

### 3. 鹿児島湾北部若尊カルデラ海底熱水活動に伴う噴気ガスの化学組成

Chemical compositions of volcanic gases from submarine fumaroles in Wakamiko Caldera, northern Kagoshima Bay, Japan

木川田喜一<sup>1</sup>, 小坂丈予<sup>2</sup>, 大井隆夫<sup>1</sup>, 橋本 惇<sup>3</sup>

(平成 19 年 5 月 1 日受付, 平成 19 年 6 月 12 日受理)

<sup>1</sup> 上智大学理工学 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1

<sup>2</sup> 東京工業大学名誉教授

<sup>3</sup> 長崎大学水産学部 〒852-8521 長崎県長崎市文教町 1-14

Yoshikazu KIKAWADA<sup>1</sup>, Joyo OSSAKA<sup>2</sup>, Takao OI<sup>1</sup> and Jun HASHIMOTO<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7-1 Kioicho, Chiyoda, Tokyo 102-8554, Japan

<sup>2</sup> Professor emeritus of Tokyo Institute of Technology

<sup>3</sup> Faculty of Fisheries, Nagasaki University, 1-14 Bunkyocho, Nagasaki 852-8521, Japan

#### Abstract

The chemical compositions of fumarolic gases collected at submarine Wakamiko Caldera (depth=200 m) in the northern Kagoshima Bay, Kagoshima prefecture, Japan, have been determined. The gas samples have been directly collected using submarine research vehicles from two distinct fumarolic sites ; one was on the knoll (depth=75 m) located at the eastern edge of the caldera (Site-1) and the other was on the bottom of the caldera (Site-2).

The fumarolic gases were mainly composed of carbon dioxide, methane and nitrogen, and additional minor components were hydrogen sulfide and hydrogen. Hydrogen was found in all the samples collected from Site-2, whereas determined in only a few samples from Site-1. The contents of carbon dioxide and hydrogen sulfide in the gases of Site-2 were slightly higher than those of Site-1. These results suggested that the fumarolic gases from Site-2 were more strongly affected by hydrothermal activities beneath the caldera than those from Site-1. The present results were in good accordance with other findings by the chemical and/or mineralogical analysis for the sediments, fluids and bottom sea water around the fumaroles.

Key words : fumarolic gas, hydrothermal activity, submarine volcano, Kagoshima Bay, Wakamiko Caldera, Sakura-jima

#### 要 旨

鹿児島湾北部海底に位置する若尊カルデラでは、その下部に存在する桜島火山のマグマ溜まりの影響を受けたと見られる熱水活動が生じており、カルデラ東端の海丘上ならびにカルデラ底において海底噴気活動が認められる。潜水艇を用いた潜航調査により海底噴気孔から直接採

取された噴気ガス試料の分析を行い、その化学的特徴と噴気地点における組成の差異について検討した。

噴気ガスは何れの地点においても二酸化炭素、メタン、窒素を主体としたものであり、これに硫化水素と水素が含まれる。カルデラ底の噴気においてのみ水素が検出され、海丘上の噴気に比較して二酸化炭素ならびに硫化水素の含有割合が高い傾向にある。このことはカルデラ底の噴気活動の方がより強く火山性熱水活動の影響が現れていることを示しており、噴気周辺における堆積物や熱水、低層海水の化学的、鉱物学的研究結果と整合的である。

キーワード：噴気孔ガス、熱水活動、海底火山、鹿児島湾、若尊カルデラ、桜島

## 1. はじめに

鹿児島県の桜島北部、鹿児島湾の湾奥に位置する若尊カルデラでは、海底噴気が存在しており、海面においてもその気泡を確認することができる。この海面での気泡の存在は地元では「たぎり」として古くから知られていた。

「たぎり」の存在は古くから知られていたものの、その対象が海底であることから、直接的かつ本格的な学術調査は 1970 年代まで行われることがなかった。しかしながら、1973 年に鹿児島湾における魚類の水銀汚染が問題にされたのを機に調査が進められ、1977 年と 1978 年に行われた潜水艇「はくよう」を用いた潜航調査において噴気活動の概要が初めて明らかにされた(小坂, 1991)。その後、若尊カルデラでは、1990 年以降、海洋科学技術センター(現、海洋研究開発機構)の無人探査機を用いた潜航調査が今日まで行われている。1993 年には海底噴気近傍において化学合成生物群集の代表であるハオリムシ(チューブワーム)の新種が発見され(Hashimoto *et al.*, 1993), サツマハオリムシ(*Lamellibrachia satsuma*)と命名された。これは世界で最も浅い海に生息するハオリムシとして知られている。そして 2003 年、火山噴火予知連絡会は、この海底噴気活動を有する若尊カルデラを新たに活火山リストに加えた。

今日では火山活動の一端として認識される若尊カルデラの海底噴気活動であるが、その熱水系の地球化学的解釈については未だ不明な点が多く、様々な議論が続けられている。これら議論を進展させるためには、海底から供給される噴気や熱水組成の分析値の蓄積が不可欠である。しかしながら、噴気ガスの化学組成については小坂(1991)および小坂ら(1992)以降、まとまった分析値が公表されていない。これまで筆者らの手元にあった 1994 年から 1998 年の噴気ガス組成の分析値については、不完全な部分が多かったために公表を躊躇してきたが、若尊カルデラにおける熱水系の議論に資するため、これを機に公表し、既報の噴気組成分析値と併せて噴気ガス組成を再度整理した。

