

海底火山活動に伴う変色海水化学分析の迅速化

野上 健治：東京工業大学火山流体研究センター

小坂 丈予：東京工業大学名誉教授

松本 敬三，野坂 琢磨：環境調査課

A speedup of chemical analysis of discolored seawater samples on submarine volcanic activity

Kenji NOGAMI: Volcanic Fluid Research Center, Tokyo Institute of Technology

Joyo OSSAKA: Professor Emeritus, Tokyo Institute of Technology

Keizou MATSUMOTO and Takuma NOSAKA: Environmental and Oceanographic Research

Division

1 はじめに

気象庁の定義によれば、北方領土を含めた日本国内には現在 100 以上の活火山が存在しており、その 4 分の 1 以上が琉球弧並びに小笠原－マリアナ弧上に点在する海域・海底火山である。陸域の火山では地震や地殻変動、噴気温度などの連続観測が行われているが、海底火山では観測機器を常設すること自体が技術的に困難であり、現状では海底火山活動の連続観測は行われていない。

海底火山活動時に、噴火口直上付近の海面が淡青、白、黄、黄褐、赤褐色を呈する現象を変色海水と呼んでいる。これは発泡や軽石の浮遊などと並んで海面上にあらわれる顕著な現象の一つである（小坂，1986）。この呈色はごく微細な $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の低結晶質沈殿物の懸濁によるものであり（小坂，1975）、この沈殿物は海底火山から放出された **Si**、**Fe**、**Al** などを含む酸性熱水が海水によって中和された結果生ずるものである（小坂・他，1977）。

その色調や化学組成、規模が火山活動の消長に対応して変化する（小坂 1986；小坂・他，1996 等）ため、その目視観測や化学分析は海底火山活動の状況を把握する有効な手段の一つである。

2000 年 6 月 26 日夕方の群発地震発生に端を発した三宅島の火山活動でも、その翌日の 27 日に三宅島西方海域で変色海水が発生した。海岸に近

い海域での噴火が懸念され、海底火山活動の状況の判断基準となる変色海水中の **Si**、**Fe**、**Al** の成分割合を求めるための化学分析が急がれた。福岡ノ場（小坂・他，1996）や伊豆大島（小坂・他，2000）などでは、採取した変色海水試料に塩酸を添加し、一昼夜加温して沈殿を、共存している海水中に溶解した後、分析に供したが、この方法では溶解処理に時間を要することが欠点であった。

本稿では、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系低結晶質沈殿物を人工的に作り、三宅島噴火時の様な緊急時、迅速に対応できる分析前処理法を開発したので報告する。

2 分析前処理法の検討

2-1 試薬の調整

○Si 溶液

Si 濃度の高い酸性溶液は人工的に作り難いので、**Si** の濃度が高く、**Fe**、**Al** の濃度が低い、群馬県草津温泉万代鉱源泉で採取した温泉水を用いた。

○Fe 溶液

特級 FeCl_3 を 0.02N 塩酸溶液に溶解し、**Fe** として約 1000mg/kg になるように調整した。

○Al 溶液

特級 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\sim 18\text{H}_2\text{O}$ を 0.02N 塩酸溶液に溶解し、**Al** として約 1000mg/kg になるよう

に調整した.

○海水

神奈川県城ヶ崎海岸で採取した海水を定量分析用 5 種 A(孔径 7 μ m) の濾紙 (以下「5A 濾紙」) で濾過し, 実験に供した.

各溶液中の Si, Fe, Al の濃度を ICP (Inductively Coupled Plasma (高周波誘導結合プラズマ)) 発光分光分析法 (原口紘丞ほか, 1988) により測定した結果を第 1 表に示す.

2-2 人工的沈殿の生成

第 2 表に示した量の Si 溶液, Fe 溶液, Al 溶液及び海水を 500ml ビーカーにとり混合攪拌後, 72 時間静置し, 様々な組成の SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-H₂O 系の低結晶質沈殿物を作成した. (写真 1)

2-3 沈殿物の溶解

生成した沈殿を定量分析用 5 種 C(孔径 1 μ m) の濾紙 (以下「5C 濾紙」) で濾別し, 濾液を 250ml

第 1 表 各溶液中の Si, Fe, Al 濃度 (mg/kg)

Table 1 The silicon, iron, and aluminum concentration in each solution(mg/kg)

	Si	Fe	Al
Si 溶液	172	11.9	60.7
Fe 溶液	0	913	0
Al 溶液	0	0	927
海水	0.23	0	0



写真 1 人工沈殿

Photo.1 Artificial precipitation

メスフラスコで受けた. さらに, 濾紙上の沈殿物は蒸留水で十分洗浄し, 先の 250ml メスフラスコで受け蒸留水で定容 (濾液 A) した. なお, この濾液 A は, 沈殿しなかった Si, Fe, Al の量を求めるために分析に供した. また, 反応させた Si, Fe 及び Al の量が既知なので, 濾液 A 中の 3 成分の量をそれから差し引けば各成分の沈殿量と組成が間接的に求められる.

