以上の経緯から、火山湖の化学成分の連続観測一つとっても容易でない仕事であることがわかる。化学を頼みとする研究者にとってこれは当分の間チャレンジングな仕事であり続けるであろう。

6. 湖底溶融硫黄の化学

草津温泉を訪れる人は山頂の湯釜火山湖を眺める機会を持たれるであろう。その際湖面の中心部から黄色の硫黄が噴き出して湖面を漂う様子が目に止まるであろう。かつてOhashi(1919)はこの湖面に浮遊してくる硫黄の詳細な記載を行った。これは英文で書かれたので、火山湖の硫黄に関する先駆的研究として世界に知られている。湯釜の底に溶けた硫黄の溜まりがあることは、この論文以来良く知られるようになったが、その後この硫黄に着目した研究はほとんど見当たらず、虎石・富永(1940)による蔵王お釜の、また福富(1966)による登別温泉大湯沼の浮遊硫黄についての記載と、小坂ら(1980)による草津湯釜の硫黄溜まりの温度測定があるのみである。外国ではカムチャツカのUzon Caldera内のBannoe Lake(Karpov et al., 1998), Maly Semiachik(Takano et al., 1995), コスタリカのPoás(Bennett & Racchini, 1978), Kawah Ijen(Delmelle & Bernard, 1994), Ruapehu Crater Lake(Giggenbach, 1974)などの火山湖について記載がある。これらは湖底噴火にとまって放出されたpyroclastic sulfur(火山噴出物に伴う硫黄の塊)や球状硫黄粒子などを記載したもので、湖底溶融硫黄の形成過程とその化学的性質、さらに火山活動との関係にまで踏み込んだ研究ではなかったのである。著者がこの硫黄に興味を持った動機は次のようなものであった。1982~83年の湯釜の噴火以来、草津町は人員を常時火山壁上に配置して湖面の異常を監視しようとしていた。こうして湖面の湧昇点の変化や浮遊硫黄の量、色などが記録されたが、浮遊硫黄は湖底の活動中心から表面に現われるだけに、湖底の活動状況に関する情報を持っているはずだと考えたのである。例えば硫黄の色の変化は湖底のどのような状況を表わしているかがわかれば、監視もやり易くなるであろう。そこでいろいろな時期にさまざまな形態の浮遊硫黄を集めるとともに、湖底の溶融硫黄も採取した(Fig. 10)。

浮遊硫黄の性質でまず気の付くことは、これがさまざまな形態の硫黄の集合体であることである。1~2 mmの黄、黒色球状、半球状の粒子が、黄色や白色などフィルム状の硫黄に絡められて帯状を呈し、湖面を浮遊している。硫黄の密度は 2.07g/cm^3 であるから普通なら湖面に現われないが、球状の硫黄は中空であるため、浮きの役割を果たしている。この状況を鮮明に捕えたカラー写真記録が下谷(1985)によって残されている。これら浮遊硫黄の採取の過程で著者は湖面を漂う浮遊硫黄

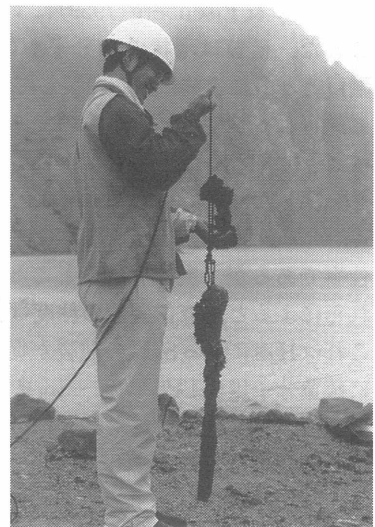


Fig. 10 Molten sulfur coated the maximum temperature thermometer with iron chain and rope. The depth of the subaqueous molten sulfur lake was about 1.4m

がガスを溶解していることに気付いた。その臭気からSO₂であることがわかったので、ガス検知管で調べるとH₂Sも溶解していることが明らかとなった。これらのガスは湖面を浮遊する間に水中に抜けていく結果、帯状の浮遊硫黄の間隙水中に高い濃度(3390 ppm)のポリチオン酸が検出された。当時の湖水のポリチオン酸濃度は1 ppmであるから、このポリチオン酸は明らかに浮遊硫黄から放出されたガスによって形成されたことがわかる(Takano et al., 1994b)。