## 2. 若尊カルデラにおける噴気活動の概要

若尊カルデラは始良カルデラを構成するカルデラのひとつであり、鹿児島湾北部、鹿児島県霧島市福山町の西方沖に位置する(Fig. 1)。その直径は 10 km ほどで、カルデラ底は南北 2.5 km、東西 3.5 km のほぼ平坦な地形となっており、その深度は約 200 m である(気象庁, 2005)。カルデラの東部内斜面に水深約 75 m の海丘が存在し、海底噴気活動はこの海丘上(Site-1)とカルデラ底(Site-2)とに存在している。噴気孔はそれぞれの地点において、北東から南西方向の数 100 m あるいは数 10 m の長さにかけて無数に点在しており(小坂ら, 1992)、特に中心となるような大きな噴気は存在しない。若尊カルデラにおいては、過去 1 万年以内に噴火した明確な証拠は得られていないが(気象庁, 2005)、鹿児島湾北部中央、ほぼ若尊カルデラの下部に桜島火山のマグマ溜まりの存在が指摘されており(中条・村上, 1976; Ono *et al.*, 1978)、これが噴気活動に影響を与えているものと考えられている。

カルデラ底においては熱水の噴出が認められ、その周辺の底質からは最高 200 mg/kg を越える

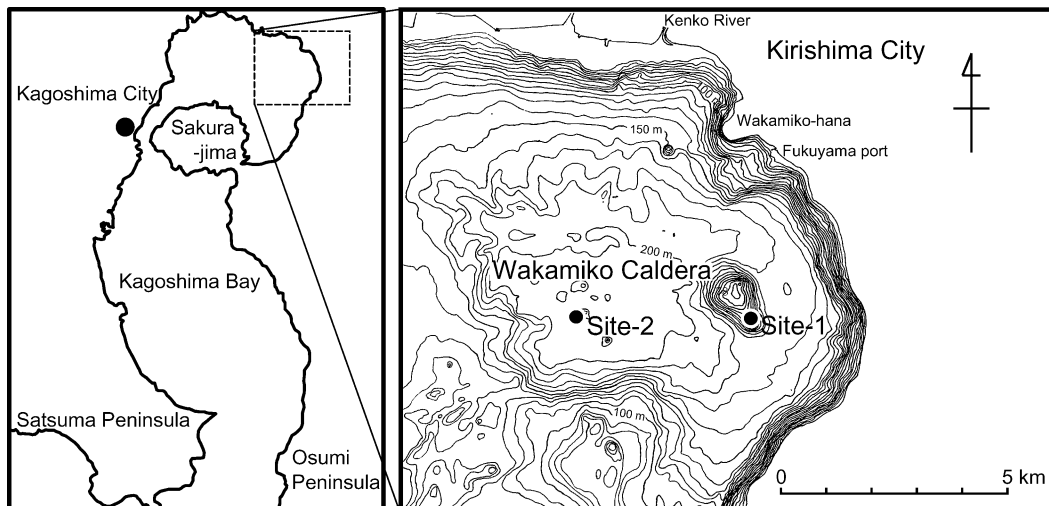


Fig. 1 The location and topography of Wakamiko caldera.

水銀、600 mg/kg を越えるヒ素、10,000 mg/kg を超えるアンチモンをはじめ、高濃度の重金属が検出され（小坂，1991），熱水起源の鉱物である石膏，苦灰石，硫黄，重晶石，カオリナイト等が見出されるとともに，砂質岩塊中にヒ素硫化物および輝安鉱を主体とする硫化物の細脈が確認されている（根建ら，1991）。また噴気ガスおよび熱水の影響により噴気孔近傍の海水は，最高 800 mg/L を超える溶存炭酸ガスにより酸性を示し，pH 5 を下回る測定値も得られている（小坂，1991）。

### 3. 噴気ガスの化学組成

#### 3.1 海面において捕集された気泡ガスの化学組成

たぎりと呼ばれる海面で認められる気泡の捕集は比較的容易に行える。しかしながら，海底から放出されたガスは海水中を上昇するために，海面で捕集される際には水溶性の気体成分は海水に溶解してすでに失われてしまっている。特に火山ガスを特徴付ける二酸化硫黄，硫化水素，二酸化炭素などの酸性ガス成分は，塩基性である海水にはきわめてよく吸収されてしまうことから，海面まで達した気泡中に見出すことは困難である。Table 1 に既報（小坂，1991）の海面捕集ガスの分析値を示す。その化学組成は窒素，メタン，酸素から成っており，一見，火山活動による噴気という印象は持てないものであるが，カルデラ底（Site-2）の上部海面で採取された気泡には明らかに水素ガスが含まれており，火山活動由来のガスであることを示唆している。

#### 3.2 噴気孔からの直接採取により得られた噴気ガスの化学組成

##### 3.2.1 試料の採取と分析

海底噴気ガスの本来の化学組成を求めるためには，潜水艇を用いた潜航調査により海底の噴気地点において噴気ガスを直接的に採取する必要がある。潜航調査におけるガスの直接採取は，海底面においてガス噴出孔をお椀状の容器で覆い，風船もしくは真空引きした耐圧ポンペに捕集することで行われた。噴気ガスは噴出前にすでに海底面下に浸透している海水と接触しているため，このような捕集方法を用いたとしても厳密には本来のガスを得たことにはならないが，少なくとも噴出後に海水中に可溶性成分が吸収されることは多分に回避できる。こうして得られた噴気ガスは，小沢

Table 1 Chemical compositions of bubble gases collected at sea level<sup>a)</sup>

