

Proceedings of the School of Science of Tokai University



Vol. 60, Mar. 2025

東海大学紀要
理学部

東海大学紀要

理 学 部

Vol. 60, Mar. 2025

目 次

A List of 2-Elementary Lattices Appearing in the Theory of Involutions on $K3$ Surfaces	Shingo TAKI 1
The Shape Transition of Micelles of 1-Tetradecyl- and 1-Hexadecypyridinium Chlorides in Aqueous NaCl Solutions	Katsuhiko FUJIO, Yuumi TSUGE 7
統計的解析手法を用いた河川水および温泉水の地球化学的観測による火山活動評価	沼波望, 大場武, 谷口無我 15

Proceedings of the School of Science of Tokai University

CONTENTS

Vol. 60, Mar. 2025

A List of 2-Elementary Lattices Appearing in the Theory of Involutions on $K3$ Surfaces	Shingo TAKI 1
The Shape Transition of Micelles of 1-Tetradecyl- and 1-Hexadecylpyridinium Chlorides in Aqueous NaCl Solutions	Katsuhiko FUJIO, Yuumi TSUGE 7
Evaluation of Volcanic Activity Based on Geochemical Observations of River and Hot Spring Waters Using Statistical Analysis Methods	Nozomi NUMANAMI, Takeshi OHBA, Muga YAGUCHI 15

A List of 2-Elementary Lattices Appearing in the Theory of Involutions on $K3$ Surfaces

by

Shingo TAKI*

*Department of Mathematics, School of Science, Tokai University
4-1-1, Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa, 259-1292, Japan*

*Corresponding author: E-mail: staki@tokai.ac.jp

(Received on Aug. 19, 2024; accepted on Oct. 6, 2024)

Abstract

We give a list of even indefinite 2-elementary lattices admitting a primitive embedding in an even unimodular lattice of signature $(3, 19)$. These are the lattices that give the classification of non-symplectic involutions on $K3$ surfaces.

Keywords: 2-elementary lattice, $K3$ surface, automorphism

2020 Mathematics Subject Classification: Primary 11E20, 15A63; Secondary 14J28, 14J50

1 Introduction

A *lattice* L is a free abelian group of finite rank equipped with a non-degenerate symmetric bilinear form, which will be denoted by $\langle \cdot, \cdot \rangle$. Lattice theory gives fundamental techniques for algebraic geometry. For example, Mordell-Weil lattices in elliptic fibrations, automorphisms on $K3$ surfaces and Enriques surfaces. In particular Nikulin [7] gave the classification of non-symplectic involutions on $K3$ surfaces by characterizing their fixed loci in terms of the invariants of special lattices. These special lattices are 2-elementary lattices. This means that the classification of non-symplectic involutions on $K3$ surfaces is reduced exactly the classification of even indefinite 2-elementary lattices.

Indeed even indefinite 2-elementary lattices were classified by [6]. Then there exists a triangular graph in [7, page 1434] in which the invariants of 2-elementary lattices appearing in the theory of non-symplectic involutions on $K3$ surfaces are plotted. But it does not describe concrete lattices.

In this paper, our purpose is to give Table 1 in Theorem 3.2, hence to concretely write down the 75 lattices that appear in the classification of non-symplectic involutions on $K3$ surfaces. It allows us to make geometric considerations, such as constructions of elliptic fibrations of $K3$ surfaces with non-symplectic involutions.

* This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number JP23K03036.

- Remark 1.1**
1. For an odd prime number p , there exist lists of p -elementary lattices appearing in the theory of non-symplectic automorphisms on $K3$ surfaces. See [1], [2], and [9].
 2. In this paper, we do not treat details of $K3$ surfaces. See [3], [4], and [5].

2 The classification of 2-elementary lattices

In this section, we review the classification of even indefinite 2-elementary lattices due to Nikulin [6]. For details about foundations of lattices, see [3, 8], and so on.

Let $L = (L, \langle \cdot, \cdot \rangle)$ be a lattice of rank r . The bilinear form $\langle \cdot, \cdot \rangle$ determines a canonical embedding $L \subset L^* = \text{Hom}(L, \mathbb{Z})$. We denote by A_L the factor group L^*/L which is a finite abelian group. A lattice L is called *2-elementary* if $A_L \simeq (\mathbb{Z}/2\mathbb{Z})^{\oplus a}$, where a is the minimal number of generator of A_L . In the following, we treat only even indefinite lattice. Hence for any $x \in L$, the value of $\langle x, x \rangle$ is even and the signature of $\langle \cdot, \cdot \rangle$ is indefinite.

We denote by A_m, D_n, E_l the even negative-definite root lattice of type A_m, D_n, E_l respectively, and by U the even indefinite unimodular lattice of rank 2. For a lattice L , $L(m)$ is the lattice whose bilinear form is the one on L multiplied by m .

- Example 2.1**
1. An even unimodular lattice is 2-elementary with $a = 0$.
 2. Lattices $E_8(2)$ and $U(2)$ are 2-elementary with $a = 8$ and $a = 2$ respectively.
 3. Lattices A_1, D_n (n :even) and E_7 are 2-elementary of $a = 1, 2$ with $a = 1$ respectively.

Definition 2.2 Let $(L, \langle \cdot, \cdot \rangle)$ be an even 2-elementary lattice and $(L^*, \langle \cdot, \cdot \rangle_{L^*})$ its dual lattice. These induce the discriminant form $q : A_L \rightarrow \mathbb{Q}/2\mathbb{Z}$, $q(x + L) = \langle x, x \rangle_{L^*} + 2\mathbb{Z}$. Then we put

$$\delta_L = \begin{cases} 0 & \text{if } q(x + L) = 0, \forall x \in L^*, \\ 1 & \text{otherwise.} \end{cases}$$

- Example 2.3**
1. For an even unimodular lattice L , $L(m)$ has $\delta_{L(m)} = 0$.
 2. $\delta_{A_1} = \delta_{E_7} = 1$.
 3. If n is even then $\delta_{D_n} = 0$ holds.

Even indefinite 2-elementary lattices are classified by the following.

Proposition 2.4 ([6, Theorem 3.6.2]) An even indefinite 2-elementary lattice L is determined by the invariants (δ_L, t_+, t_-, a) where the pair (t_+, t_-) is the signature of L . An even 2-elementary lattice L with invariants (δ_L, t_+, t_-, a) exists if and only if all the following conditions are satisfied (it being assumed that $\delta_L = 0$ or 1, and that $t_+, t_-, a \geq 0$):

- (1) $a \leq t_+ + t_-$;
- (2) $t_+ + t_- + a \equiv 0 \pmod{2}$;
- (3) $t_+ - t_- \equiv 0 \pmod{4}$ if $\delta_L = 0$;
- (4) $\delta_L = 0, t_+ - t_- \equiv 0 \pmod{8}$ if $a = 0$;
- (5) $t_+ - t_- \equiv \pm 1 \pmod{8}$ if $a = 1$;
- (6) $\delta_L = 0$ if $a = 2, t_+ - t_- \equiv 4 \pmod{8}$;
- (7) $t_+ - t_- \equiv 0 \pmod{8}$ if $\delta_L = 0$ and $a = t_+ + t_-$.

3 2-elementary lattices and $K3$ surfaces

Let X be a $K3$ surface. It is known that its 2-nd cohomology $H^2(X, \mathbb{Z})$ is torsion-free. Moreover we consider the cup product on $H^2(X, \mathbb{Z})$:

$$\langle \cdot, \cdot \rangle : H^2(X, \mathbb{Z}) \times H^2(X, \mathbb{Z}) \rightarrow \mathbb{Z}.$$

Then the pair $(H^2(X, \mathbb{Z}), \langle \cdot, \cdot \rangle)$ has a structure of a lattice. By Wu's formula, the Poincaré duality and the Hirzebruch index theorem, we see that $(H^2(X, \mathbb{Z}), \langle \cdot, \cdot \rangle)$ is an even unimodular lattice of rank 22 with signature $(3, 19)$.

Let L_{K3} be an even unimodular lattice of signature $(3, 19)$. It is known that L_{K3} is isometric to $U^{\oplus 3} \oplus E_8^{\oplus 2}$ by the classification of even unimodular indefinite lattices ([8], Chapter 5, §2).

Lemma 3.1 Let L , L_1 and L_2 be even 2-elementary lattices.

1. If the rank of L is r and $A_L \simeq (\mathbb{Z}/2\mathbb{Z})^{\oplus a}$ then the inequality $a \leq r$ holds.
2. The equality $\delta_{L_1} = \delta_{L_2} = 0$ holds if and only if the equality $\delta_{L_1 \oplus L_2} = 0$ holds.

Proof. 1. It follows from $|L^*/L| = 2^a$, $|L^*/2L^*| = 2^r$ and $2L^* \subset L \subset L^*$.
2. It follows from $(L_1 \oplus L_2)^*/(L_1 \oplus L_2) \simeq (L_1^* \oplus L_2^*)/(L_1 \oplus L_2) \simeq A_{L_1} \oplus A_{L_2}$.

□

We have the following Theorem by Proposition 2.4, Lemma 3.1, Example 2.1 and Example 2.3.

Theorem 3.2 Let S be an even hyperbolic 2-elementary lattice admitting a primitive embedding in L_{K3} . Let T be the orthogonal complement of S in L_{K3} . Then the following tables give all even hyperbolic 2-elementary lattices admitting a primitive embedding in L_{K3} (see [6] Sec.1, part 12°).

rank $S = 1$			
a	δ	S	T
1	0	$A_1(-1)$	$U^{\oplus 2} \oplus E_8^{\oplus 2} \oplus A_1$

rank $S = 2$			
a	δ	S	T
0	0	U	$U^{\oplus 2} \oplus E_8^{\oplus 2}$
2	0	$U(2)$	$U \oplus U(2) \oplus E_8^{\oplus 2}$
2	1	$A_1(-1) \oplus A_1$	$A_1(-1)^{\oplus 2} \oplus E_8^{\oplus 2}$

rank $S = 3$			
a	δ	S	T
1	1	$U \oplus A_1$	$U^{\oplus 2} \oplus E_8 \oplus E_7$
3	1	$U(2) \oplus A_1$	$U \oplus U(2) \oplus E_8 \oplus E_7$

rank $S = 4$			
a	δ	S	T
2	1	$U \oplus A_1^{\oplus 2}$	$U^{\oplus 2} \oplus E_7^{\oplus 2}$
4	1	$U(2) \oplus A_1^{\oplus 2}$	$U \oplus U(2) \oplus E_7^{\oplus 2}$

