草津白根山火口湖「湯釜」のポリチオン酸濃度の簡易見積法の再検討 Simple estimation method for concentration of polythionate ions in Yugama, a crater lake of Kusatsu-Shirane volcano

*濱田 修平¹、平山 愉子¹、大井 隆夫¹、木川田 喜一¹ *Shuhei Hamada¹, Yuko Hirayama¹, Takao Oi¹, Yoshikazu Kikawada¹

1. 上智大学

1. Sophia University

【背景・目的】

草津白根山は群馬県北西部、長野県との県境に位置する活火山であり、その山頂火口湖である湯釜の湖水に は中間酸化状態の溶存硫黄化学種であるポリチオン酸イオンの存在が知られている。このポリチオン酸イオン 濃度の変動は火山活動に連動することが指摘されており、ポリチオン酸イオン濃度を指標とする火山噴火予知 が試みられてきた¹⁾。しかしポリチオン酸イオンは不安定で,信頼性の高い定量値を得るには高度な技術ある いは専用の分析装置が求められる。そのため発表者らは、イオンクロマトグラフイーで求めた湯釜湖水中のSO ₄²濃度と、湖水を酸化処理することにより溶存硫黄化学種全てを SO₄²にまで酸化した後に重量法によって求 めた全硫酸濃度との差からポリチオン酸イオン溶存量を見積る簡易法を提案した²⁾。本研究では、従来の重量 法に代えてICP発光分析法を用いる、より簡便な全硫酸濃度定量法について検討を行った。

【試料】

湯釜湖水試料は、湯釜南西部の観測定点であるU-1において2016年に採水されたものを用いた。

【分析法】

同一の湯釜湖水試料の全硫黄濃度について重量法とICP発光分析法とで繰り返し分析し、その分析値の妥当 性を検証した。具体的な分析手順は以下の通りである。

重量法:試料を煮沸することで気体として含まれる硫黄化学種(主として硫化水素)を追い出し、臭素水を 加えて溶存硫黄をすべて硫酸イオンまで酸化させた。そこに塩化バリウム水溶液を加え、得られた硫酸バリウ ムの沈殿の質量から全硫酸イオン濃度を求めた。

ICP発光分光分析法:前処理として重量法と同様に煮沸した後、定容・希釈し、ICP発光分光分析計 (ICP-AES:SPS3520UV-DD)にて硫黄濃度を定量した。測定は182.036 nmの真空紫外波長を用いるの で、分光器内を真空にして行った。得られた硫黄濃度を硫酸イオン濃度に換算することで全硫酸イオン濃度と した。

【結果・考察】

同一試料を用いた場合、重量法での定量値は5349±34(信頼限界95%, n=3) mg/Lであったのに対し て、ICP発光分光分析法での定量値は5260±82(信頼限界95%, n=5) mg/Lとなり、ICP-AESによる定量値の 方がややばらつきが大きいものの、両手法の定量値は実験誤差範囲内で一致した。また、同一試料においてそ れぞれ独立に前処理を行った3つの分析試料のICP発光分光分析法での定量値は5301±82(信頼限界95%, n=3) mg/Lとなり、ひとつの試料の繰り返し分析におけるばらつきと同程度であった。

また、2016年4月~2016年7月の8つのサンプルの重量法とICP発光分光分析法による全硫酸濃度の定量結 果は、概ね一致した。このことから、重量法に代えてICP発光分光分析法によってより簡便に全硫酸濃度を定 量することが可能であり、重量法を用いるよりも短時間でポリチオン酸濃度を見積もることが可能と なった。ただし、本研究で用いたICP-AESが真空紫外領域での測定に優れていたということが、安定した測定 の一助となったと考えられ、ICP-AESによる測定精度は装置性能に大きく依存する可能性がある。

1)B.TAKANO, K.WATANUKI: Monitoring of volcanic eruptions at Yugama crater lake by aqueous sulfur oxyanions, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*,**40**,71-87(1990).

2).木川田 喜一, 福原 英城, 野村 佐和子, 城川 論子, 井上 綾, 大井 隆夫, 小坂 丈予: 草津白根山火口湖 "湯

釜"における全硫黄化学種濃度の定量とポリチオン酸イオン溶存量の推定,火山,**51**,135-140(2006).

キーワード:ポリチオン酸、硫黄化学種、火口湖、湖底噴気、湯釜 Keywords: Polythionate ions, Sulfur species, Crater lake, Aqueous fumaroles, Yugama