帯状浮遊硫黄は湖面に浮上して暫くは弾性を持っている。いわゆるゴム状硫黄は融点を遥かに超える温度に加熱した液体硫黄を急冷することによって得られる(千谷, 1959)。実測によれば当時の湖底溶融硫黄溜まりの温度は125℃前後であるから、この液体硫黄を急冷してもゴム状硫黄は得られないはずである。浮遊硫黄からガスが抜けたものはもはや弾性を示さないことから、浮遊硫黄に溶解するSO₂, H₂Sが湖底溶融硫黄の物性に大きな影響を与えていることがわかる。Fig. 11に示すように斜方硫黄は119℃で融解し、その粘度は159℃まで下がり続ける。しかしこの温度を境に温度上昇とともに粘度は急上昇して、ほとんど流動性を失ってしまう。この奇妙な粘性変化はTobolsky & Eisenberg(1959)によって見事に説明された。硫黄は環状のS₈分子からなっているが、融解とともに次第に環が開裂して鎖状分子となり159℃でこの鎖状分子の結合による高分子化が急激に進行して粘度上昇を示すのである。これは純粋な硫黄が示す性質であるが、湖底溶融硫黄の場合はどうであろうか。著者は特に溶融硫黄にSO₂, H₂Sが溶解した場合の粘度変化に興味を持ってデータを探した結果、Wiewiorowski & Touroによる一連の研究(Touro & Wiewiorowski, 1966a, 1966b; Wiewiorowski & Touro, 1966)に触れることが出来た。約30年も前の論文で石油の生成に関連した仕事であるが、実に意外なところで役に立つものであるとの印象を強く持った出来事であった。これらによると、液体硫黄の粘度はH₂S 1気圧下では温度とともに直ちに上昇するのである(Fig. 11)。これはH₂SによるS₈環の開裂が促進され、一部高分子化が進行するためと考えられた。これとともに硫黄分子はS₈以外にS₆~S₁₅までの環状硫黄分子の状態で存在すること、H₂S_x, HS₈SO₃Hなどの分子の存在も推定された。

湖底溶融硫黄の溜まりの温度を推定できれば、湖底に吹き込む火山ガスの温度を知ることが出来る。火山噴気口によく観察される硫黄は湖底溶融硫黄と異なり、環状S₇分子をほとんど含まない。室内実験によれば環状S₇/S₈比は温度に直線的に依存する。

$$(S_7/S_8) \times 100 = 0.0346T - 3.71 \quad (T > 120^\circ\text{C})$$

この関係を用いてこれまで収集したさまざまな火口湖の湖底溶融硫黄の温度を推定した結果を実測温度と比較した(Table 3)。まずまずの一致と言えようか。

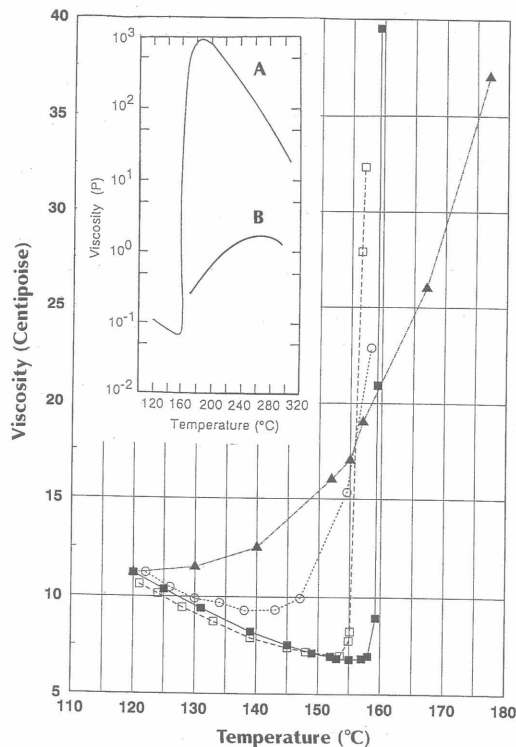


Fig. 11 Temperature-viscosity diagram of liquid sulfur. Solid squares and solid triangles show pure and H₂S-dissolved sulfur, respectively. A and B in the inset show the behaviors of pure and 0.18 w/w % H₂S-dissolving sulfur at the wider temperature-viscosity range, respectively (after Takano et al., 1994b)

Table 3. Estimated temperatures of subaqueous molten sulfur lakes at active crater lakes

Sample	S ₇ (%)	S ₈ (%)	Insol (%)	S ₇ /S ₈ × 10 ⁻²	Temperature (°C)		
					calc.	obs.	dif.
Yugama-1	0.45	83.12	16.43	0.55	123	123	0
Yugama-2	0.54	89.18	10.28	0.60	125	123	2
Yugama-3	0.64	91.73	7.63	0.69	127	123	1
Yugama-4	0.56	83.29	16.15	0.67	127	126	1
Bannoe	0.79	28.79	70.53	2.4	177	175	2

ところで下谷(1985)は湯釜の湖底硫黄について極めて重要な発見をしている。湖底噴気活動が活発なときには硫黄溜まりが約5mも上昇したというものである。著者はこの現象が硫黄の物性に関連していると考えて、恐らく硫黄溜まりが温度上昇にともなう粘性の増大のため、下谷(1985)の想像したように噴気ガスの圧力によって餅のように膨らんだと考えた。その頃Hurst et al.(1991)はRuapehu火山のCrater Lakeの湖水温度の周期的な変動を湖底の熔融硫黄溜まりの物性変化で説明した。彼等は先に述べた液体硫黄の粘性の温度変化を基にして湖水への熱供給の変化を考えたのであるが、これを知ったとき、先を越されたと思うと同時に完全に説得されたとは感じなかった。一つにはその頃すでに熔融硫黄のガスの影響を考えていたため、これはさらに検討すべき問題として残ったのである。Hurst et al.(1991)に代わる説明を入れた論文をあまり間を置かず投稿したが、火山湖に関する特集論文集であったため、出版が遅れて1994年に印刷された経緯がある。論文の趣旨を説明するとあまりに長くなるので、詳細はTakano et al., 1994aおよびTakano et al., 1994bを参照されたい。