Shingo TAKI

rank $S = 5$			
a	δ	S	T
3	1	$U \oplus A_1^{\oplus 3}$	$U \oplus A_1(-1) \oplus E_7^{\oplus 2}$
5	1	$U(2) \oplus A_1^{\oplus 3}$	$U(2) \oplus A_1(-1) \oplus E_7^{\oplus 2}$

rank $S = 6$			
a	δ	S	T
2	0	$U \oplus D_4$	$U^{\oplus 2} \oplus E_8 \oplus D_4$
4	0	$U(2) \oplus D_4$	$U(2)^{\oplus 2} \oplus E_8 \oplus D_4$
4	1	$U \oplus A_1^{\oplus 4}$	$A_1(-1)^{\oplus 2} \oplus E_7^{\oplus 2}$
6	1	$U(2) \oplus A_1^{\oplus 4}$	$U(2)^{\oplus 2} \oplus E_7^{\oplus 2}$

rank $S = 7$			
a	δ	S	T
3	1	$U \oplus D_4 \oplus A_1$	$U^{\oplus 2} \oplus E_7 \oplus D_4$
5	1	$U \oplus A_1^{\oplus 5}$	$U^{\oplus 2} \oplus E_8 \oplus A_1^{\oplus 5}$
7	1	$U(2) \oplus A_1^{\oplus 5}$	$U \oplus U(2) \oplus E_8 \oplus A_1^{\oplus 5}$

rank $S = 8$			
a	δ	S	T
2	1	$A_1(-1) \oplus E_7$	$U^{\oplus 2} \oplus E_8 \oplus A_1^{\oplus 2}$
4	1	$U \oplus D_4 \oplus A_1^{\oplus 2}$	$U \oplus U(2) \oplus E_8 \oplus A_1^{\oplus 2}$
6	1	$U \oplus A_1^{\oplus 6}$	$U(2)^{\oplus 2} \oplus E_8 \oplus A_1^{\oplus 2}$
8	1	$U(2) \oplus A_1^{\oplus 6}$	$U(2)^{\oplus 2} \oplus D_4^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 2}$

rank $S = 9$			
a	δ	S	T
1	1	$U \oplus E_7$	$U^{\oplus 2} \oplus E_8 \oplus A_1$
3	1	$U(2) \oplus E_7$	$U \oplus U(2) \oplus E_8 \oplus A_1$
5	1	$U(2) \oplus D_4 \oplus A_1^{\oplus 3}$	$U^{\oplus 2} \oplus D_4^{\oplus 2} \oplus A_1$
7	1	$U \oplus A_1^{\oplus 7}$	$U \oplus U(2) \oplus D_4^{\oplus 2} \oplus A_1$
9	1	$U(2) \oplus A_1^{\oplus 7}$	$U^{\oplus 2} \oplus E_8(2) \oplus A_1$

rank $S = 10$			
a	δ	S	T
0	0	$U \oplus E_8$	$U^{\oplus 2} \oplus E_8$
2	0	$U(2) \oplus E_8$	$U \oplus U(2) \oplus E_8$
2	1	$A_1(-1) \oplus A_1 \oplus E_8$	$U \oplus A_1(-1) \oplus A_1 \oplus E_8$
4	0	$U \oplus D_4^{\oplus 2}$	$U^{\oplus 2} \oplus D_4^{\oplus 2}$
4	1	$A_1(-1) \oplus E_7 \oplus A_1^{\oplus 2}$	$U \oplus U(2) \oplus E_7 \oplus A_1$
6	0	$U(2) \oplus D_4^{\oplus 2}$	$U \oplus U(2) \oplus D_4^{\oplus 2}$
6	1	$U \oplus D_4 \oplus A_1^{\oplus 4}$	$U(2)^{\oplus 2} \oplus E_7 \oplus A_1$
8	0	$U \oplus E_8(2)$	$U^{\oplus 2} \oplus E_8(2)$
8	1	$U \oplus A_1^{\oplus 8}$	$U^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 8}$
10	0	$U(2) \oplus E_8(2)$	$U \oplus U(2) \oplus E_8(2)$
10	1	$U(2) \oplus A_1^{\oplus 8}$	$U \oplus U(2) \oplus A_1^{\oplus 8}$

rank $S = 11$			
a	δ	S	T
1	1	$U \oplus E_8 \oplus A_1$	$U^{\oplus 2} \oplus E_7$
3	1	$U(2) \oplus E_8 \oplus A_1$	$U \oplus U(2) \oplus E_7$
5	1	$U \oplus D_4^{\oplus 2} \oplus A_1$	$U \oplus A_1(-1) \oplus D_4^{\oplus 2}$
7	1	$U(2) \oplus D_4^{\oplus 2} \oplus A_1$	$U(2) \oplus A_1(-1) \oplus D_4^{\oplus 2}$
9	1	$U \oplus E_8(2) \oplus A_1$	$U \oplus A_1(-1) \oplus E_8(2)$
11	1	$U(2) \oplus E_8(2) \oplus A_1$	$U(2) \oplus A_1(-1) \oplus E_8(2)$

A List of 2-Elementary Lattices Appearing in the Theory of Involutions on $K3$ Surfaces

rank $S = 12$			
a	δ	S	T
2	1	$U \oplus E_8 \oplus A_1^{\oplus 2}$	$U \oplus A_1(-1) \oplus E_7$
4	1	$U(2) \oplus E_8 \oplus A_1^{\oplus 2}$	$U(2) \oplus A_1(-1) \oplus E_7$
6	1	$U \oplus D_4^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 2}$	$A_1(-1)^{\oplus 2} \oplus D_4^{\oplus 2}$
8	1	$U(2) \oplus D_4^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 2}$	$U(2)^{\oplus 2} \oplus D_4^{\oplus 2}$
10	1	$U \oplus E_8(2) \oplus A_1^{\oplus 2}$	$A_1(-1)^{\oplus 2} \oplus E_8(2)$

rank $S = 13$			
a	δ	S	T
3	1	$U \oplus E_8 \oplus A_1^{\oplus 3}$	$U^{\oplus 2} \oplus D_4 \oplus A_1$
5	1	$U(2) \oplus E_8 \oplus A_1^{\oplus 3}$	$U \oplus U(2) \oplus D_4 \oplus A_1$
7	1	$U \oplus D_4^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 3}$	$A_1(-1)^{\oplus 2} \oplus D_4^{\oplus 2}$
9	1	$U(2) \oplus D_4^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 3}$	$U(2)^{\oplus 2} \oplus D_4^{\oplus 2}$

rank $S = 14$			
a	δ	S	T
2	0	$U \oplus E_8 \oplus D_4$	$U^{\oplus 2} \oplus D_4$
4	0	$U(2) \oplus E_8 \oplus D_4$	$U \oplus U(2) \oplus D_4$
4	1	$U \oplus E_8 \oplus A_1^{\oplus 4}$	$U^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 4}$
6	0	$U \oplus D_4^{\oplus 3}$	$U(2)^{\oplus 2} \oplus D_4$
6	1	$U \oplus D_4^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 4}$	$U \oplus U(2) \oplus A_1^{\oplus 4}$
8	1	$U(2) \oplus D_4^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 4}$	$U(2)^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 4}$

rank $S = 15$			
a	δ	S	T
3	1	$U \oplus E_8 \oplus D_4 \oplus A_1$	$U^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 3}$
5	1	$U \oplus E_8 \oplus A_1^{\oplus 5}$	$U \oplus U(2) \oplus A_1^{\oplus 3}$
7	1	$U \oplus D_4^{\oplus 3} \oplus A_1$	$U(2)^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 3}$

rank $S = 16$			
a	δ	S	T
2	1	$U \oplus E_7^{\oplus 2}$	$U^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 2}$
4	1	$U(2) \oplus E_7^{\oplus 2}$	$U \oplus U(2) \oplus A_1^{\oplus 2}$
6	1	$U \oplus E_8 \oplus A_1^{\oplus 6}$	$U(2)^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 2}$

rank $S = 17$			
a	δ	S	T
1	1	$U \oplus E_8 \oplus E_7$	$U^{\oplus 2} \oplus A_1$
3	1	$U(2) \oplus E_8 \oplus E_7$	$U \oplus U(2) \oplus A_1$
5	1	$U(2) \oplus E_7^{\oplus 2} \oplus A_1$	$U(2)^{\oplus 2} \oplus A_1$

rank $S = 18$			
a	δ	S	T
0	0	$U \oplus E_8^{\oplus 2}$	$U^{\oplus 2}$
2	0	$U(2) \oplus E_8^{\oplus 2}$	$U \oplus U(2)$
2	1	$A_1(-1) \oplus A_1 \oplus E_8^{\oplus 2}$	$U \oplus A_1(-1) \oplus A_1$
4	0	$U \oplus E_8 \oplus D_4^{\oplus 2}$	$U(2)^{\oplus 2}$
4	1	$U(2) \oplus E_8 \oplus E_7 \oplus A_1$	$A_1(-1)^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 2}$

rank $S = 19$			
a	δ	S	T
1	1	$U \oplus E_8^{\oplus 2} \oplus A_1$	$U \oplus A_1(-1)$
3	1	$U(2) \oplus E_8^{\oplus 2} \oplus A_1$	$U(2) \oplus A_1(-1)$

rank $S = 20$			
a	δ	S	T
1	1	$U \oplus E_8^{\oplus 2} \oplus A_1^{\oplus 2}$	$A_1(-1)^{\oplus 2}$

Table 1: 2-elementary lattices

Remark 3.3 If X is a $K3$ surface with a non-symplectic involution ι then S is the invariant sublattice of $H^2(X, \mathbb{Z})$ with respect to the ι -action.

References

- [1] M. Artebani, A. Sarti, Non-symplectic automorphisms of order 3 on $K3$ surfaces, *Math. Ann.* **342** (2008), 903–921.
- [2] M. Artebani, A. Sarti, S. Taki, $K3$ surfaces with non-symplectic automorphisms of prime order, *Math. Z.* **268** (2011), 507–533.
- [3] W. Barth, K. Hulek, C. Peters, A. Van de Ven, *Compact Complex Surfaces. Second Enlarged Edition*, *Ergebnisse der Mathematik und ihrer Grenzgebiete. 3.Folge. A Series of Modern Surveys in Mathematics*, **4**, Springer, 2004.
- [4] D. Huybrechts, *Lectures on $K3$ surfaces*, *Cambridge Studies in Advanced Mathematics*, **158**, Cambridge University Press, Cambridge, 2016.
- [5] S. Kondo, *$K3$ surfaces*, *EMS Tracts in Mathematics*, **32**, European Mathematical Society Publishing House, 2020.
- [6] V.V. Nikulin, Integral symmetric bilinear forms and some of their applications, *Math. USSR Izv.*, **14** (1980), 103–167.
- [7] V.V. Nikulin, Factor groups of groups of automorphisms of hyperbolic forms with respect to subgroups generated by 2-reflections, *J. Soviet Math.* **22** (1983), 1401–1475.
- [8] J.P. Serre, *A Course in Arithmetic*, *Graduate Texts in Mathematics*, **7**, Springer-Verlag New York Berlin Heidelberg, 1973.
- [9] S. Taki, Classification of non-symplectic automorphisms of order 3 on $K3$ surfaces, *Math. Nachr.* **284** (2011), 124–135.