Sampling location	Sampling date	Content (vol. %)					
		H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>
Site 1	26-Nov-1975	—	<0.1	<0.01	73.1	14.0	12.9
	27-Nov-1975	—	<0.1	<0.01	70.3	19.7	10.0
	22-Sep-1976	—	<0.1	<0.01	72.8	19.6	7.6
	22-Sep-1976	—	<0.1	<0.01	72.8	19.7	7.5
	22-Sep-1976	—	<0.1	<0.01	72.9	19.5	7.6
	25-Sep-1976	—	<0.1	<0.01	73.2	18.9	7.9
	25-Sep-1976	—	<0.1	<0.01	74.4	15.1	10.5
	22-Oct-1976	—	<0.1	<0.01	74.8	14.7	10.5
	22-Oct-1976	—	<0.1	<0.01	73.6	16.8	9.6
	22-Oct-1976	—	<0.1	<0.01	73.9	16.2	9.9
	22-Oct-1976	—	<0.1	<0.01	73.9	16.2	9.9
	6-Dec-1976	—	<0.1	<0.01	70.8	19.1	10.1
	6-Dec-1976	—	—	—	71.5	18.3	10.2
	20-Jan-1977	—	—	—	97.6	24.2	8.2
	12-Sep-1977	0.00	0	0.0006	79.2	13.8	—
14-Sep-1977	0.00	0	0.0002	72.7	17.5	—	
24-Aug-1978	—	—	—	67.9	20.3	11.8	
Site 2	26-Nov-1975	—	<0.1	0.9	74.9	16.5	7.6
	26-Nov-1975	—	<0.1	1.2	69.4	22.8	6.6
	27-Nov-1975	—	<0.1	1.2	72.8	18.7	7.2
	6-Dec-1976	—	—	0.9	69.7	23.3	6.1
	9-Dec-1976	—	<0.1	0.95	70.0	23.0	6.0
	21-Jan-1977	—	—	1.8	53.0	40.5	4.7
	21-Jan-1977	—	—	0.3	66.2	20.3	13.2
	14-Sep-1977	0.00	0	1.4	67.4	25.3	—
	25-Aug-1978	—	—	2.2	60.4	32.2	5.2
	25-Aug-1978	—	—	1.6	64.9	27.5	6.0

<sup>a)</sup> Data cited from Ossaka (1991)

(1968) の温泉ガスの分析法に準じてその化学組成を求めた。

なお各サイトには噴気が多数存在しており、必ずしも毎回同一の噴気孔から採取しているものではないので、その化学組成には、採取時期の違いに加え、採取した噴気孔の違いに起因する組成の違いが含まれる可能性がある。

### 3.2.2 海面捕集試料との比較

このようにして得られたガスの化学組成を Table 2 に示す。噴気孔からの直接採取により、海面捕集ではほとんど見られなかった硫化水素、二酸化炭素が定量され、二酸化炭素、メタン、窒素の3成分で全体の95%以上を占めている。また、海面捕集のガス組成と比較した場合、窒素/メタンの量比が逆転しており、メタンの方が高い割合で含まれている。これは海面捕集の場合、噴気ガスが海水中を上昇する間に海水中に溶け込んでいる窒素を気泡中に取り込み、一方でメタンが海水中へ溶解し、結果として窒素の割合が高くなったためであろう。同様にして酸素/メタン比も海面捕集の場合の方が直接採取より高い値を示している。水素は、海面捕集ではカルデラ底の噴気 (Site-2) の

Table 2 Chemical compositions of fumarolic gases directly collected at submarine fumaroles

Sampling location	Sample No.	Sampling date	Content (vol. %)							
			H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	
Site 1	S1-1	9-Sep-1977	0.02	75.5	0	7.2	16.2	—	—	a)
	S1-2	9-Sep-1977	—	75.0	0	7.3	17.3	—	—	a)
	S1-3	12-Sep-1977	0.03	79.8	<0.0001	5.3	15.8	—	—	a)
	S1-4	12-Sep-1977	0.03	78.8	<0.0001	5.2	15.6	—	—	a)
	S1-5	12-Sep-1977	0.07	80.6	0	4.0	15.3	—	—	a)
	S1-6	27-Aug-1978	0.47	84.33	0.0001	2.60	12.54	0.06	—	a)
	S1-7	25-Oct-1994	0.28	72.7	0	4.6	22.3	0.06	0.004	
	S1-8	25-Oct-1994	0.13	74.9	0.0005	2.1	22.8	0.10	0.000	
	S1-9	27-Oct-1994	0.22	75.8	0.0002	2.6	21.2	0.15	0.004	
	S1-10	22-Jul-1995	0.24	73.8	0	4.4	20.5	1.02	0.047	
	S1-11	16-Apr-1996	0.54	64.5	0	8.5	23.7	2.74	0.000	
	S1-12	16-Apr-1996	0.24	60.3	0	9.8	26.5	3.22	0.000	
	S1-13	18-Apr-1996	0.48	65.5	0	9.6	21.3	2.97	0.126	
	S1-14	1-Sep-1997	0.24	81.8	—	—	—	—	—	
	S1-15	3-Sep-1997	0.46	50.7	—	—	—	—	—	
	S1-16	14-Jun-1998	0.35	75.3	—	—	—	—	—	
Site 2	S2-1	11-Sep-1977	0.71	91.39	0.26	2.09	5.47	—	—	a)
	S2-2	11-Sep-1977	0.80	91.30	0.26	2.07	5.51	—	—	a)
	S2-3	11-Sep-1977	0.60	87.40	0.37	3.2	8.3	—	—	a)
	S2-4	13-Sep-1977	0.46	91.44	0.24	2.1	5.7	—	—	a)
	S2-5	13-Sep-1977	0.32	87.3	0.37	3.2	8.7	—	—	a)
	S2-6	14-Sep-1977	0.43	92.6	0.2	1.8	5.0	—	—	a)
	S2-7	15-Sep-1977	0.46	91.7	0.20	1.81	5.77	—	—	a)
	S2-8	27-Aug-1978	1.30	91.60	0.23	1.73	5.11	0.03	—	a)
	S2-9	27-Aug-1978	1.37	91.63	0.22	1.69	4.92	0.07	—	a)
	S2-10	29-Jun-1990	0.53	78.07	0.41	7.21	13.22	0.54	0.026	a)
	S2-11	30-Jun-1990	0.55	83.85	0.34	4.35	10.76	0.11	0.041	a)
	S2-12	26-Oct-1994	0.19	76.2	0.02	3.0	20.5	0.13	0.004	
	S2-13	28-Oct-1994	0.18	91.7	0.02	1.1	6.9	0.18	0.002	
S2-14	24-Jul-1995	0.14	75.9	0.72	3.2	19.2	0.84	0.031		
S2-15	24-Jul-1995	0.25	80.6	0.47	2.6	15.3	0.74	0.036		
S2-16	17-Apr-1996	0.85	69.1	0.04	10.8	16.1	3.13	0.000		
S2-17	17-Apr-1996	0.34	78.2	0.03	7.4	11.6	2.37	0.157		
S2-18	2-Sep-1997	0.15	80.1	—	—	—	—	—		
S2-19	13-Jun-1998	0.61	84.9	—	—	—	—	—		