7. 火山湖は無生物世界か

「地球上に完全な無生物界があるのだろうか」とは、生物学に無知な著者が草津白根湯釜火山湖に硫黄バクテリアを発見したときの感想である。温泉科学に多少とも触れている著者は微生物学者がさまざまなバクテリアを温泉に見い出していることは知っていたが、それが自らの研究課題と重なってくるとは予想もしなかった。ポリチオン酸の濃度変化が火山活動と連動している可能性を確かなものとするために、一応硫黄バクテリアの影響の有無を調べておこうというのが当初の目的であった。近くの微生物学者に問いあわせると、pH=1という条件下では意見がわかれてどちらとも決しないので、東邦大学の高柳、杉森両氏に現地に来てもらって、直接湖水を顕微鏡下で調べてもらうことにした。その結果バクテリアとおぼしき運動体を認めたので、培養によって菌種と性質を検討し、硫黄酸化細菌 *Thiobacillus thiooxidans* (Fig. 12), *Thiobacillus ferrooxidans* の二種を同定できた。前者は主として湖水に、後者は湖岸の土壌および流入水のなかに生息することが明らかになったのである(Takano et al., 1997)。両者とも還元態硫黄化合物を分子状酸素によって酸化して電子とエネルギーを得ており、湖水中のCO₂を還元して必要な有機物を合成する細菌(Bacteria, 真正細菌)の一種である(例えば分類に関してはOlsen et al., 1994; 特殊環境に生息する細菌に関しては杉森, 1994参照)。

これらを湖水および湯釜の土壌から分離し、実験室で培養してそれらの硫黄化合物酸化特性を調べたところ、H₂S > S₄O₆²⁻ > S₅O₆²⁻ > S₆O₆²⁻ > S₈の順に酸化することがわかった。S₃O₆²⁻はポリチオン酸の一族であるが、硫黄酸化菌によって酸化されないという(Tuovinen & Nicholas, 1977)。またこのイオンは強酸性下では不安定であり、湯釜水にはほとんど検出されていない。以上の還元

態硫黄化合物はいずれも硫酸イオンにまで酸化されるが、当時湯釜は1982～83年の噴火後、活動が徐々に衰退して湖水でのポリチオン酸の生成はほとんど見られない状態にあった。この環境下では硫黄酸化細菌は湖水中に溶けている H_2S を酸化していたはずである。また火口壁内の土壌中の硫黄も酸化されているから、生じる SO_4^{2-} の硫黄は同位体的に軽くなっていることも予想された。湖水の硫酸イオンの硫黄同位体についてはSakai (1957)によって $\delta^{34}S + 22.4$ が得られており、非常に重い硫黄である。そこで1956～1989までの湖水の硫酸イオンの硫黄同位体シフトを調べて見ると、1982～83年の噴火を境に次第に小さくなっていることが見えてきた(Ohsawa et al., 1993)。その後、日下部(1997)によってこの測定は継続され、1990年の湖水中におけるマッドブルーム(噴出泥硫)の発生を伴った火山活動の活発化以後しだいに上昇し、1970年代の+20%に戻ったことがわかった。硫酸イオンの硫黄同位体シフトに見られるこのような変化は、恐らく湖底の噴気熱水活動が弱まった

時期における微生物起源の軽い硫酸の寄与の相対的増加に帰することができるであろう。この硫黄同位体比の減少と回復は湯釜における物質収支と密接な関係があるはずである。このアイデアに基づいて湯釜におけるマスバランスの計算を試みた(Takano et al., 1997; 高野, 1997)。この結果湯釜湖水において硫黄酸化菌は $8.4g/m^2/day$ の速度で硫化水素を硫酸に酸化し、湖岸では $9.5g/m^2/day$ で単体硫黄を硫酸に変えていることが推定された。これらの値をYellowstone National ParkにおけるShoen(1969)の測定値($7.5 \sim 15.1g/m^2/day$)と比較すると、ほぼ同程度であることがわかる。他方室住ら(1966)によるデータを用いたShoen(1969)の計算によると、登別温泉大湯沼におけるそれは $75g/m^2/day$ となり、約9倍の速度を示した。これは大湯沼の $pH(=3)$ と温度($42^\circ C$)が湯釜のそれら($pH=1.5, 25^\circ C$)より格段に微生物活動に好都合であるためであろう。