濾別した沈殿物はその濾紙ごと 100ml ビーカーに移し, 蒸留水を 5~10ml, 1N 塩酸溶液を 5.0ml 加えた. 濾紙全体を溶液中に浸し, ビーカ

第 2 表 沈殿作成に供した溶液の量 (ml)

Table 2 Quantity of the solution used for generation of artificial precipitation.(ml)

	Si溶液	Fe溶液	Al溶液	海水
#1	1	0.3	0	200
#2	1	0.6	0	200
#3	1	0.9	0	200
#4	1	0	0.3	200
#5	1	0	0.6	200
#6	1	0	0.9	200
#7	1	0.3	0.3	200
#8	1	0.3	0.6	200
#9	1	0.3	0.9	200
#10	1	0.6	0.3	200
#11	1	0.6	0.6	200
#12	1	0.6	0.9	200
#13	1	0.9	0.3	200
#14	1	0.9	0.6	200
#15	1	0.9	0.9	200
#16	4	0.2	0	500
#17	4	0.2	0.2	500
#18	4	0.2	0.4	500
#19	4	0.2	0.6	500
#20	4	0	0	500
#21	4	0.6	0.2	500
#22	4	0.6	0.4	500
#23	4	0.6	0.6	500
#24	4	0.6	0.8	500



写真 2 電子レンジによる溶解

Photo.2 The dissolution by the microwave oven.

第3表 定量結果 (μg)

Table 3 Fixed quantity result. (μg)

Exp	pH	濾液Aの分析値			間接的に求めた沈殿量			濾液Bの分析値			差		
		Si	Fe	Al	Si	Fe	Al	Si	Fe	Al	Si	Fe	Al
#1	7.85	100	0	0	120	290	60	100	300	40	-20	10	-20
#2	7.82	100	0	0	120	560	60	100	580	50	-20	20	-10
#3	7.77	110	0	0	110	830	60	110	810	60	0	-20	0
#4	7.88	90	0	110	130	10	230	90	10	190	-40	0	-40
#5	7.80	100	0	120	120	10	500	100	10	490	-20	0	-10
#6	7.76	80	0	100	140	10	790	100	10	790	-40	0	0
#7	7.87	80	0	110	140	290	230	100	290	220	-40	0	-10
#8	7.81	80	0	110	140	290	510	110	280	500	-30	-10	-10
#9	7.41	70	0	100	150	290	790	110	280	800	-40	-10	10
#10	7.72	90	0	60	130	560	280	110	570	260	-20	10	-20
#11	7.67	90	0	80	130	560	540	110	560	550	-20	0	10
#12	7.58	80	0	70	140	560	830	120	570	850	-20	10	20
#13	7.68	90	0	70	130	830	270	110	840	260	-20	10	-10
#14	7.65	80	0	90	140	830	530	110	850	540	-30	20	10
#15	7.47	80	0	80	140	830	820	120	850	840	-20	20	20
#16	7.74	**	**	**	**	**	**	340	220	120	**	**	**
#17	7.85	**	**	**	**	**	**	360	220	250	**	**	**
#18	7.89	**	**	**	**	**	**	370	230	430	**	**	**
#19	7.86	**	**	**	**	**	**	400	220	620	**	**	**
#20	7.95	**	**	**	**	**	**	340	40	100	**	**	**
#21	7.69	**	**	**	**	**	**	370	560	330	**	**	**
#22	7.74	**	**	**	**	**	**	390	560	480	**	**	**
#23	7.74	**	**	**	**	**	**	390	560	630	**	**	**
#24	7.74	**	**	**	**	**	**	410	570	820	**	**	**

** : 測定を行っていない

一に時計皿をかぶせた後、500W の家庭用電子レンジで30秒間加熱と2分間空冷を3回繰り返し沈殿を溶解した(写真2)。30秒以上加熱すると突沸する恐れがあるので、注意する必要がある。

この溶液を5A濾紙で濾別し、濾液を100mlメスフラスコで受けた。沈殿物を完全に溶解させるために再度5C濾紙の入った先の100mlビーカーに蒸留水を5~10ml, 1N塩酸溶液を5.0ml加え、加熱・溶解・濾過処理を行い、先の100mlメスフラスコで受けた。5A濾紙を蒸留水で十分に洗浄し、先の100mlメスフラスコで受け、蒸留水で定容(濾液B)した。なお、この濾液Bは、沈殿生成されたSi, Fe, Alの量を求めるために分析に供した。