a) Data cited from Ossaka (1991)

上部海面でしか定量できなかったが、直接採取による海丘上の噴気試料 (Site-1) にはごく微量ながら定量されるものもあった。

### 3.3 噴気ガスの化学的特徴

カルデラ底 (Site-2) と海丘上 (Site-1) では、その噴気・熱水活動の状況や生物的環境に違いが

ある。例えばカルデラ底においては 200°C を越える噴気存在が確認されているのに対し、海丘における噴気温度は 20~30°C に留まっている (小坂, 1991)。また、海丘上のみサツマハオリムシの群生が見られ、カルデラ底においてはその生息が確認されていない。さらにカルデラ底においてのみ hydrothermal petroleum の生成が確認されている。この hydrothermal petroleum の生成は、島弧熱水活動に伴った生成現場として初めての発見であった (山中ら, 1999; Yamanaka *et al.*, 2000)。このように海丘上とカルデラ底の噴気ガスには、それぞれの化学組成の特徴や差異があることから詳しく検討することとした。

### 3.3.1 噴気ガス組成の火山ガスとしての特徴

Table 2 に示されるように、何れのサイトの噴気においても、二酸化炭素>メタン>窒素の順に多く含まれ、これら 3 成分で 95% 以上を占める。そしてこれに少量の硫化水素、水素、酸素が加わる。マグマ揮発成分の主成分は水蒸気、ハロゲン化水素、二酸化硫黄、二酸化炭素、水素、窒素であり、高温の噴気孔ガスの構成成分 (小沢, 1985a) と同じである。火山ガスの温度が低くなると、 $\text{SO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  で示される反応による二酸化硫黄および水素の減少と、それに伴う硫化水素の増加など、いわゆる、火山ガスの分化現象が生じる。さらに温度が低下することで水蒸気の凝縮により液体の水が生じる、あるいは地下の循環水に接触するなどすれば、ハロゲン化水素は完全に、二酸化硫黄も比較的容易に液相へと移動し気相から除去される。このように火山ガスはその温度によって化学組成が異なり、地表において沸騰泉や温泉ガスとして得られる火山ガスは主として硫化水素、二酸化炭素、窒素から成る (小沢, 1985b)。若尊カルデラの海底噴気では最大成分が二酸化炭素であり、硫化水素を伴うという点で温泉ガスの一般的傾向に一致するが、高い割合でメタンを含有する点において通常の火山ガスとは大きく異なる。メタンは有機物起源であると思われるが、熱分解起源と微生物分解起源の双方を考慮することが可能である。特にカルデラ底においては 1977, 1978 年の調査時に 200°C を越える噴気存在を認めており、hydrothermal petroleum の形成とともに熱分解起源のメタンの寄与がうかがわれる。

### 3.3.2 二酸化炭素/メタン含有比の変動

Fig. 2 には噴気ガスの組成を主要三成分である二酸化炭素、メタン、窒素を用いた三成分図に示

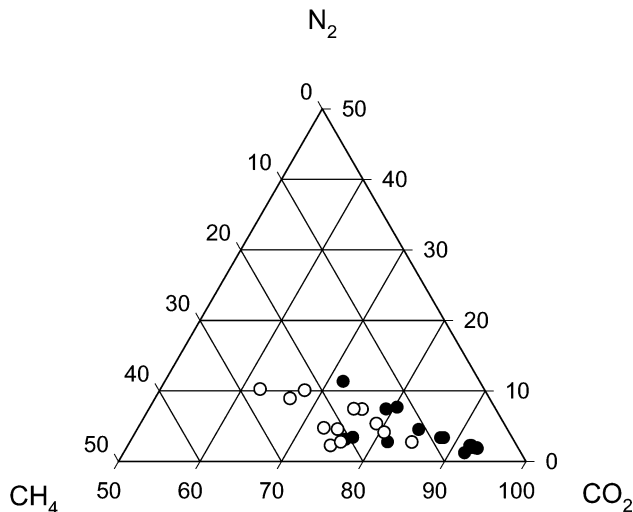


Fig. 2  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$ - $\text{N}_2$  ternary plot of chemical compositions for the fumarolic gases from Site-1 (open circles) and Site-2 (closed circles).