なぜこれらの微生物はこのような極めて厳しい環境に生きているのだろうか。Brock & Darland (1970)は当時のデータを用いて微生物の息できる温度、 pH 限界を調べた。 pH が1より下がると微生物の増殖は、高温と同様見られなくなるというのが結論である。これが必ずしも正しくないのはその後深海底で $>100^\circ C$ の温度で活動する細菌が発見されたり(Jørgensen et al., 1992)、カリフォルニアの鉄鉱山の鉱道内の排水($pH < 0, 40^\circ C$)で活動する微生物の存在が確認されたり(Rodgers et al., 1996)したことで明らかである。人も海拔4000mを超える寒冷な高地に住むことがあるように、バクテリアも生存競争に敗れた微生物が、普通ではとても暮らせない環境に適応して行ったのであろうか。生物学に無知な著者に微生物学者は魅力的な答えを示してくれる。いわく「それらはかつて地球の創世紀に一般的であった環境下で生きた生物の生き残りである」と。牧(1996)の総説によれば、地球大気が酸素に乏しく還元的であった時代はS(硫黄)ーワールド、約20億年以前に分子状酸素が急速に増加した後の世界をO(酸素)ーワールドと呼ぶことができるという。現在大気中の酸素が20%にも達する世界は生物にとってまさにO(酸素)ーワールドであるわけであるが、局所的に

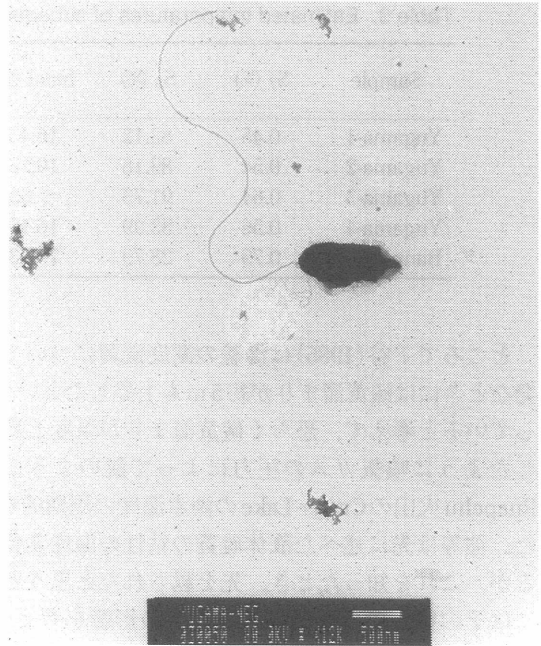


Fig. 12 Electron micrographic figure of sulfur-oxidizing bacteria, *Thiobacillus thiooxidans*, collected from Yugama crater lake, Kusatsu-Shirane volcano ($\times 12000$, by courtesy of Sugimori, K.)

は依然としてこれら二つの世界が相接して存在している。例えば黒海や海洋とその堆積物などは両者が接している環境である。それなら火山湖は生物進化を考える上で生物にとってどのような環境であるのか。

このような考察を進める上で Ivanov & Karavaiko (1966) による Golovnin Caldera (国後島, 一菱内湖), Schwartz & Schwartz (1979) による登別大湯沼, Ljunggren (1960) によるガテマラの Laguna Ixpaco, 牧 (1995) による松尾五色沼に関する研究は極めて示唆に富んでいる。インドネシアの

Keli Mutu 火山湖は年によって、また雨季と乾季で三つの湖水の色(赤, 淡青, 緑, 茶褐色, 黒, 白)が変わるので有名である (Pasternack & Varekamp, 1994)。この湖水の色のコントラストが多くの観光客を引き付けており、インドネシア紙幣 (5000 Rupia) に印刷されている (Fig. 13)。中心にある火山湖 (TiN) は pH が < 1 であり、最も活発な活動を示し淡緑~淡青 (昇温時に白) を呈するので硫黄やシリカの懸濁による変化であろう。TiN の両側の火山湖 (TAP, pH 1.8; TAM, pH 3) の色が赤から茶、そして黒に変化するの Pasternack & Varekamp (1994) によれば、湖水の酸化還元環境の変化にともなう Fe_2O_3 や FeS_2 の懸濁によるものである。TAP や TAM の色変化には恐らく硫黄酸化細菌 *Thiobacillus ferrooxidans* のような菌が一役かっているに違いない。そうだとすれば、人々は細菌が演出する壮大なカラーショーを見物していることになる。

先に述べたように初期地球環境が S-ワールドであるとき、分子進化の系統樹で最も古い分岐にある硫黄酸化細菌は嫌気代謝に依存して生活していたと言われるが、太古の地球では遊離の酸素は大気に少なかったと思われる。いったい酸素以外の電子受容体があったのだろうか。これは著者のような微生物学に無知な者が抱く自然な疑問である。一説によると 34 億年前に硫酸還元菌が活躍したとされている (Ohmoto et al., 1993) が、そのころの大気の酸素分圧は現在の 1% 以下と推定されているので、硫酸イオンがそもそも存在したのかなどの疑問が相次ぐのである。山本ら (1997) によれば、前の疑問にはまだ答えが無いらしい。ともかく火山湖を原始海洋のモデルと見なすことも可能で、この環境における微生物の生態を調べることは生命進化の研究に何がしか寄与するところなることを期待している。