3 結果

3成分の重量について、間接的に求めた結果と濾液A, 濾液Bを分析した結果を第3表に示した。この表から「間接的に求めた沈殿量」と「濾液Bの分析値」との差を比較すると、FeとAlは比較的0を中心としたばらつきであるが、Siについて

は、#3が0である他は負に偏っていた。このことは、今回の実験では、添加するSi溶液の量が少なかったことに加えて、Fe, Alに比べてSiは沈殿率が低く(小坂・他, 1977)、沈殿量が少ないことに起因するものと考えられる。従って分析に供する沈殿量が十分に多ければ解消される問題であろう。

また、従来行っている海水試料に塩酸を加えて沈殿を溶解する前処理法では、試料をICP発光分光分析法で測定する場合、試料溶液が高塩分溶液であるためにNa等による干渉が起こったり、長時間の分析に伴いネブライザー先端に塩分等が析出し溶液の噴霧が不安定になるため、正確な測定結果が得られなくなることがあったが、濾液Bのように、沈殿を海水から分離し、低結晶質沈殿物だけを溶解した試料であれば、試料溶液中の塩分濃度は低く押さえられ、また、含有元素も限られることから、これらの要因による誤差を小さくすることができる。

また、濾液BについてICP発光分光分析法の分析値と比較するために、土出ら(1987)の方法に従い吸光度法(Si, Fe)と原子吸光法(Al)による分

析を実施した. その結果を第4表に示す. Feについては, 分析値の比が0.98~1.07と最も良く合致していた. Alについては0.68~1.28と濃度に関係なく差異が見られた. また, Siについては1.08~1.45と全ての試料について吸光光度法による分析値が高かった. なお, 偏りが見られる点については今後の課題としたい.

4 おわりに

変色海水の原因である沈澱物を海水から分離し, 塩酸と蒸留水を加えて電子レンジにより加熱溶解することによって, 従来行われてきた分析前処理法に比べ, 所要時間を短縮できる. 更にこの方法では, 塩濃度の低い試料溶液を分析に供するため, これまでは分析が困難であった希薄な変色海水試料も採取量を増やして本法を適用すれば, 分析値の精度の向上が期待できる. 分析方法の差異による誤差については, 低濃度の場合に顕著であるが, 沈澱を溶解処理した溶液の定容量を減らすことや, 試料量を調整することで軽減できるものと考えられる.

また, 今後, 自然界の変色海水試料を用いて検

Table 4 The result of a cross-check. (μ g)

Exp	東工大			海洋情報部		
	ICP発光分光分析法			吸光光度法		原子吸光法
	Si	Fe	Al	Si	Fe	Al
#4	90	10	190	120	10	130
#5	100	10	490	120	10	540
#6	100	10	790	130	10	690
#7	100	290	220	130	290	240
#8	110	280	500	140	300	620
#9	110	280	800	130	290	830
#10	110	570	260	140	560	290
#11	110	560	550	140	570	640
#12	120	570	850	150	600	1050
#13	110	840	260	160	880	330
#14	110	850	540	150	890	660
#15	120	850	840	150	870	1045
#17	360	220	250	390	220	320
#18	370	230	430	430	230	490
#19	400	220	620	440	220	740

証を行っていくこととする.

参考文献

原口紘丞, 久保田正明, 森田昌敏, 宮崎 章, 不破敬一郎, 古田直紀 : ICP 発光分析法 日本分析化学会編, 共立出版(1988).

小坂丈予 : 西之島海底火山の噴火と地球化学—その噴出物の成分と活動を探る, 現代化学, **55**, 12-20, (1975).

小坂丈予・太平洋子・平林順一・森 彰 : 海水中で生成したシリカーアルミナ含水低結晶物質と沈澱アロフェンとの比較, 鉱物学雑誌, **13**, 特別号, 178-186, (1977).

小坂丈予 : 伊豆小笠原諸島近海における海底火山活動とその温泉化学的研究, 温泉科学, **36**, 75-84, (1986).

小坂丈予・平林順一・野上健治・土出昌一・足立紀佳 : 福岡ノ場海底火山活動に伴う変色海水, 火山, **41**, 107-113, (1996).

小坂丈予・足立紀佳・土出昌一・野上健治 : 1986年伊豆大島噴火に伴う変色海水の化学組成, 火山, **45**, 271-280, (2000).

土出昌一・柴山信行・背戸義郎・桑木野文章・佐藤寛和・小坂丈予・信国正勝・當重 弘・福島秀生 : 伊豆大島沿岸に見られた変色水の分析, 水路部研究報告, **23**, 100-103, (1987)