した。この組成比からは海丘上 (Site-1) とカルデラ底 (Site-2) の組成の違いを明瞭に区別することはできなが、カルデラ底の方が海丘上よりもやや二酸化炭素に富む傾向にあると言える。両噴気ガス組成はほぼ二酸化炭素の端点を基点とする直線上に分布しており、これは窒素/メタン比の変動よりも、この2成分に対する二酸化炭素の変動がより支配的であることを示している。二酸化炭素とメタン・窒素の濃度相関を見ると、何れの場合も負の相関性が認められる (Figs. 3a, b)。この二酸化炭素含有割合の変動は、噴気ガス中の最大成分である二酸化炭素が海水に容易に溶解するため、噴出過程あるいは採取時に一部海水中に取り込まれ、結果として二酸化炭素より海水に溶解し

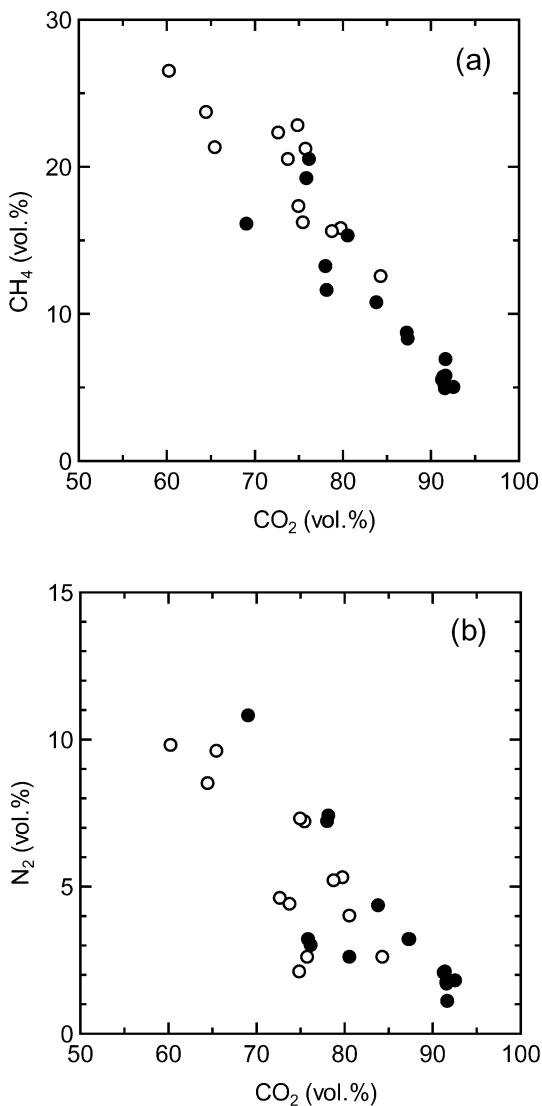


Fig. 3 Plots of the concentrations of (a) methane and (b) nitrogen against that of carbon dioxide for the fumarolic gases from Site-1 (open circles) and Site-2 (closed circles).

にくいメタンや窒素が残留気体中で相対的に濃縮することによって生じているものと思われる。したがって本来の噴気ガスの組成はさらに二酸化炭素に富んだものであり、二酸化炭素の海水中への吸収量の大小により二酸化炭素とその他の非溶存性のガスとの間の濃度比が変化するものと考えられる。また、海丘上の噴気ガス中の二酸化炭素濃度がカルデラ底の噴気ガスよりも低い傾向にあるのも、海丘上の噴気の方が噴出までの経路が長いこと、その上昇過程で二酸化炭素が海丘を成す堆積物層に浸透した海水に吸収されてしまった結果ではないかと解釈される。一方、噴気中の二酸化炭素については、炭素同位体比から生物活動の寄与が指摘されており (根建, 2000)、火山ガス起源のものと、下部堆積物中における微生物の活動などに起因する生物起源のものが混合しているものと考えられる。したがって確証はないものの、硫酸還元菌を媒介にしたメタンの酸化による二酸化炭素の生成も行われており、この系が二酸化炭素含有量とメタン含有量との間の負の相関を良好なものにしている可能性がある。

### 3.3.3 水素ならびに硫化水素の起源

水素の含有量については二つの地点で明らかに違いがあり、カルデラ底の噴気からは普遍的に検出されるのに対し、海丘上の噴気ではごく微量であり、検出されない場合も多い。このような水素濃度の違いは、両地点で観測される噴気温度の違いを勘案すれば、先に述べた火山ガスの分化プロセスによって説明可能である。カルデラ底の噴気における水素とその他の成分との濃度相関性を見ると、水素濃度が例外的に低い

4 試料を除けば、メタンと水素の濃度間には正の相関があり (Fig. 4), 両成分は海水に溶解しにくいいため、海面捕集の気泡においてもほぼ同様の相関が認められる。これよりカルデラ底における噴気ガスの水素/メタン比は 0.03~0.05 の範囲でほぼ一定にあることが説明される。