8. 貴金属濃集のゆりかご

1987年に青木らは恐山のカルデラ内にある火山湖の周辺に金、銀を高濃度に含む鉱化体を見出した (Aoki, 1991)。また鹿児島県の菱刈、春日鉱床は硫酸酸性の鉱液によってもたらされたようで、かつてのカルデラあるいは火山湖の下部に形成されたと推定されている (Izawa, 1991)。Poorter et al. (1989) はインドネシア、小スンダ列島にある Pantar 島の Sirung 火山の火山湖岸に湧出する沸騰泉 (pH 1.4, Cl 116g/l, SO_4 1.74 g/l) が、沈み込み帯の安山岩質火山活動にともなう porphyry Cu (斑岩銅鉱) 型鉱床形成に関与する熱水であると推定している。この分野はいまだに組織的研究が無いが、それだけに今後有望な研究方向であると思われる。



Fig. 13 Indonesian money printing the contrasting colors of three crater lakes at Keli Mutu volcano, Flores Island, Indonesia. From left to right: Tiwu Ata Polo (enchanted lake, TAP; red), Tiwu Nua Muri Koochi Fah (lake of young men and maidens, TIN; blue) and Tiwu Ata Mbupu (lake of elders, TAM; yellow green)

9. 火口湖研究のゆくえ

これまで長々と火口湖に関する研究を述べてきたが、今後この研究がどのように推移していくのか、またどの方向への研究がなされるべきであるかについて私見を述べて見たい。考えられるトピックスとしては、

- (1) 湖底噴火予知に関する研究
- (2) 火口湖における生命研究
- (3) 鉱床形成場としての火口湖研究

が挙げられる。(1)に関しては実用的見地から今後も人々によって災害を軽減するための努力が継続されるものと思われる。その発展のためには何といたっても材料科学の進歩が欠かせないと思う。火口湖の物理、化学、気象条件は格段に厳しいためである。この仕事は一種の総合科学であるので、異分野の人々との協力が必要であろう。(2)に関しては最近目覚ましい進歩を遂げている分子生物学の知識と方法が求められる。地球化学者は地球科学者でなければならない理由がここにもある。研究の発展とともに研究者自身が変わって行かなくてはならないが、言うは易く行うは難しであることはどこでも同じであるのが辛いところである。(3)についてはこの観点から組織的に研究が行われた例は著者の知る限り無い。今日日本の金属鉱床は壊滅状態にあり、わずかに金鉱床が稼働しているに過ぎない。この研究は鉱床学者との協力が無ければ大きな発展は望めまい。一時盛況であった黒鉱鉱床の探鉱も新しい探鉱指針が生まれて、続々と発見された経緯がある。火口湖システムによる貴金属濃集のメカニズムの理解が進めば、第二の盛況がもたらされるのも夢ではないであろう。

10. おわりに

火口湖研究の進歩と現状を手早く知りたい向きには、Geochemical Journal Vol.28, No.3(1994)およびJournal of Volcanology and Geothermal Research Vol. 97(2000)などのCrater Lakes 特別号が参考になるであろう。現在は未調査の火口湖の調査結果が逐次報告され、蓄積されている段階であるが、ほぼ一段落した感がある。それはPasternack & Varekamp(1997)やVarekamp et al.(2000)による総説によって物理的、化学的特徴が纏められたことに現われている。火口湖は荒々しくも美しい。我々の間かけによってまだまだ色々な姿を見せてくれるはずであるが、問題は何をどう問かけるかである。いまや著者に許された分量をはるかに超えてしまったと思われるのでここで終わりとす。

本稿は平成12年8月27日に第53回日本温泉科学会大会の特別講演として発表したものをまとめたものである。

謝 辞

この総説を書く機会を与えられた佐々木信行氏および原稿に対して貴重な助言を寄せられた査読者の方々に感謝いたします。また下谷昌幸氏は著者が世界の火口湖の实地研究に踏み出す端緒を与えてくださいました。此処に記して感謝の意を表します。

文 献

- Aoki, M. (1991) Gold and base metal mineralization in an evolving hydrothermal system at Osorezan, northern Honshu, Japan. Geol. Surv. Jpn, Report No. 277, 67-70.
Bennett, F. D. and Racchini, S. M. (1978) Subaqueous sulfur lake in Volcan Poás. Nature, 271, 342-

344.