The Shape Transition of Micelles of 1-Tetradecyl- and 1-Hexadecylpyridinium Chlorides in Aqueous NaCl Solutions

by

Katsuhiko FUJIO*¹ and Yuumi TSUGE²

¹*Department of Chemistry, School of Science, Tokai University
4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa, 259-1292, Japan*

²*Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University
Matsumoto, Nagano, 390-8621, Japan*

*Corresponding author: E-mail: kfujio@tokai.ac.jp

(Received on Oct. 14, 2024; accepted on Dec. 6, 2024)

Abstract

We measured static light scattering on aqueous NaCl solutions of 1-tetradecylpyridinium chloride (TPC) and 1-hexadecylpyridinium chloride (CPC) at 25°C and investigated the dependence of their micelle molecular weight on NaCl concentration. As a result, it was shown that TPC and CPC micelles undergo the salt-induced shape transition from the loosely packed spherical micelle to the normal spherical micelle at $0.015 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ and $0.0034 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl, respectively. This observation is consistent with our previous result on 1-dodecylpyridinium chloride (DPC)-NaCl system, in which DPC micelle underwent the salt-induced shape transition at 0.05 mol dm^{-3} NaCl. The phenomena that the spherical micelle molecular weight does not depend on the added salt concentration, as reported for CPC-NaCl system at 30°C and for 1-dodecylpyridinium bromide (DPB)-NaCl system at 25°C, was not observed.

Keywords: alkylpyridinium halide surfactant; salt-induced shape transition; loosely packed spherical micelle; constant size spherical micelle

1 Introduction

Most ionic surfactants having an alkyl chain longer than the decyl one can form rodlike micelles in aqueous salt solutions, when the simple salt with a common counterion is added to a concentration exceeding a certain threshold [1]. We have previously observed that 1-dodecylpyridinium chloride (DPC) [2] and bromide (DPB) [3] form spherical micelles alone even in a saturated solution of the corresponding sodium halide, whereas 1-dodecylpyridinium iodide (DPI) forms rodlike micelles above $0.007 \text{ mol dm}^{-3}$ NaI [4]. DPC forms the normal spherical micelles above

0.05 mol dm⁻³ NaCl, but only the loosely packed spherical micelles at the lower NaCl concentrations [2]. Consequently, DPC micelle undergoes the salt-induced shape transition from the loosely packed spherical micelle to the normal spherical micelle at 0.05 mol dm⁻³ NaCl. DPB forms the normal spherical micelles below 0.30 mol dm⁻³ NaBr, but the special spherical micelles having a constant aggregation number of 70.7 at NaBr concentrations from 0.30 to 6.00 mol dm⁻³ [3]. Such phenomena that aggregation number of spherical micelles does not depend on salt concentration was reported by Anacker [5] for 1-hexadecylpyridinium chloride, which is popular by the trivial name of 1-cetylpyridinium chloride (CPC), in aqueous NaCl solutions at 30°C.

In this study, we measured static light scattering on aqueous NaCl solutions of 1-tetradecylpyridinium chloride (TPC) and CPC at 25°C and investigated the dependence of their micelle molecular weight on NaCl concentration in order to confirm whether these surfactant micelles undergo some salt-induced shape transition and whether these surfactants form the loosely packed spherical micelles or the special spherical micelles with a constant aggregation number.

2 Experimental

Materials. 1-Tetradecylpyridinium chloride (TPC) was synthesized from 1-chlorotetradecane and pyridine. 1-Chlorotetradecane was obtained from Merck Co., Inc. and distilled in vacuo. Pyridine purchased from Nacalai Tesque, Inc. was dried over molecular sieve 3A. A mixture of freshly distilled 1-chlorotetradecane (130.2 g, 0.56 mol) and dry pyridine (132.3 g, 1.67 mol) was refluxed at 120°C for 8 h. After the mixture was cooled in an ice-water bath, the precipitates obtained were recrystallized four times from acetone-ethanol (25 : 1 v/v) mixture (77% yield).

1-Hexadecylpyridinium chloride (CPC) was obtained from Nacali Tesque, Inc. and recrystallized three times from acetone-ethanol (70 : 1 v/v) mixture.

The surface tension of aqueous solutions of the TPC and CPC samples did not show any minimum around their critical micelle concentrations (cmc), 4.16 and 1.02×10^{-3} mol dm⁻³, respectively, as shown in Fig. 1. This value of cmc of CPC is in good agreement with the literature value of 0.9×10^{-3} mol dm⁻³ [6].

Apparatus. Light scattering was measured at 488 nm on a Laser Light Scattering Photometer DLS-700 with a 6-mW argon ion laser, manufactured by Otsuka Denshi Co., Inc., Japan. The incident light was vertically polarized, and both vertical and horizontal components of the scattered light were collected. The photometer was calibrated with purified benzene, as previously described [3]. The temperature was regulated to $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$, by circulating water of constant temperature from a Julabo F10-VC Thermostat. Solutions and solvents for light scattering measurements were filtered four or five times through a Millipore filter with a 0.10 or 0.22- μm pore size.

The specific refractive index increment was also measured at 488 nm and 25°C on a Differential Refractometer RM-102 with a 50-W iodine lamp, manufactured by Otsuka Denshi Co., Inc. Its calibration method was also described previously [3].

The refractive index of aqueous NaCl solutions at 488 nm and 25°C was calculated from tabulated values at other wavelengths [7] with the method described previously [3].

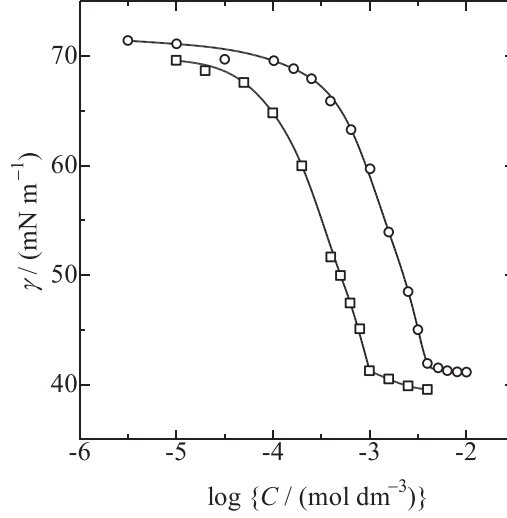


Fig. 1 Relationship between surface tension, γ , and logarithm of concentration, C , for aqueous solutions of TPC (○) and CPC (□) at 25°C.

3 Results and Discussion

Excess reduced scattering intensities, $R_{90} - R_{90}^0$, of aqueous NaCl solutions of TPC and CPC are shown in Fig. 2 and 3, respectively, as a function of surfactant concentration, c (g cm^{-3}) at various NaCl concentrations, C_S (mol dm^{-3}). Above the critical micelle concentration, c_0 (g cm^{-3}), they suddenly increase with increasing surfactant concentration.

The critical micelle concentrations, C_0 (mol dm^{-3}), of TPC and CPC decrease with increasing

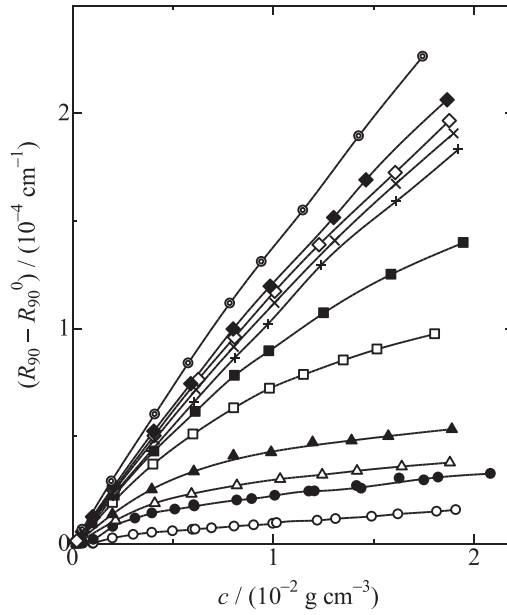


Fig. 2 Excess reduced intensity of scattered light from aqueous NaCl solutions of TPC. $C_S/(\text{mol dm}^{-3})$: ○, 0; ●, 0.005; △, 0.010; ▲, 0.015; □, 0.050; ■, 0.100; ◇, 0.500; ◆, 1.00; ◎, 1.50; ×, 2.00; +, 2.60.

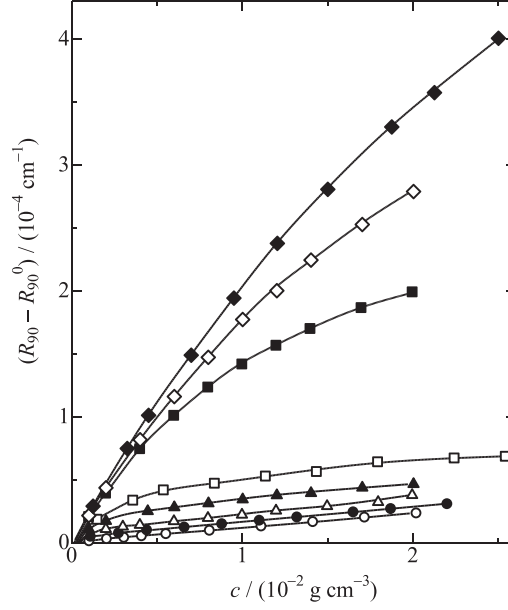


Fig. 3 Excess reduced intensity of scattered light from aqueous NaCl solutions of CPC. $C_S/(\text{mol dm}^{-3})$: $\circ$, 0; $\bullet$, 0.0010; $\triangle$, 0.0025; $\blacktriangle$, 0.0050; $\square$, 0.0100; $\blacksquare$, 0.0500; $\diamond$, 0.100; $\blacklozenge$, 0.250.

Table 1 Critical micelle concentration, specific refractive index increment, and optical constant of aqueous NaCl solution of TPC and refractive index of solvent.

$C_S/$ (mol dm^{-3})	$\tilde{n}_0$	$c_0/$ ($10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$)	$C_0/$ ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)	$(\partial\tilde{n}/\partial c)_{C_S}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$K/$ ($10^{-7} \text{ mol cm}^2 \text{ g}^{-2}$)
0	1.3367	1.10	3.52	0.1828	6.904
0.005	1.3367	0.75	2.40	0.1800	6.691
0.010	1.3368	0.70	2.24	0.1827	6.898
0.015	1.3368	0.56	1.80	0.1814	6.794
0.050	1.3372	0.40	1.28	0.1824	6.880
0.100	1.3377	0.31	0.99	0.1823	6.874
0.500	1.3418	0.13	0.42	0.1808	6.805
1.00	1.3467	0.10	0.32	0.1751	6.425
1.50	1.3514	0.09	0.29	0.1722	6.258
2.00	1.3561	0.09	0.29	0.1670	5.924
2.60	1.3616	0.07	0.22	0.1571	5.286

NaCl concentrations, as given in Tables 1 and 2, respectively. They follow the Corrin-Harkins equations:

$$\log \{C_0/(\text{mol dm}^{-3})\} = -0.409 \log \{(C_0 + C_S)/(\text{mol dm}^{-3})\} - 3.453 \quad (1)$$

for TPC and

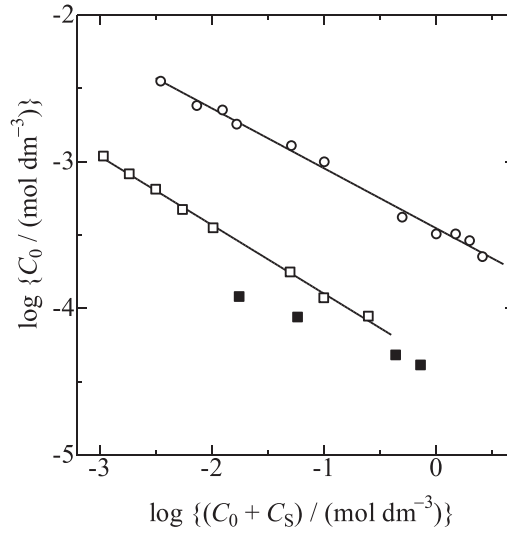
$$\log \{C_0/(\text{mol dm}^{-3})\} = -0.468 \log \{(C_0 + C_S)/(\text{mol dm}^{-3})\} - 4.367 \quad (2)$$

for CPC, as shown in Fig. 4. This figure includes Anacker's data for CPC-NaCl system at 30°C , which are somewhat smaller than our data because of different measurement temperature.