硫化水素は二酸化炭素とともに火山ガスの代表的な酸性成分であるが、両成分濃度間に相関は認められない (Fig. 5)。カルデラ底の噴気の方が相対的に高い硫化水素濃度を示すようにも見えるが、カルデラ底と海丘上との間に明瞭な濃度差があるとは言えない。硫化水素の起源については火山ガス起源と、硫酸還元菌による硫酸の還元によるものとが考えられる。噴気ガス中の硫化水素の硫黄同位体比については、カルデラ底の噴気が約 +7‰ と桜島火山の安山岩質熔岩に含まれる一次硫化物鉱物の硫黄同位体比 (約 +5‰) に近い値を示すのに対し、海丘上の噴気では +16~+23‰ と明らかに高く、周辺海水の硫黄同位体比 (+20~22‰) に近いことが示されている (根建, 2000; 矢木ら, 2002)。したがってカルデラ底と海丘上の噴気とでは、硫化水素の起源、あるいはその供給プロセスが異なっており、カルデラ底では火山ガス起源の硫化水素が支配的であると思われる。カルデラ底の噴気ガスにおける硫化水素濃度-水素濃度相関図 (Fig. 6) からは、概ね水素の含有割合が高い噴気ほど硫化水素の含有割合が低いように感じられる。火山ガスの分化プロセスからすれば、水素濃度の低下と硫化水素濃度の上昇は噴気温度の低下により説明されるものであり、硫化水素ならびに水素濃度に見られるばらつきは採取した噴気孔の温度の違いに基づくものである可能性がある。

### 3.3.4 窒素および酸素に残された問題

大気の主成分である窒素と酸素の定量値については未解決の問題がある。Table 2 に示されるように 1996 年試料の酸素の含有割合はそれまでに較べて有意に高く、そのひとつの可能性として、分析操作中に誤って大気を取り込んでしまったことが考えられた。しかしながら、この酸素を大気由来であると見なし、酸素と同時に混入した窒素量を大気組成から見積もると、その

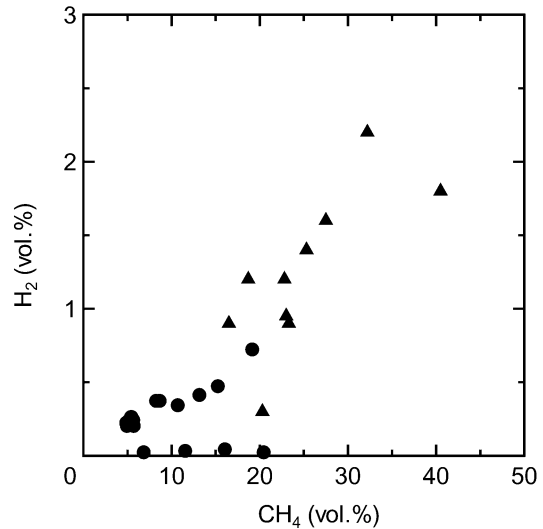


Fig. 4 Plot of the concentration of hydrogen against that of methane for the fumarolic gases (closed circles) and for the bubble gases collected at sea level (closed triangles) from Site-2.

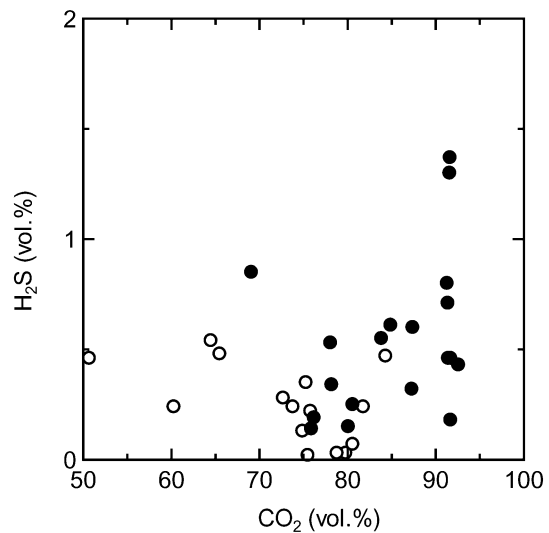


Fig. 5 Plot of the concentration of hydrogen sulfide against that of carbon dioxide for the fumarolic gases from Site-1 (open circles) and Site-2 (closed circles).



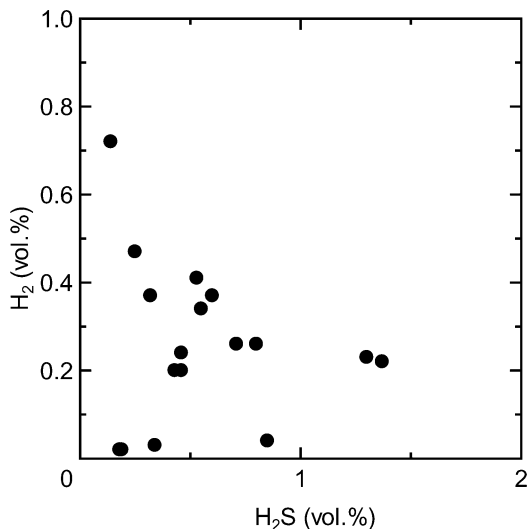


Fig. 6 Plot of the concentration of hydrogen against that of hydrogen sulfide for the fumarolic gases from Site-2.