- Blong, R. J. (1984) *Volcanic Hazards. A Sourcebook on the Effects of Eruptions.* Academic Press, Sydney. pp.42-47.
- Brantley, S. L., Borgia, A., Rowe Jr., G. L., Fernandez, J. F. and Reynold, J. R. (1987) Poás volcano crater lake as a condenser for acid metal-rich brine. *Nature*, **330**, 470-472.
- van Breemen, N. (1973) Dissolved aluminum in acid sulfate soils and in acid mine waters. *Soil Sci. Soc. Amer., Proc.*, **37**, 694-697.
- Brock, T. D. and Darland, G. K. (1970) Bacterial growth rates above 90 °C in Yellowstone Hot Springs. *Science*, **164**, 1411-1412.
- 千谷利三 (1959) 無機化学 中巻 産業図書 pp. 976-982.
- Christenson, B. W. (2000) Geochemistry of fluids associated with the 1995-1996 eruption of Mt. Ruapehu, New Zealand: signatures and processes on the magmatic-hydrothermal system. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **97**, 1-30.
- Dellmelle, P. (1995) Geochemical, isotopic and heat budget study of two volcano-hosted hydrothermal systems: the acid crater lakes of Kawah Ijen, Indonesia, and Taal, Philippines, volcanoes. Ph. D. dissertation. Universite Libre de Bruxelles.
- Delmelle, P. and Bernard, A. (1994) Geochemistry, mineralogy, and chemical modeling of the acid crater lake of Kawah Ijen volcano, Indonesia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2445-2460.
- Friedlander, B. (1898) Some notes on the volcanoes of the Taupo District. *Trans. N.Z. Inst.*, **31**, 498-510.
- Fujiwara, Y., Ohsawa, S., Watanuki, K. and Takano, B. (1988) Determination of polythionates in an active crater lake by nitrate ion-selective electrode. *Geochem. J.*, **22**, 249-256.
- 福富孝治 (1966) 登別温泉の地球物理学的研究の概要, *温泉科学*, **16**, 51-59.
- Gamo, T., Sakai, H., Nakayama, E., Ishida, K. and Kimoto, H. (1994) A submersible flow-through analyzer for in situ colorimetric measurement down to 2000m depth in the ocean. *Anal. Sci.*, **10**, 843-848.
- Gauthier, P. J. and Le Cloarec, M. F. (1998) Variability of alkali and heavy metal fluxes released by Mt. Etna volcano, between 1991 and 1995. *J. Volcano. Geotherm. Res.*, **81**, 311-326.
- Giggenbach, W. (1974) The chemistry of Crater Lake, Mt. Ruapehu (New Zealand) during and after the 1971 active period. *N. Z. J. Sci.*, **17**, 33-45.
- 平林順一 (1999) 火山流体の生成と火山活動, *温泉科学*, **49**, 99-105.
- Hurst, A. W. (1980) Temperature observations of Crater Lake, Mt Ruapehu, New Zealand, using temperature telemetry Buoys. *Bull. Volcanol.*, **43**, 121-129.
- Hurst, A. W., Bibby, H. M., Scott, B. J. and McGuinness, M. J. (1991) The heat source of Ruapehu Crater Lake: deductions from the energy and mass balances. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **9**, 215-239.
- Ivanov, M. V. and Karavaiko, G. I. (1966) The role of microorganisms in the sulfur cycle in crater lakes of the Golovnin caldera. *Z. Allg. Mikrobiol.*, **6**, 10-22.
- Izawa, E. (1991) Hydrothermal alteration associated with Nansatsu-type gold mineralization in the Kasuga area, Kagoshima Prefecture, Japan. *Geol. Surv. Jpn Rep.* **277**, 49-52.
- Jørgensen B. B., Isaksen, M. F. and Jannash, H. W. (1992) Bacterial sulfate reduction above 100 °C in deep-sea hydrothermal vent sediments. *Science*, **258**, 1756-1757