Figs. 5 and 6 show Debye plots for micellar solutions of TPC and CPC, respectively. They give straight lines with positive slopes except below $0.015 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl for TPC and below

Table 2 Critical micelle concentration, specific refractive index increment, and optical constant of aqueous NaCl solution of CPC and refractive index of solvent.

$C_s /$ (mol dm ⁻³)	$\tilde{n}_0$	$c_0 /$ (10 ⁻³ g cm ⁻³)	$C_0 /$ (10 ⁻⁴ mol dm ⁻³)	$(\partial\tilde{n}/\partial c)_{C_s}$ (cm ³ g ⁻¹)	$K /$ (10 ⁻⁷ mol cm ² g ⁻²)
0	1.3367	0.37	10.9	0.1853	7.092
0.0010	1.3367	0.28	8.24	0.1845	7.034
0.0025	1.3367	0.22	6.47	0.1832	6.931
0.0050	1.3367	0.16	4.71	0.1835	6.954
0.0100	1.3368	0.12	3.53	0.1851	7.080
0.0500	1.3372	0.06	1.77	0.1842	7.016
0.100	1.3377	0.04	1.12	0.1830	6.924
0.250	1.3392	0.03	0.88	0.1835	6.980


Fig. 4 The Corrin-Harkins plots for TPC (○) and CPC (□) micelles in aqueous NaCl solutions. Anacker's data [5] for CPC in aqueous NaCl solutions are also plotted (■).

0.010 × 10⁻³ mol dm⁻³ NaCl for CPC. At the lower NaCl concentrations, the reduced intensity increases with increasing surfactant concentration, but the rate of its increase gradually decreases. Such behavior was observed on light scattering from aqueous solutions of some other ionic surfactants [3, 4, 8]. It has been attributed to changes in the degree of counterion binding [8, 9].

The linear relationship between reduced intensity and surfactant concentration follows the equation

$$\frac{K(c - c_0)}{R_{90} - R_{90}^0} = \frac{1}{M} + 2B(c - c_0) \quad (3)$$

where M is the micelle molecular weight and B is the second virial coefficient. The optical constant, K , for the vertically polarized incident light is given by

$$K = \frac{4\pi^2 \tilde{n}_0^2 (\partial\tilde{n}/\partial c)_{C_s}^2}{N_A \lambda^4} \quad (4)$$

where N_A is Avogadro constant, λ the wavelength of the incident light, $\tilde{n}_0$ the refractive index of the solvent, and $(\partial\tilde{n}/\partial c)_{C_s}$ the specific refractive index increment of solution. At the lower NaCl concentrations, although the Debye plot is not linear, its adequate extrapolation to the infinite

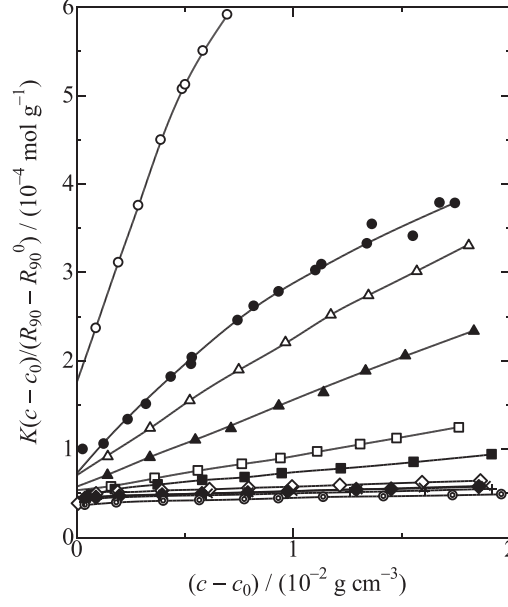


Fig. 5 Debye plots for aqueous NaCl solutions of TPC. $C_S/(\text{mol dm}^{-3})$: $\circ$, 0; $\bullet$, 0.005; $\triangle$, 0.010; $\blacktriangle$, 0.015; $\square$, 0.050; $\blacksquare$, 0.100; $\diamond$, 0.500; $\blacklozenge$, 1.00; $\odot$, 1.50; $\times$, 2.00; $+$, 2.60.

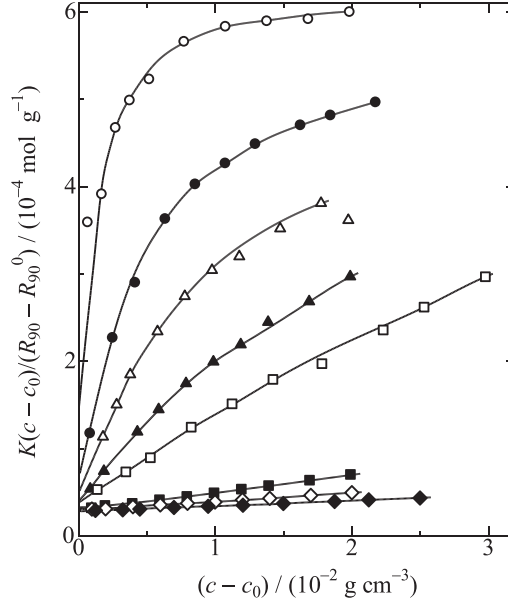


Fig. 6 Debye plots for aqueous NaCl solutions of CPC. $C_S/(\text{mol dm}^{-3})$: $\circ$, 0; $\bullet$, 0.0010; $\triangle$, 0.0025; $\blacktriangle$, 0.0050; $\square$, 0.0100; $\blacksquare$, 0.0500; $\diamond$, 0.100; $\blacklozenge$, 0.250.

dilution of micelle is possible. It has been assumed that the equation (3) would hold in the limit of zero micelle concentration.

Tables 3 and 4 give values of micelle molecular weight and second virial coefficient, together with those of micelle aggregation number, m , which calculated by dividing M by surfactant molecular weight, for TPC and CPC, respectively. The micelle molecular weight and aggregation number indicate that TPC and CPC micelles are spherical at all NaCl concentrations investigated.

The salt-induced shape transition of ionic micelles is most clearly revealed by plotting the logarithm of micelle molecular weight against the logarithm of ionic strength or counterion concentra-

Table 3 Molecular weight, aggregation number, and second virial coefficient of TPC micelles in aqueous NaCl solution.

$C_S/(\text{mol dm}^{-3})$	$M/10^3$	m	$B/(10^{-3} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-1})$
0	5.53	17.7	33.7
0.005	11.5	36.9	9.60
0.010	14.0	44.7	7.19
0.015	17.5	56.2	4.84
0.050	19.3	61.8	2.05
0.100	19.6	62.7	1.12
0.500	20.0	64.0	0.39
1.00	21.8	69.8	0.32
1.50	25.2	80.7	0.24
2.00	21.6	69.4	0.33
2.60	22.4	71.7	0.27

Table 4 Molecular weight, aggregation number, and second virial coefficient of CPC micelles in aqueous NaCl solution.

$C_S/(\text{mol dm}^{-3})$	$M/10^3$	m	$B/(10^{-3} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-1})$
0	6.67	19.6	67.5
0.0010	12.1	35.6	26.1
0.0025	19.8	58.2	17.9
0.0050	25.0	73.5	9.08
0.0100	28.6	84.1	4.96
0.0500	33.5	98.5	0.99
0.100	34.0	100	0.50
0.250	35.6	105	0.31

tion [1]. The ionic strength is given by concentrations of the surfactant monomer and the added salt, $C_0 + C_S$, because the monomer concentration remains almost constant above cmc. Fig. 7 shows such double logarithmic plot for TPC and CPC micelles in aqueous NaCl solutions. In both cases of TPC and CPC, the plot consists of two straight lines, expressed by

$$\begin{aligned} \log M &= 0.716 \log \{(C_0 + C_S) / (\text{mol dm}^{-3})\} + 5.527 \\ 0 &\leq C_S / (\text{mol dm}^{-3}) \leq 0.015 \end{aligned} \quad (5)$$

and

$$\begin{aligned} \log M &= 0.037 \log \{(C_0 + C_S) / (\text{mol dm}^{-3})\} + 4.328 \\ 0.015 &< C_S / (\text{mol dm}^{-3}) \leq 2.60 \end{aligned} \quad (6)$$

for TPC micelle and

$$\begin{aligned} \log M &= 1.014 \log \{(C_0 + C_S) / (\text{mol dm}^{-3})\} + 6.838 \\ 0 &\leq C_S / (\text{mol dm}^{-3}) \leq 0.0034 \end{aligned} \quad (7)$$

and

$$\begin{aligned} \log M &= 0.089 \log \{(C_0 + C_S) / (\text{mol dm}^{-3})\} + 4.620 \\ 0.0034 &\leq C_S / (\text{mol dm}^{-3}) \leq 0.250 \end{aligned} \quad (8)$$

for CPC micelle. Judging by the aggregation number and the increasing rate of micelle molecular weight with increasing ionic strength, that is coefficient of $\log (C_0 + C_S)$ in equations (5)–(8), straight lines at the higher NaCl concentrations would correspond to the normal spherical micelle. Because aggregation number of micelles expressed by straight lines at the lower NaCl concentrations is too small to form the normal spherical micelle, these micelles would be the loosely packed spherical micelle like DPC micelle at the lower NaCl concentrations [2]. Fig. 7 also includes Anacker’s data of CPC micelles in aqueous NaCl solutions at 30°C, based on which he concluded that the size of CPC micelles does not depend on NaCl concentration [5]. But his data also shows the same dependence of micelle molecular weight on ionic strength. The spherical micelle having constant molecular weight observed for DPB at the higher NaBr concentrations [3] is not detected for TPC and CPC micelles.

We thank Dr. Toyoko Imae for the use of a light scattering instrument.

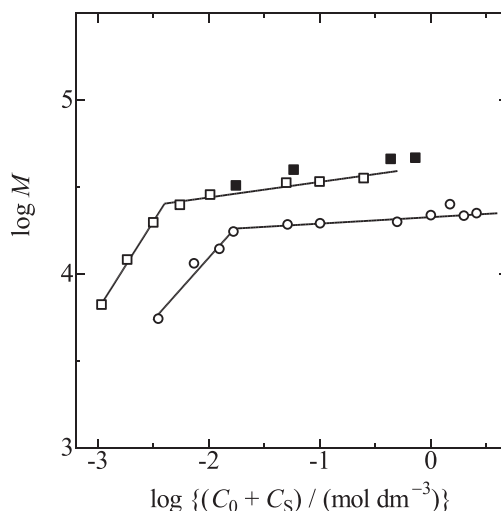


Fig. 7 The double logarithmic plots of molecular weight against ionic strength for TPC (○) and CPC (□) micelles in aqueous NaCl solutions. Anacker’s data [5] for CPC in aqueous NaCl solutions are also plotted (■).