値は実際の窒素定量値を上回る結果となり、噴気ガスそのものには窒素が全く含まれないことになった。1995年についても同様の計算を行うとやはり噴気ガスには窒素が含まれないことになるが、1994年以前では、1~5%程度の窒素を含むという結果が得られる。一方、酸素が試料採取の過程で海水から取り込まれたと考え、例えば24°Cで大気と平衡となっている海水の窒素溶存量は酸素溶存量の1.64倍に過ぎないので（ブロッカー，1981），先と同様の計算を行った場合、何れの噴気ガスにおいても数%の窒素が含まれると見積もられ、酸素と窒素の定量値に関する問題は一応の解決を見る。しかしながら、海面下75mおよび200mで採取されたガスに対して、大気と平衡にある表面海水の窒素/酸素比を組み合わせることは妥当性を欠いている可能性がある。また、噴気採取時の周辺海水の溶存窒素/酸素比も得られていないため、噴

気ガスに数%の酸素が含まれることはきわめて考えにくいことではあるが、Table 2においては、通常の火山ガスの分析において行われる酸素含有量を基準とした大気混入の補正は行わずにそのままの分析値を示した。

### 3.3.5 気体地質温度計の検討

海底下の熱水系を理解する上で、その熱水貯留層の温度は最も本質的な情報のひとつである。そこで気体組成を用いた地質温度計をTable 2の噴気ガス組成に適用し、若尊カルデラの熱水貯留層の平衡温度を求めることを試みた（Table 3）。

比較的広く用いられるH<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>系の地質温度計（D'Amore and Panichi, 1980）を適用するとTable 3のT<sub>1</sub>が得られる。これを見ると、Site-2ではSite-1より明らかに高い150°Cから250°Cの平衡温度が得られる。また概して1970年代の方が1990年代よりも高温であり、1970年代と1990~1991年のガス組成の比較から火山活動の若干の衰退を指摘した小坂ら（1992）の見解と一致する。さらに古賀ら（1995）が提案したCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>地質温度計もT<sub>1</sub>とほぼ同じような温度を与えた（Table 3のT<sub>2</sub>）。しかしその一方で、同じく古賀ら（1995）が提案したCH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>地質温度計は大きな負の温度を与えてしまい適用不可能であった。古賀ら（1995）によるこの二つの地質温度計は、何れも先のD'Amore and Panichi（1980）の地質温度計に改良を加えたものである。古賀ら（1995）の二つの地質温度計が導く結果の大きな差異は、若尊カルデラの噴気ガスに高い割合で含まれるメタンが、有機物の熱分解などにより二次的に付加されたものである可能性を示している。

若尊カルデラではメタンの起源としての有機物や生物活動の関与を排除することができず、また、噴出過程での二酸化炭素と硫化水素の海水への吸収の可能性も否定できないため、これら3成分を系に含まないMarini（2000）およびGiggenbach and Goguel（1989）によるH<sub>2</sub>/Ar温度計を適用した結果をTable 3のT<sub>3</sub>、T<sub>4</sub>として示す。T<sub>3</sub>は気相側の組成比に、T<sub>4</sub>は液相側の組成比に対応する平衡温度を求めているが、熱水環境での水素とアルゴンの気液分配比はほぼ等しいため（Marini, 2000）、何れの場合も得られる温度はほぼ等しい。この結果T<sub>3</sub>、T<sub>4</sub>はT<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>に較べ若干高い温度を

Table 3 Estimated reservoir temperatures

Sampling location	Sample No.	Sampling date	Estimated temperature (°C)			
			$T_1^{a)}$	$T_2^{b)}$	$T_3^{c)}$	$T_4^{d)}$
Site 1	S1-6	27-Aug-1978	82	35	—	—
	S1-7	25-Oct-1994	—	—	—	—
	S1-8	25-Oct-1994	32	75	—	—
	S1-9	27-Oct-1994	88	57	99	92
Site 2	S2-1	11-Sep-1977	241	216	—	—
	S2-2	11-Sep-1977	243	216	—	—
	S2-3	11-Sep-1977	180	225	—	—
	S2-4	13-Sep-1977	169	214	—	—
	S2-5	13-Sep-1977	173	225	—	—
	S2-6	14-Sep-1977	227	209	—	—
	S2-7	15-Sep-1977	227	210	—	—
	S2-8	27-Aug-1978	247	213	—	—
	S2-9	27-Aug-1978	246	212	—	—
	S2-10	29-Jun-1990	180	230	249	259
	S2-11	30-Jun-1990	176	224	231	239
	S2-12	26-Oct-1994	158	158	216	222
	S2-13	28-Oct-1994	163	156	232	241
	S2-14	24-Jul-1995	176	244	259	270
	S2-15	24-Jul-1995	173	232	243	253
	S2-16	17-Apr-1996	97	179	—	—
	S2-17	17-Apr-1996	179	171	131	127

<sup>a)</sup> Equilibrium temperatures calculated based on the  $H_2S-H_2-CH_4-CO_2$  geothermometer (D'Amore and Panichi, 1980).

<sup>b)</sup> Equilibrium temperatures calculated based on the  $CO_2/H_2$  geothermometer (Koga *et al.*, 1995).

<sup>c)</sup> Equilibrium temperatures calculated for the vapor phase based on the  $H_2/Ar$  geothermometer (Marini, 2000).

<sup>d)</sup> Equilibrium temperatures calculated for the liquid phase based on the  $H_2/Ar$  geothermometer (Giggenbach and Goguel, 1989).

示し, Site-1 で約 100°C, Site-2 で 250°C前後となっている. この計算値は少なくとも実際の温度測定データと矛盾しておらず, Site-1 と Site-2 とでの平衡温度の差異は両地点の熱水系が異なるものであることを示唆する. しかしながら, これら  $H_2/Ar$  温度計は大気に飽和した天水のアルゴン濃度に基づく平衡計算であり, 実際に若尊カルデラにおいてそのような天水を当てはめて良いか, また, 酸素, 窒素と同様に試料採取過程でのアルゴン混入の可能性を無視して良いかという点でさらなる検討を要するものである.