- 鍵山恒臣(1993) 噴火予知のための地熱観測—地熱観測に未来はあるか— 月刊 地球/号外 No.7, 99-106.
- Karpov, G. A., Kizmin, L. A. and Osipov, V. P. (1998) A physicochemical model for native sulfur melt formation at a hot lake bottom. *Volcanol. Seismol.*, **19**, 797-804.
- Kazahaya, K. and Shinohara, H. (1991) Generation of HCl by hydrolysis of NaCl. *Geol. Surv. Jpn.*, Report No. 277, 101-103.
- Kiyosu, Y., and Kurahashi, M. (1983) Origin of sulfur species in acid-chloride thermal waters, north-eastern Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1237-1245.
- 日下部 実(1997) 活動的な火口湖中の硫酸の硫黄および酸素同位体比からみたマグマ—熱水系, 月刊 地球/号外 No.18, 82-86.
- Kusakabe, M. and Takano, B. (1998) Sulfur and oxygen isotopic variations of dissolved sulfate in Crater Lake, Mt. Ruapehu, New Zealand. *Water Rock Interaction WRI-9* Arehart, G. B. and Hulston, J. R. (Ed.) Balkema, Rotterdam, pp.463-466.
- Kusakabe, M., Tanyileke, G. Z., McCord, S. A. and Schladow, S. G. (2000) Recent pH and CO₂ profiles at Lake Nyos and Monoun, Cameroon: implications for the degassing strategy and its numerical simulation. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **97**, 241-260.
- Ljunggren, P. (1960) A sulfur mud deposit formed through bacterial transformation of fumarolic hydrogen sulfide. *Econ. Geol.*, **55**, 531-538.
- MacLaurin, J. S. (1911) Occurrence of pentathionic acid in natural waters. *Proc. Chem. Soc. London*, **27**, 10-12.
- 牧 陽之助(1995) 松尾五色沼の湖色変化における微生物の鉄および硫黄酸化活性. 陸水学雑誌, **56**, 183-193.
- 牧 陽之助(1996) 硫黄酸化細菌被膜(硫黄芝)と地球史 月刊 地球, **18**, 41-45.
- McGuire, W. J. (1995) Monitoring active volcanoes—an introduction. In: *Monitoring Active Volcanoes*. McGuire, B., Kilburn, C. R. and Murray, J. (Eds.) UCL Press, London, pp.1-26.
- 室住正世, 我孫子勤, 中村清次(1966) 登別大湯沼火口湖の地球化学的研究, 火山 第2輯, **11**, 1-16.
- 野村昭之助, 高江州瑩, 小坂知子, 小坂丈予(1979) 草津白根火山周辺の火山ガスの成分的特徴とその由来について, 日本地熱学雑誌, **1**, 117-134.
- Ohba, T., Hirabayashi, J. and Nogami, K. (1994) Water, heat and chloride budgets of the crater lake, Yugama at Kusatsu-Shirane volcano, Japan. *Geochem. J.*, **28**, 217-231.
- Ohashi, R.(1919) On the peculiar sulfur spherules produced in a crater lake of the volcano Shirane, in the province of Kozuke, Central Japan. *J. Akita Mining College*, **1**, 1-10.
- Ohmoto, H., Kakegawa, T. and Lowe, D. R. (1993) 3.4-billion-year-old biogenic pyrites from Barberton, South Africa: sulfur isotope evidence. *Science*, **262**, 555-557.
- 大沢信二(1989) 溶液化学的手法による火山噴火予知に関する研究 東京大学 修士論文
- 大沢信二(1992) 水溶液中における準安定硫黄化合物の挙動に関する地球化学的研究—火山学への応用—, 東京大学博士論文, pp. 148-178.
- Ohsawa, S., Takano, B., Kusakabe, M. and Watanuki, K. (1993) Variation in volcanic activity of Kusatsu-Shirane volcano as inferred from $\delta^{34}\text{S}$ in sulfate from the Yugama crater lake. *Bull. Volcanol Soc. Jpn*, **38**, 95-99.
- Olsen, G. J., Woese, C. R. and Overbeek, R. (1994) The winds of (evolutionary) change: Breathing new life into microbiology. *J. Bacteriol.*, **176**, 1-6.

- 小坂丈予, 平林順一, 野村昭之助, 小坂知子, 林 保, 増田保夫(1980) 草津白根湯釜の溶融硫黄について, 火山, **25**, 309.
- Pasternack, G. B. and Varekamp, J. C. (1994) The geochemistry of the Keli Mutu crater lakes, Flores, Indonesia. *Geochem. J.*, **28**, 243-262.
- Pasternack, G. B. and Varekamp, J. C. (1997) Volcanic lake systematics. I: physical constraints. *Bull. Volcanol.*, **58**, 528-538.
- Poortar, R. P. E., Varekamp, J. C., Van Bergen, M. j., Kreulen, R., Sriwana, R., Vroon, P. G. and Wirakusumah, A. D., (1989) The Sirung boiling spring: an extreme chloride-rich acid brine on Pantar (Lesser Sunda Islands, Indonesia). *Chem. Geol.*, **76**, 215-228.
- Reed, M. H. (1982) Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 513-528.
- Reed, M. H. and Spycher, N. F. (1984) Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 1479-1492.
- Rodgers, T. M., Banfield, J. F., Alpers, C. N. and Goodman, R. M. (1996) Microbial weathering of metal sulfides: Initial analysis of bacterial diversity by ribosomal DNA sequencing. In: Abstract for Chapman Conference "Crater Lakes, Terrestrial Degassing, and Hyper-acid Fluids in the Environment". Sep.4-9, 1996. Crater Lake, Oregon, USA, pp.25-26.
- Rowe Jr, G. L., Ohsawa, S., Takano, B., Brantley, S. L., Fernandez, J. F. and Barquero, J. (1992) Using crater lake chemistry to predict volcanic activity at Poás volcano, Costa Rica. *Bull. Volcanol.*, **54**, 494-503.
- Sakai, H. (1957) Fractionation of sulfur isotopes in nature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **16**, 574-577.
- Sano, Y., Kusakabe, M., Hirabayashi, J., Nojiri, Y., Shinohara, H., Njine, T. and Tanyileke, G. (1990) Herium and carbon fluxes in Lake Nyos, Cameroon: constraints on next gas burst. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **99**, 303-314.
- Schwartz, A. and Schwartz, W. (1979) Mikroorganismen und Lagerstätten-Entstehung in heißen Schwefelseen auf Hokkaido (Japan). *Z. Allg. Mikrobiol.*, **19**, 497-510.
- 下谷昌幸(1985) 白根火山 上毛新聞社出版局 pp.12-13.
- Shinohara, H. (1991) Pressure dependence of water/rock reaction and control of HCl/NaCl ratio. *Geol. Surv. Jpn, Report No. 277*, 97-99.
- Shoen, R. (1969) Rate of sulfuric acid formation in Yellowstone National Park. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **80**, 643-650.
- Sriwana, T., Van Bergen, M. J., Varekamp, J. C., Sumarti, S., Takano, B., Van Os, B. J. H. and Leng, M. J. (2000) Geochemistry of the acid Kawah Putih lake, Patuha Volcano, West Java, Indonesia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **97**, 77-104.
- 杉森賢司(1994) 温泉の生物学—特殊環境に生息する藻類と細菌類—, 温泉科学, **44**, 159-182.
- Symonds, R. B., Rose, W. I., Gerlach, T. M., Briggs, P. H. and Harmon, T. S. (1990) Evaluation of gases, condensates, and SO₂ emissions from Augustine volcano, Alaska: the degassing of a Cl-rich volcanic system. *Bull. Volcanol.*, **52**, 355-374.
- Takano, B. (1987) Correlation of volcanic activity with sulfur oxyanion speciation in a crater lake. *Science*, **235**, 1633-1635.