References

- [1] S. Ikeda, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 49 (1991).
- [2] K. Fujio and S. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1406 (1992).
- [3] K. Fujio and S. Ikeda, *Langmuir*, **7**, 2899 (1991).
- [4] S. Ikeda and K. Fujio, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 1009 (1992).
- [5] E. W. Anacker, *J. Phys. Chem.*, **62**, 41 (1958).
- [6] J. Malsch and G. S. Hartley, *Z. Physik. Chem.*, **170A**, 321 (1934).
- [7] M. B. Huglin, Ed., “*Light Scattering from Polymer Solution*”, Academic Press, New York, p 181 (1972).
- [8] P. Ekwall, L. Mandell and P. Solyom, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 519 (1971).
- [9] D. C. Robin and I. L. Thomas, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 415 (1968).

統計的解析手法を用いた河川水および温泉水の 地球化学的観測による火山活動評価

沼波望^{*1}, 大場武², 谷口無我³

¹〒259–1292 神奈川県平塚市北金目 4–1–1
東海大学大学院 総合理工学研究科 総合理工学専攻

²〒259–1292 神奈川県平塚市北金目 4–1–1
東海大学理学部化学科

³〒305–0052 茨城県つくば市長峰 1–1
気象庁気象研究所火山研究部
(2024 年 7 月 30 日受付；2024 年 10 月 6 日受理)

Evaluation of Volcanic Activity Based on Geochemical Observations of River and Hot Spring Waters Using Statistical Analysis Methods

by

Nozomi NUMANAMI^{*1}, Takeshi OHBA² and Muga YAGUCHI³

¹*Course of Science and Technology, Graduate School of Science and Technology,
4–1–1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259–1292, Japan*

²*Department of Chemistry, School of Science, Tokai University,
4–1–1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259–1292, Japan*

³*Department of Volcanology Research, Meteorological Research Institute,
Japan Meteorological Agency,
1–1 Nagamine, Tsukuba, Ibaraki 305–0052, Japan*

^{*}Corresponding author: E-mail: numanami.chemistry@gmail.com

(Received on July 30, 2024; accepted on Oct. 6, 2024)

Abstract

The chemical composition of a hot spring water and a river water dissolving hydrothermal water obtained at Hakone volcano Japan were investigated using a statistical method called principal component analysis (PCA) to clarify the relationship with seismic activity. The PCA results revealed that: 85% of the temporal change in the chemical composition of the

river water was explained by the first principal component (PC1-r) and the second principal component (PC2-r). The PC1-r was interpreted as the dilution of hydrothermal water by surface water. The PC2-r was interpreted as the chemical fractionation in the hydrothermal reservoir. 76% of the temporal changes in the chemical composition of the hot spring water were explained by the first principal component (PC1-h) and the second principal component (PC2-h). The PC1-h was presumed to be related to the hot spring water formation process. The hot spring water is a shallow groundwater heated by steam, and the eigenvector of Cl^- and other components had opposite direction in the PC1-h. Therefore, the $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio can be used as a proxy for the score of the PC1-h. Actually, the $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio showed a good correlation with the number of earthquakes. Continued observation and evaluation through PCA are expected to contribute to the prediction of phreatic eruption.

Keywords: Hakone Volcano; Water; Chemical analysis; Principal component analysis

1 緒言

火山噴火を予知するため、これまで主に火山性地震 [1], 地殻変動 [2], 地磁気変化などの地球物理的な現象を対象とした研究が重視されてきた。地球物理的な観測データに基づいた噴火のパターンや特徴の解析は、将来の噴火予測や避難計画の策定に利用されている。マグマ噴火ではマグマが地殻に亀裂を作りながら地下深部から上昇するため、一般的に強い火山性地震が発生し、顕著な地殻変動が観測される。そのため、地球物理的な観測により噴火の兆候を把握することが可能とされる。一方、水蒸気噴火ではマグマは移動せず、マグマから発生したガスが地下水を加熱し、熱水溜まりが形成される。その熱水溜まりの温度と圧力が上昇し、地殻の強度が限界に達すると、地殻が破壊され噴火に至る。水蒸気噴火でも、噴火前に微弱な地震や地殻変動は検知されるが、地球物理的な観測だけでは噴火の可能性を判断するのは難しい。実際に、2014 年の御嶽山噴火では、噴火前から火山性地震が観測されていたが、警報が出される前に水蒸気噴火が発生し、多数の登山客が犠牲になった。水蒸気噴火の予測は、現在の火山学において解決すべき課題となっている。

水蒸気噴火の原動力は熱水溜りであり、熱水溜りの蒸気相の一部は、地表に火山ガス（噴気）として現れる。熱水溜りの液相の一部は温泉水として地表に現れる。そこで水蒸気噴火を予知するため地球物理的な方法だけではなく、火山ガスや温泉水の地球化学的観測が重要である。地球化学的なアプローチは地震や地殻変動、地磁気の変化などの観測と合わせて行われ、水蒸気噴火の予測に役立つことが例えば Barberi et al. (1992) や Ohba et al. (2019) によって示されている [3, 4]。

火山ガスの化学組成が噴火や地震活動の活発化に伴い変化することは、箱根山 [4], 草津白根山 [5], えびの高原硫黄山 [6] で報告されている。これらの研究では、火山ガスに含まれるマグマに由来する成分、熱水系に由来する成分、地殻に由来する成分などの比率が変動することが明らかになり、これらの比率と噴火や地震活動との相関が実証された。つまり、熱水溜まりの気相を代表する火山ガスは、火山活動の評価に有用であることが確認されたと言える。一方で、熱水溜まりの液相を代表する温泉水の成分の時間変動については研究が不十分であり、火山活動との関係が十分には解明されていない。箱根山では 2023 年に火山ガスの組成に火山活動の活発化を示す変化が検出された [7]。そこで、2023 年に採取された箱根山の火山性温泉水を分析し、その時間変化を調べることで、熱水溜まりの液相成分と火山活動との関係を解明する手掛かりが得られる可能性が出てきた。箱根山の大涌谷では人工的に蒸気井が掘削されており、その蒸気井から放出される熱水の一部が大涌沢（河川水）に混入して流下している。この熱水は熱水溜まりの液相の一部であると考えられるので、大涌沢（河川水）を研究の対象に加えた。

本研究では火山性の温泉水が放出されている箱根火山 (Fig. 1a) で温泉水と熱水を含有する河川水を繰り返し採取した。それらの化学組成と同位体比組成を測定し、時系列データを取得した。得られた時系列データに対し、主成分分析 (PCA) と呼ばれる統計的手法を適用することで主成分の抽出を試みた。PCA を温泉水と大涌沢 (河川水) の時系列データに適用することで、地震活動と主成分の相関が客観的に判断され、熱水溜まりの成分の変化と火山活動の相関が明らかになると期待される。さらにこの成果を火山ガスの観測結果と総合することにより、水蒸気噴火に対する地球化学的な火山活動評価の精度が向上すると期待される。

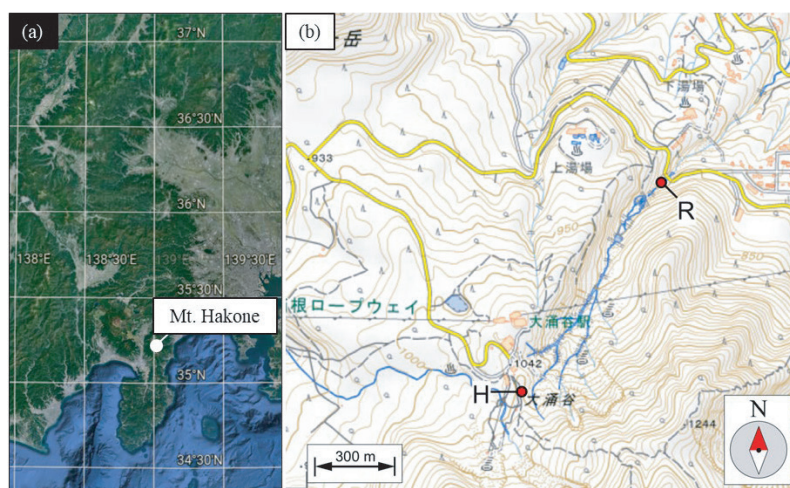


Fig. 1 (a) 箱根山の位置 (背景に国土地理院の地形図を使用) (b) 試料の採取地点 (背景に国土地理院の地形図を使用)。H : Hot Spring Water : 噴気孔の近くから湧出している温泉水。R : River Water : 大涌沢 (河川水) (水源は大涌谷地熱地域)

2 採取・分析方法

2.1 試料の採取地点

本研究では、日本列島の本州に位置する活火山の一つである箱根火山で試料の採取を行った (Fig. 1a)。フィリピン海プレートの最北端部に位置する伊豆小笠原火山弧の一部である伊豆地塊と北アメリカ (オホーツク) プレートに属する丹沢地塊が接する境界地帯では複数の第四紀火山群が形成された。箱根山はその火山群に含まれ [8]、複数の中央火口丘を含むカルデラ構造を有している。このカルデラは約 1000 m の標高を持つ外輪山の尾根によって囲まれており、カルデラの中央には神山・早雲山などの中央火口丘が存在する [9]。

中央火口丘の最も噴気活動が活発な領域には人工的に複数の蒸気井が掘削されている。これらの蒸気井からは火山ガスと熱水が放出されている。この領域は大涌沢の水源に相当し、熱水の一部は大涌沢 (河川水) に混入している。本研究では、大涌沢 (河川水) を 2023 年 1 月から 2023 年 11 月にかけてほぼ毎月採取した。この大涌沢 (河川水) とは別に、大涌谷自然遊歩道脇で湧き出ている温泉水 (Fig. 1b) を 2023 年 1 月から 2023 年 10 月にかけてほぼ毎月採取した。採取した温泉水の約 11 m 南東に噴気孔が存在し、火山ガスが放出されている。東海大学理学部化学科の大場武研究室では、この火山ガスを 2013 年から定期的に採取し、その化学組成の変化をモニタリングしてきた [4]。大涌沢 (河川水) の採取をおこなった大涌沢 (河川水) と採取した温泉水の様子をそれぞれ Fig. 2(a), (b) に示す。