#### 4. まとめ

若尊カルデラの海底熱水活動に伴う噴気ガスは, 二酸化炭素, メタン, 窒素を主体とし, これに少量の硫化水素, 水素が加わる. カルデラ底の噴気の方が海丘上の噴気に較べてやや高い割合で二酸化炭素ならびに硫化水素を含んでおり, カルデラ底の噴気にのみ常に水素が定量された. このこ

とはカルデラ底の噴気の方がより強く海底下における火山性熱水活動の影響を受けていることを示しており、噴気周辺における堆積物や熱水、低層海水の化学的、鉱物学的研究結果と整合的である。

このように噴気の化学組成を整理することで、カルデラ底の噴気については火山ガスとしての特徴を改めて示すことができた。しかしながら、若尊カルデラの海底噴気・熱水活動には多種多様な生物活動が複雑に絡み合っており作用しているため、地表における火山ガスを対象とするのに比べ、その噴気組成から成因ならびに供給プロセスを読み解くことは遙かに困難である。近年の調査では、間隙水や堆積物の分析結果をもとにした新たな知見が報告されるようになってきており、それらの成果が組み合わされ、若尊カルデラの熱水系の理解がより一層進むことを期待したい。

## 謝 辞

本研究では、1994年から1999年に行われた海洋研究開発機構の鹿児島湾潜航調査で海洋調査船「なつしま」、深海探査機「ドルフィン 3K」、潜水調査船「しんかい 2000」によって得られた試料の分析結果を報告した。調査に際しては「なつしま」乗組員ならびに潜航チームをはじめとする海洋研究開発機構の皆様には大変お世話になりました。また同船研究者の皆様には様々なご協力をいただきました。ここに記して感謝の意を表します。

また本稿は2名の匿名査読者からのきわめて有意義なご指摘と懇切丁寧なご指導により大幅に改善された。ここに感謝いたします。

## 参考文献

- ブロッカー, W.S. (1981): 溶存気体. 新妻信明訳「海洋化学入門」, 115-141, 東京大学出版会, 東京.
- D'Amore, F. and Panichi, C. (1980): Evaluation of deep temperatures of hydrothermal systems by a new gas geothermometer, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 549-556.
- Giggenbach W.F. and Goguel R.L. (1989): Collection and analyses of geothermal and volcanic water and gas discharges. Report N. CD 2401 (4th ed.), Chemistry Division DSIR, Petone, New Zealand.
- Hashimoto, J., Miura, T., Fujikura, K. and Ossaka, J. (1993): Discovery of vestimentiferan tube-worms in the euphotic zone, *Zool. Sci.*, **10**, 1063-1067.
- 気象庁 (2005): 若尊. 「日本活火山総覧 (第3版)」, 541-542.
- 古賀昭人, 北 逸郎, 引野英一, 新田恒造, 田口幸洋 (1995): CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>比と CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>比に基づく気体地質温度計の開発, *日本地熱学会誌*, **17**, 201-211.
- Marini, L. (2000): Reviews: Geochemical techniques for the exploration and exploitation of geothermal energy, *Ciencia Abierta (Electronic Journal)*, N°12.
- 中条純輔, 村上文敏 (1976): 鹿児島湾の物理探査の予察, *地調月報*, **27**, 807-826.
- 根建心具, 上野宏共, 大木公彦, 志賀美英, 早坂祥三, 小坂丈予, 野上健治, 伊藤信夫, 橋本 惇 (1991): 鹿児島湾北部, 若御子カルデラの“たぎり”湧出部における底質および硫化物脈, *海洋科学技術センター試験研究報告*, 235-243.
- 根建心具 (2000): 鹿児島湾の熱水活動の地球化学, *地球惑星科学関連学会 2000年合同大会講演要旨集*, Mc-005.
- Ono, K., Ito, K., Hasegawa, I., Ichikawa, K., Iizuka, T., Kakuta, T. and Suzuki, H. (1978): Explosion seismic studies in south Kyushu, especially around the Sakura-jima volcano, *J. Phys. Earth*, **26**, S309-S319.

- 小坂丈予 (1991) : 鹿児島湾北部. 「日本近海における海底火山の噴火」, 225-239, 東海大学出版会, 東京.
- 小坂丈予, 平林順一, 野上健治, 黒崎 誠, 橋本 惇 (1992) : 鹿児島湾北部の海底噴気ガス成分の変化と火山活動の推移, しんかいシンポジウム報告書, 75-80.
- 小沢竹二郎 (1968) : 地球化学におけるガス分析法 (I), 分析化学, **17**, 395-405.
- 小沢竹二郎 (1985a) : 火山活動と地熱流体. 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」, 1-11, 東京大学出版会, 東京.
- 小沢竹二郎 (1985b) : 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」, 11-27, 東京大学出版会, 東京.
- 矢木定光, 根建心具, 奈良岡浩, 丸茂克美, 前田広人 (2002) : 鹿児島湾の底質および底層海水の硫黄同位体比, 地球惑星科学関連学会 2002 年合同大会講演要旨集, B006-P007.
- 山中寿朗, 石橋純一郎, 片岡 聡, 木川田喜一, 溝田智俊, 橋本 惇 (1999) : 鹿児島湾北部若尊カルデラ熱水系の地球化学, 海洋科学技術センター JAMSTEC 深海研究, **15**, 145-151.
- Yamanaka, T., Ishibashi, J. and Hashimoto, J. (2000) : Organic geochemistry of hydrothermal petroleum generated in the submarine Wakamiko caldera, southern Kyushu, Japan, *Org. Geochem.*, **31**, 1117-1132.