- Takano, B. and Watanuki, K. (1988) Quenching and liquid chromatographic determination of polythionates in natural water. *Talanta*, **11**, 847-854.
- 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.
- Takano, B., Ohsawa, S. and Glover, R. B. (1994a) Surveillance of Ruapehu Crater Lake, New Zealand, by aqueous polythionates. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **60**, 29-57.
- Takano, B., Saitoh, H. and Takano, E. (1994b) Geochemical implications of subaqueous molten sulfur at Yugama crater lake, Kusatsu-Shirane volcano, Japan. *Geochem. J.*, **28**, 199-216.
- Takano, B., Matsuo, M., Suzuki, K., Sugimori, K. and Fazlullin, S. M. (1995) Bathymetry and chemical investigation of crater lake Maly Semiachik, Kamchatka. *Proc. 8th Intern. Symp. Water-Rock Inter.* Karakha, Y.K. & Chudaev, O.K. (Eds.), Vladivostok, Balkema, Rotterdam, pp.47-49.
- 高野穆一郎(1996) Ruapehu Crater Lake 50歳の終焉と再生 温泉科学, **46**, 25-30.
- 高野穆一郎(1997) 強酸性火口湖における物質移動—炭素, 硫黄の動きについて— 月刊 地球/号外 No.18, 64-69.
- Takano, B., Koshida, M., Fujiwara, Y., Sugimori, K. and Takayanagi, S. (1997) Influence of sulfur-oxidizing bacteria on the budget of sulfate in Yugama crater lake, Kusatsu-Shirane volcano, Japan. *Biogeochemistry*, **38**, 227-253.
- Takano B., Zheng, Q. and Ohsawa, S. (2000) A telemetering system for monitoring aqueous polythionates in an active crater lake. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **97**, 347-396.
- Touro, F. J. and Wiewiorowsky, T. K. (1966a) Molten sulfur chemistry. II. The solubility of sulfur dioxide in molten sulfur. *J. Phys. Chem.*, **70**, 3531-3534.
- Touro, F. J. and Wiewiorowsky, T. K. (1966b) Viscosity-chain length relationship in molten sulfur systems. *J. Phys. Chem.*, **70**, 239-241.
- 虎石成美, 富永 斉(1940) 蔵王山お釜の鞠状硫黄 科学, **10**, 3-4.
- Tobolsky, A. V. and Eisenberg, A. (1959) Equilibrium polymerization of sulfur. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 780-782.
- Tuovinen, O. H. and Nicholas, D. J. (1977) Bacterial oxidation of polythionates: determination of tetrathionate with an ion selective electrode. *Appl. Environ. Microbiol.*, **33**, 477-479.
- 上井裕徳(1995) カムチャツカ半島におけるヘリウム同位体比の研究 修士論文 東京大学理学部
- Vandemeulebrouck, J., Sabroux, J.-C., Halbwachs, M., Surono, Poussielgue, N., Grangeon, J. and Tabbagh, J. (2000) Hydroacoustic noise precursors of the 1990 eruption of Kelut Volcano, Indonesia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **97**, 443-456.
- Varekamp, J. C., Passternack, G. B. and Rowe Jr., G. L. (2000) Volcanic lake systematics II. Chemical constraints. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **97**, 161-179.
- Weitz, E., Becker, F., Gieles, K. and Alt, B. (1956) Über höhere Polythionsäuren, IV. Mitteil.: Polythionsäuren mit 15-40 Schwefelatomen. *Chem. Ber.*, **89**, 2353-2365.
- Wiewiorowsky, T. K. and Touro, F. J. (1966) The sulfur-hydrogen sulfide system. *J. Phys. Chem.*, **70**, 234-238.
- 山本啓之, 牧陽之助, 加藤憲二(1997) 地球史における硫黄と硫黄細菌の生態進化 月刊 地球 **19**, 285-289.