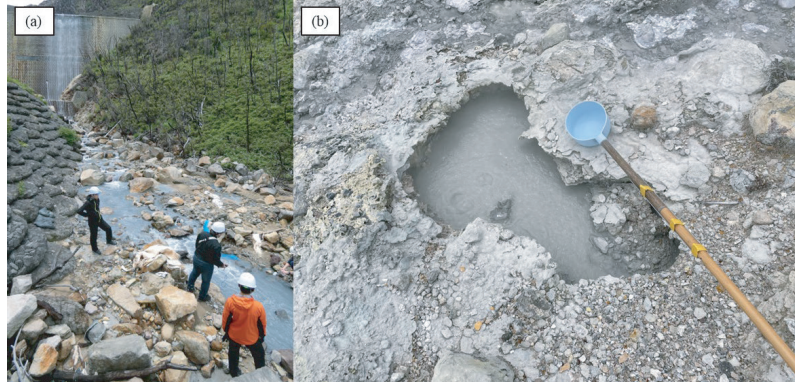


Fig. 2 (a) 大涌沢（河川水）の採取地点. (b) 温泉水湧出口（柄杓の直径は, 15 cm）

2.2 水試料の採取・分析方法

温泉水は柄杓を用いて 100 mL のポリプロピレン瓶に 2 つ採取した. 大涌沢（河川水）は直接 250 mL のポリ瓶 2 つに採取した. これらの水試料の温度は K 型センサーを備えた熱電対デジタル温度計（Yokogawa, TX-10）を用い現場で測定した. 採取した大涌沢（河川水）と温泉水を研究室に持ち帰り, $0.45\ \mu\text{m}$ シリンジフィルターによってそれぞれろ過した. ろ過した試料の B, Si, Mg, Fe, Al, Ca, Mn, Na, K の濃度は Microwave plasma atomic emission spectrometer (MP-AES 4210: Agilent Technologies, Inc.) を用いて定量された. これらの元素の濃度を定量するための標準溶液として XSTC-22 (SPEX CertiPrep Inc.) を使用した. 試料の Cl^- , SO_4^{2-} はイオンクロマトグラフィー (ICS-900: Thermo Scientific) を用いて定量された. これらの陰イオン濃度を定量するための標準溶液として陰イオン混合標準液 IV (Kanto Chemical Co., Inc.) を使用した. 水素・酸素安定同位体比はキャピティリングダウン分光分析機 (PICARROL2140-i) で分析された. pH はポータブル型 pH メーター D-71 (Horiba Scientific) を用いて測定された.

2.3 多変量解析の手法

多変量解析は多数の変数を有する大量のデータの特徴を要約し, 統合するための手法であり, 統計的データ解析手法の総称である. 多変量解析の主な目的は要約と予測に大別される. 要約はデータを単純化して理解を容易にし, 複雑なデータの全体的な構造を把握するために使用される. 一方, 予測は単に予測を行うだけでなく, データに対して知りたい事柄や影響の程度を仮説として立て, その予測に寄与する変数を特定し, 寄与の大小から予測を立てていく手法である. 本研究で多変量解析を実行するためにプログラミング言語 R [10] を使用した. 主成分分析 (Principal Component Analysis: PCA) は多変量解析の一つであり, Karl Pearson によって提唱された [11]. PCA は元の変数間の相関構造を捉えるために, 変数を新しい一連の無相関な変数（主成分）に変換する手法である. この手法により, 元の変数の情報をできるだけ保持しつつ, 元の多次元のデータからノイズや無関係な特徴を取り除くことでデータの理解が容易になる. 主成分分析は変数間の相関関係を表す相関行列を用いて各変数と他の変数との関連を示し, データの変数間の相互関係や構造を説明するのに役立つ.

PCA はサンプル間の類似点や際立った特性を見出すために有効な多変量統計技法である. この手法を用いることで多次元にわたるデータから情報を要約し, データの特徴を表現するための主要な変数を抽出, また多次元データの意味を解釈することができる. 地球化学データには典型的な元素の組成パターンや多くのサンプルの中で識別される少数のグループが通常含まれている場合が多い [12]. 地球化学データの膨大な量から特有の元素の組成パターンを識別することにより, それらのパターンがどのよ

うにして生じたか、その背後にある原因やプロセスを推論することができる [13]. PCA は複数の元素組成のパターンを同定する能力があり、多くのサンプルにわたる地球化学データの分析に適している [13].

一般的に主成分分析を行う際にデータを標準化する必要がある. 本研究では、大涌沢（河川水）と温泉水の各成分濃度 (mg/L) について、平均値を 0、標準偏差を 1 とする標準化を行った. 標準化されたデータについて相関行列の固有値と固有ベクトルを求めた. 固有ベクトルが主成分の方向を示し、固有値はその主成分の寄与率を表す. プログラミング言語 R では、標準化に scale 関数を用い、prcomp 関数を用いて主成分を求めた.

3 結果

3.1 温度, pH, 安定同位体比, 元素濃度

採取した大涌沢（河川水）と温泉水の温度, pH, アニオン濃度, 元素濃度, 安定同位体比を、それぞれ、Table 1, 2 に示した. 温泉水の B の濃度は全て定量限界以下だったので Table 2 に示されていない.

大涌沢（河川水）と温泉水の Cl^- , SO_4^{2-} , H^+ 濃度の時間変化を半月毎の地震回数と共にそれぞれ Fig. 3, 4 に示した. 大涌沢（河川水）と温泉水を比較すると、両者とも酸性であることは共通しているが、 Cl^- 濃度は大きく異なる. 大涌沢（河川水）の Cl^- 濃度は 140~290 mg/L の範囲にあり、温泉水の Cl^- 濃度範囲 0.7~8.4 mg/L よりも顕著に高い. 大涌沢（河川水）の Cl^- と SO_4^{2-} 濃度は全期間を通じて安定していた. 大涌沢（河川水）の H^+ 濃度は、1 月から 4 月にかけて減少し、その後安定した. 温泉水の H^+ と SO_4^{2-} 濃度は全期間を通じて変化が少なかった. これに対し Cl^- 濃度は、1 月から 5 月にかけて増加し、その後 6 月から 8 月にかけて減少、再び 10 月に向けて増加した.

$\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比の時間変化を Fig. 5 に示した. 大涌沢（河川水）の比は安定していたが、温泉水の比は 2 月から 5 月に向けて増加した後、8 月に向けて減少した. その後、10 月に向けて増加した. 箱根山の地震回数は、4 月から 6 月にかけて多く、その後やや減少し、再び 10 月から年末にかけて増加した. 温泉水の $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比の変化は地震回数の変化と調和しているように見える.

Table 1 大涌沢（河川水）の温度, 成分濃度, 安定同位体比

採取日	温度(℃)	pH	Cl(mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	δ ¹⁸ O _{SMOW} (‰)	δD _{SMOW} (‰)
2023/1/13	17.5	2.20	234	2012	-4.51	-37.82
2023/2/14	17.2	2.30	289	2538	-4.25	-36.04
2023/4/21	23.0	2.76	184	1844	-4.70	-37.07
2023/5/26	22.6	2.80	147	1795	-4.94	-37.49
2023/6/19	21.9	2.81	140	1657	-5.35	-39.16
2023/7/14	23.7	2.64	182	1784	-4.96	-38.09
2023/8/8	26.7	2.61	257	2404	-4.48	-37.08
2023/9/15	26.7	2.74	179	1881	-4.93	-39.13
2023/10/6	23.2	2.90	170	1848	-4.88	-37.86
2023/11/7	21.1	2.50	217	2461	-4.09	-29.69

採取日	B(mg/L)	Si(mg/L)	Mg(mg/L)	Cu(mg/L)	Fe(mg/L)	Al(mg/L)	Ca(mg/L)	Mn(mg/L)	Na(mg/L)	K(mg/L)
2023/1/13	2.14	109	109	-	22.1	26.5	313	4.42	95.8	8.89
2023/2/14	2.72	114	116	-	47.0	54.9	316	4.72	98.9	8.86
2023/4/21	1.82	113	108	-	15.1	39.3	322	4.70	95.6	8.73
2023/5/26	1.56	106	98.8	-	16.3	33.9	300	4.17	87.8	7.71
2023/6/19	1.44	101	87.3	-	13.5	33.1	275	3.67	79.9	6.81
2023/7/14	1.79	102	91.2	-	11.7	31.0	277	4.01	110	8.22
2023/8/8	2.11	120	115	-	32.1	50.1	321	4.75	99.5	9.40
2023/9/15	1.66	109	96.5	-	17.8	41.2	304	3.98	89.7	8.02
2023/10/6	1.64	108	95.7	-	23.4	44.3	303	4.21	91.5	7.84
2023/11/7	1.76	95.7	92.9	0.18	54.1	100	327	4.81	75.1	7.15

Table 2 温泉水の温度, 成分濃度, 安定同位体比

採取日	温度(°C)	pH	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}(\text{‰})$	$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}(\text{‰})$
2023/1/13	91.1	2.17	0.7	1484	5.36	-15.02
2023/2/14	93.0	1.87	2.0	4926	1.90	-21.78
2023/4/21	96.9	2.31	2.9	2134	4.83	-14.20
2023/5/26	90.2	2.00	8.4	3428	6.18	-12.15
2023/6/19	91.5	2.19	6.2	2991	3.96	-17.37
2023/7/14	89.0	2.01	3.0	2873	3.95	-17.63
2023/8/8	88.3	1.81	1.8	5869	2.16	-23.14
2023/9/15	90.3	2.20	4.8	4872	3.39	-18.84
2023/10/6	92.7	2.14	8.2	2227	2.51	-21.38

採取日	Si(mg/L)	Mg(mg/L)	Cu(mg/L)	Fe(mg/L)	Al(mg/L)	Ca(mg/L)	Mn(mg/L)	Na(mg/L)	K(mg/L)
2023/1/13	110	6.69	0.48	47.2	56.6	8.08	0.27	3.02	0.37
2023/2/14	126	22.9	0.55	219	311	43.2	1.07	9.21	1.05
2023/4/21	134	10.1	-	23.6	95.3	16.8	0.49	5.36	0.41
2023/5/26	130	13.4	0.80	97.9	160	21.2	0.59	6.55	0.67
2023/6/19	113	12.4	-	82.9	154	20.6	0.52	6.46	0.54
2023/7/14	127	10.7	0.15	56.0	111	13.5	0.41	6.03	0.67
2023/8/8	134	29.3	0.33	182	330	31.2	1.08	13.2	2.09
2023/9/15	129	8.73	0.31	19.0	61.7	11.9	0.42	5.00	0.49
2023/10/6	127	8.22	0.13	57.7	58.9	11.3	0.42	5.17	0.61

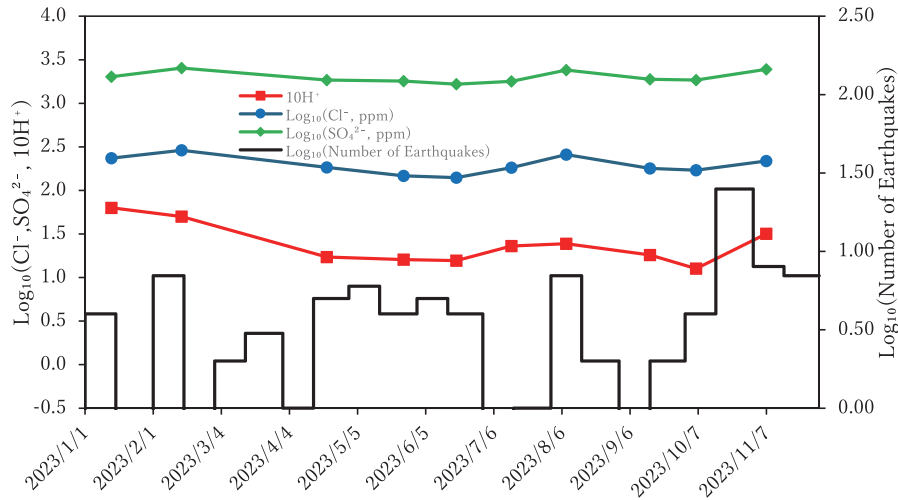


Fig. 3 大涌沢（河川水）のアニオン濃度と水素イオン濃度の経時変化

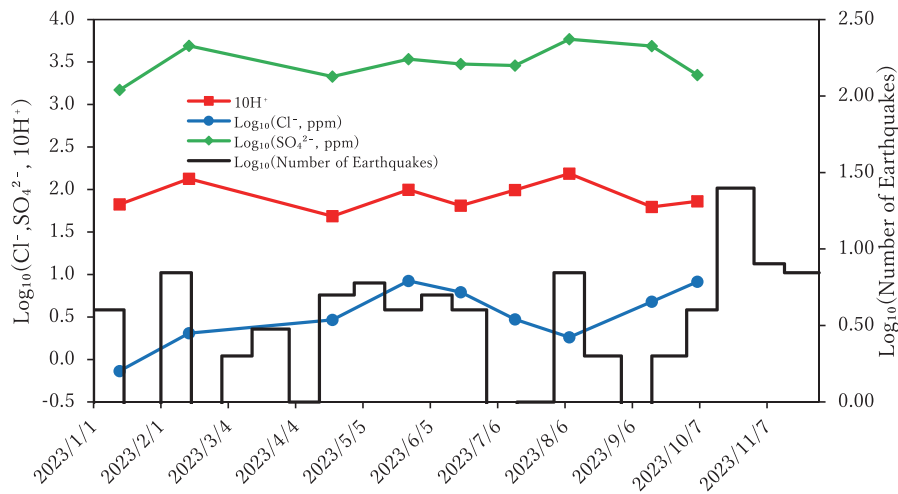


Fig. 4 温泉水のアニオン濃度と水素イオン濃度の経時変化

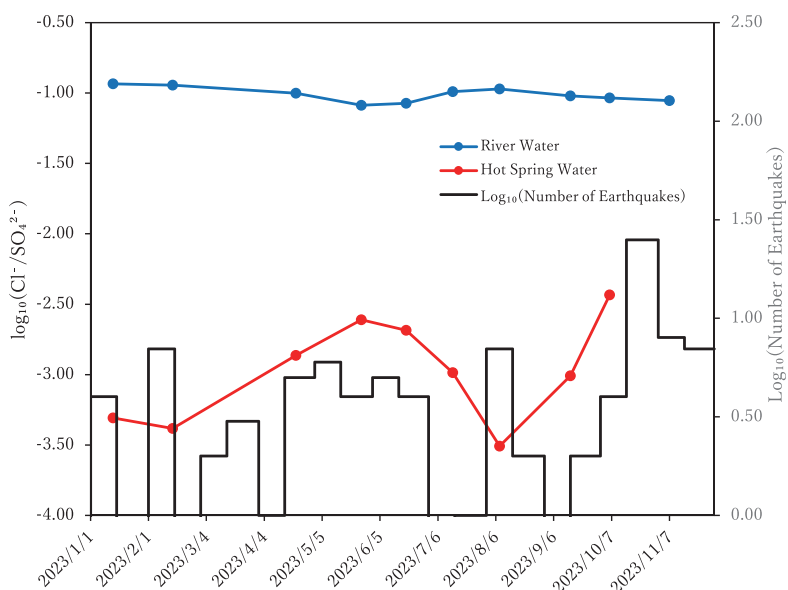


Fig. 5 大涌沢（河川水）と温泉水の $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比の経時変化

大涌沢（河川水）と温泉水の水素・酸素安定同位体比の経時変化をそれぞれ Fig. 6, 7 に示した。大涌沢（河川水）の水素・酸素安定同位体比は 2 月から 6 月にかけて低下し、その後 8 月に向けて上昇した。9 月と 10 月に低下し、11 月に上昇した。温泉水の水素・酸素安定同位体比は 2 月に低下した後、

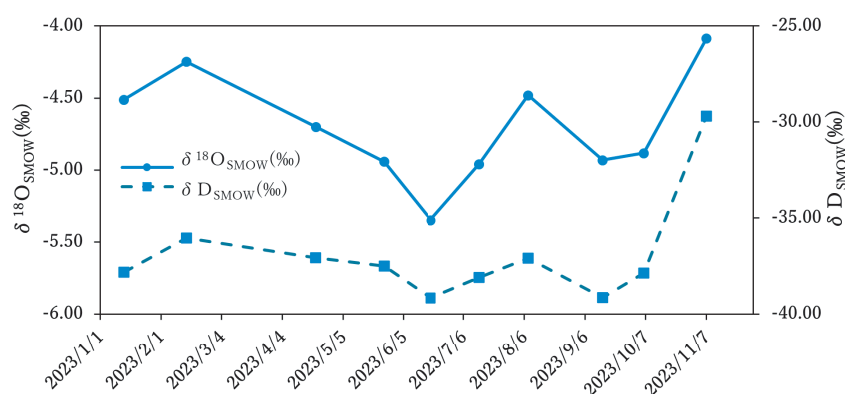


Fig. 6 大涌沢（河川水）の水素・酸素安定同位体の経時変化

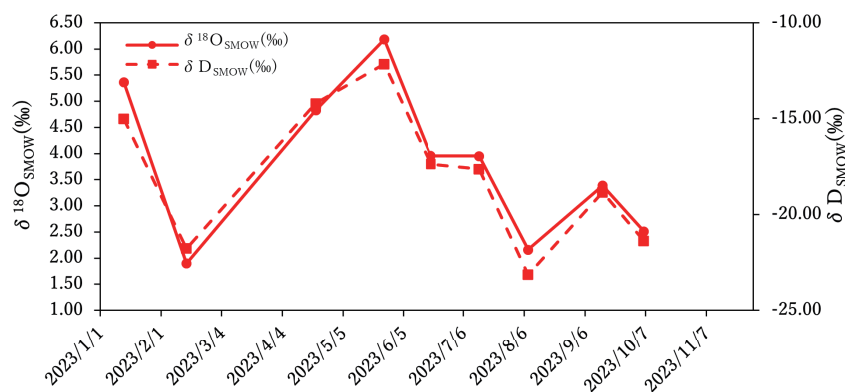


Fig. 7 温泉水の水素・酸素安定同位体の経時変化

5月まで上昇し、その後8月に向けて低下した。大涌沢（河川水）と温泉水の水素・酸素安定同位体比を Fig. 8 に示す。Fig. 8 における箱根周辺の局地天水線 $\delta D = 8\delta^{18}O + 17$ 、箱根山地下水の代表的同位体比 ($\delta D = -51$, $\delta^{18}O = -8.5$)、箱根大涌谷局地天水同位体比 ($\delta D = -61.7$, $\delta^{18}O = -9.9$) は Matsuo et al. (1985) によって求められた [14]。また、安山岩質マグマ水に特有な同位体組成の範囲は Giggenbach (1992) によって示唆された [15]。大涌沢（河川水）は局地天水線近くに位置し、11月の試料の水素同位体比は他の月と比較して上昇した。温泉水は全体的に安山岩質マグマ水に近い場所に位置しており、5月の温泉水が最も安山岩質マグマ水に近い場所に位置した。

大涌沢（河川水）の元素濃度の経時変化を Fig. 9 に示す。Fe と Al の濃度は相似した時間変化を示した。これらの濃度は2月から4月にかけて増加した後、7月に向けて減少した。その後8月に増加した

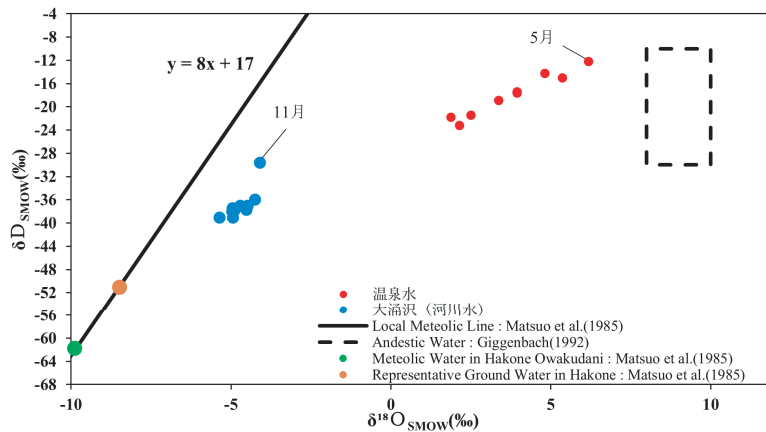


Fig. 8 大涌沢（河川水）と温泉水の水素・酸素安定同位体。（黒の実線は局所天水を示し、黒の点線は安山岩質火山から放出されるマグマ水の領域を示す）

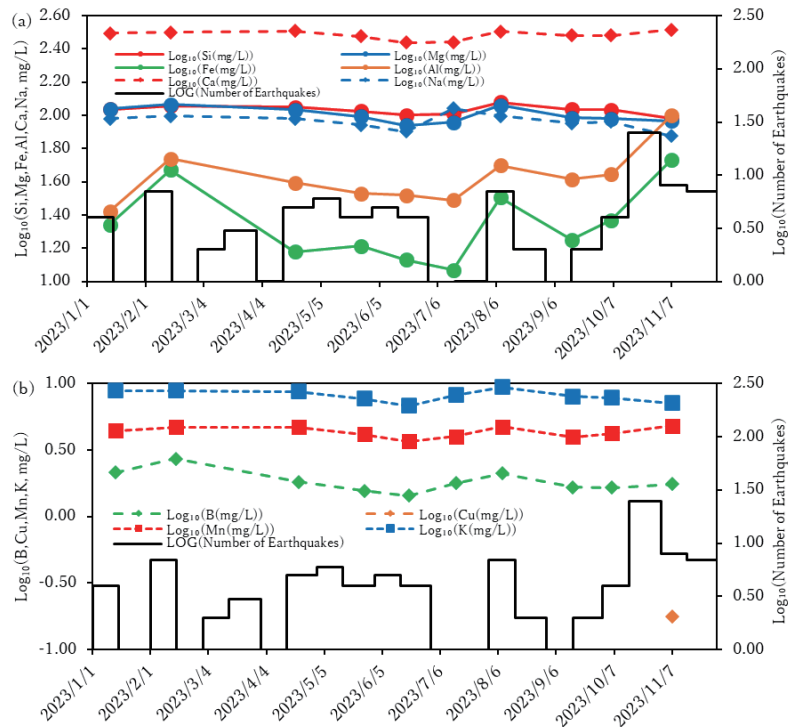


Fig. 9 大涌沢（河川水）の元素濃度の経時変化. (a) Si, Mg, Fe, Al, Ca, Na (b) B, Cu, Mn, K

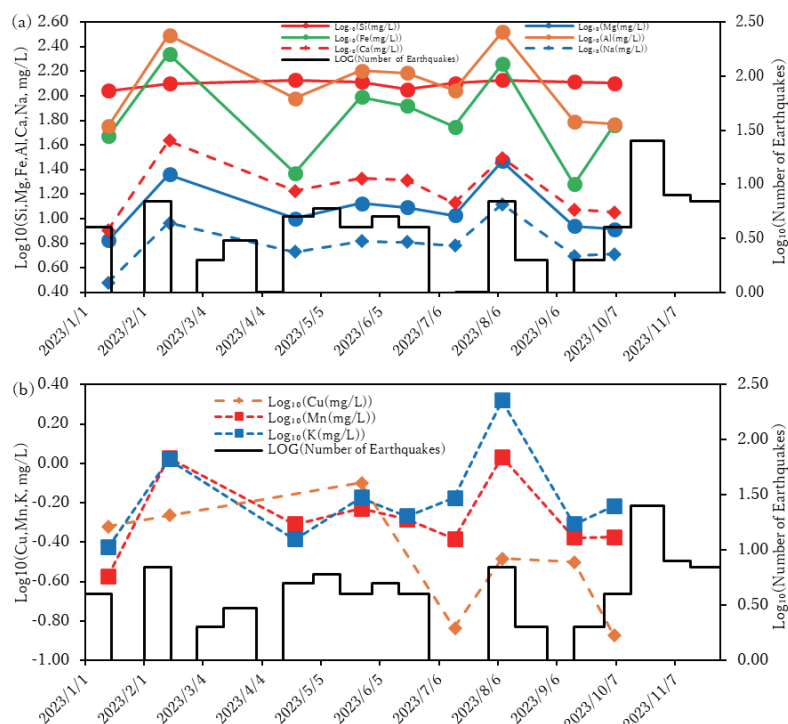


Fig. 10 温泉水のカチオン濃度の経時変化. (a) Si, Mg, Fe, Al, Ca, Na (b) Cu, Mn, K

が9月に減少し、再び10月から11月に増加した。次に、温泉水の元素濃度の経時変化を Fig. 10 に示した。2月と8月に Mg, Fe, Al, Ca, Na, Mn, K 濃度が協調して増加した。これに対し、Si の濃度は比較的安定していた。

3.2 相関係数

大涌沢(河川水)の温度, 成分濃度, 安定同位体比間の相関係数はプログラミング言語「R」(<http://cran.r-project.org/>) を用いて求めた。Table 3 に大涌沢(河川水)の相関係数を示す。Table 3 で黄色に示した値は 0.7 以上 0.8 未満の正の相関を示し、赤色で示した値は 0.8 以上の正の相関を示す。Table 3 に見られる特徴として、高い相関を示す値は全て正であることが挙げられる。また、負の相関が少なく、11 の相関に限られる。その中で最も絶対値が大きな負の相関は Na-Al 間の -0.51 であった。

Table 3 において、 10H^+ は Cl^- と高い相関があった。また、 10H^+ は酸素安定同位体と B に相関があった。 Cl^- は SO_4^{2-} と酸素安定同位体、B と高い相関があった。 Cl^- は Mg と Fe, Mn と相関が

Table 3 大涌沢(河川水)の成分濃度・安定同位体比間の相関係数

	10H^+	Cl^-	SO_4^{2-}	$\delta_{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$	B	Si	Mg	Fe	Al	Ca	Mn	Na	K
10H^+	1.00	0.80	0.64	0.70	0.34	0.79	0.14	0.55	0.53	0.19	0.41	0.50	0.21	0.46
Cl^-		1.00	0.89	0.83	0.36	0.94	0.53	0.79	0.71	0.35	0.63	0.75	0.34	0.69
SO_4^{2-}			1.00	0.91	0.68	0.75	0.30	0.59	0.93	0.71	0.72	0.82	-0.01	0.40
$\delta_{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$				1.00	0.78	0.70	0.20	0.59	0.88	0.71	0.85	0.92	0.00	0.42
$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$					1.00	0.18	-0.37	0.01	0.83	0.94	0.60	0.67	-0.44	-0.19
B						1.00	0.58	0.83	0.56	0.13	0.49	0.64	0.47	0.72
Si							1.00	0.86	-0.01	-0.30	0.41	0.41	0.54	0.87
Mg								1.00	0.33	-0.04	0.66	0.72	0.44	0.89
Fe									1.00	0.87	0.67	0.72	-0.29	0.07
Al										1.00	0.58	0.59	-0.51	-0.25
Ca											1.00	0.92	-0.14	0.46
Mn												1.00	0.09	0.56
Na													1.00	0.75
K														1.00

あった。SO₄²⁻ は酸素安定同位体と Fe, Mn と高い相関があった。SO₄²⁻ は B と Al, Ca と相関があった。酸素安定同位体は Fe と Ca, Mn と高い相関があった。酸素安定同位体は水素安定同位体と B, Al と相関があった。水素安定同位体は Fe と Al と高い相関があった。B は Mg と高い相関があった。B は K と相関があった。Si は Mg と K と高い相関があった。Mg は K と高い相関があった。Mg は Mn と相関があった。Fe は Al と高い相関があった。Fe は Mn と相関があった。Ca は Mn と高い相関があった。Na は K と相関があった。

温泉水の温度, 成分濃度, 安定同位体比間の相関係数はプログラミング言語「R」(<http://cran.r-project.org/>) により求めた。Table 4 に温泉水の成分濃度, 安定同位体比間の相関係数を示した。Table 4 で黄色に示した値は 0.7 以上 0.8 未満の正の相関を示し, 赤色で示した値は 0.8 以上の正の相関を示した組成である。大涌沢 (河川水) の場合と同様に, 高い相関係数の符号は全て正であった。しかし, 全部で 29 の負の相関があった。水素同位体比は, 酸素同位体比, 塩化物イオン, Cu を除くすべての成分と負の相関を示した。酸素同位体比は, 水素同位体比, 塩化物イオン, Cu を除くすべての成分と負の相関を示した。

Table 4 温泉水の成分濃度・安定同位体比間の相関係数

	10H ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	δ ₁₈ O _{SMOW}	δD _{SMOW}	Si	Mg	Cu	Fe	Al	Ca	Mn	Na	K
10H ⁺	1.00	-0.20	0.68	-0.47	-0.53	0.27	0.84	0.51	0.87	0.84	0.72	0.80	0.81	0.83
Cl ⁻		1.00	-0.14	0.18	0.20	0.11	-0.31	0.03	-0.24	-0.30	-0.22	-0.25	-0.21	-0.29
SO ₄ ²⁻			1.00	-0.60	-0.60	0.48	0.80	0.29	0.66	0.75	0.69	0.80	0.81	0.76
δ ₁₈ O _{SMOW}				1.00	0.98	-0.23	-0.56	0.25	-0.55	-0.51	-0.51	-0.61	-0.59	-0.58
δD _{SMOW}					1.00	-0.17	-0.58	0.19	-0.55	-0.51	-0.45	-0.59	-0.61	-0.65
Si						1.00	0.39	0.04	0.14	0.29	0.27	0.41	0.47	0.43
Mg							1.00	0.25	0.91	0.98	0.87	0.97	0.98	0.94
Cu								1.00	0.42	0.31	0.32	0.29	0.14	0.18
Fe									1.00	0.95	0.94	0.94	0.83	0.77
Al										1.00	0.94	0.98	0.93	0.85
Ca											1.00	0.95	0.80	0.65
Mn												1.00	0.93	0.85
Na													1.00	0.96
K														1.00

Table 4 において, 10H⁺ は Mg と Fe, Al, Mn, Na, K と高い相関があった。10H⁺ は Ca と相関があった。Cl⁻ と相関を示した成分はなかった。Cl⁻ と最も相関の高い成分は Mg であり, 相関係数は -0.31 だった。SO₄²⁻ は Mg と Mn, Na と高い相関があった。SO₄²⁻ は Al と K と相関があった。酸素安定同位体は水素安定同位体とのみ高い相関があった。水素安定同位体はその他の成分とは相関が見られなかった。Si と相関を示した成分はなかった。Si と最も相関の高い成分は SO₄²⁻ であり, 相関係数は 0.48 だった。Mg は Fe と Al, Ca, Mn, Na, K と高い相関があった。Cu と相関を示した成分はなかった。Cu と最も相関の高い成分は 10H⁺ であり, 相関係数は 0.51 だった。Fe は Al と Ca, Mn, Na と高い相関があった。Fe は K と相関があった。Al は Ca と Mn, Na, K と高い相関があった。Ca は Mn と Na と高い相関があった。Mn は Na と K と高い相関があった。Na は K と高い相関があった。

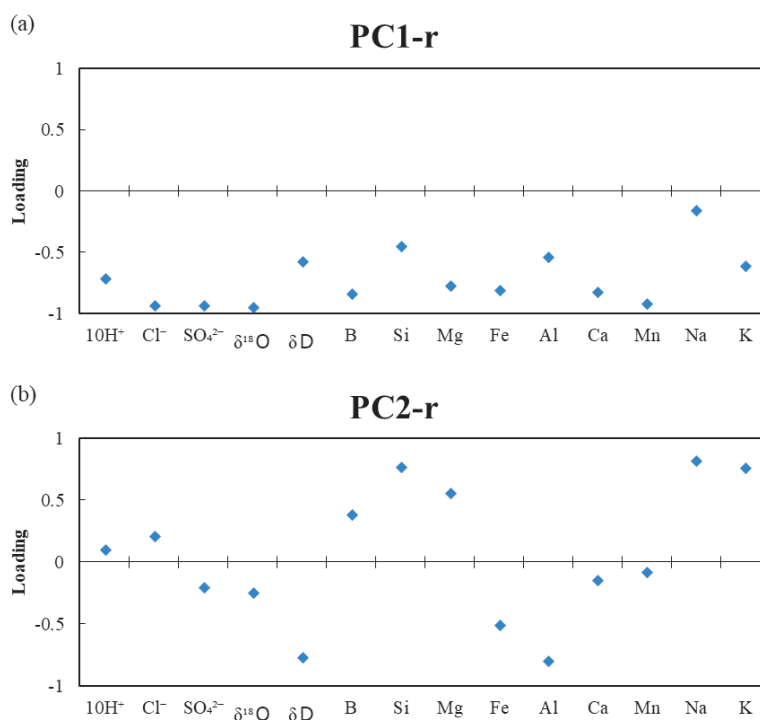
4 考察

Table 1 に示す大涌沢 (河川水) の 14 成分を持つ 10 試料に PCA を適用した。Table 2 に示す温泉水の 14 成分を持つ 9 試料に PCA を適用した。PCA から求めた各主成分の固有値と総情報量に対する各主成分の寄与率を Table 5 に示した。大涌沢 (河川水) の PCA では 10 の独立したデータに基づき, 10 の主成分が得られた。以降, 第 1 主成分から第 10 主成分をそれぞれ PC1-r から PC10-r と表記す

Table 5 大涌沢（河川水）のデータに対する主成分の寄与率と累積寄与率

	PC1-r	PC2-r	PC3-r	PC4-r	PC5-r
Eigenvalue	7.95	3.94	1.04	0.48	0.42
Contribution ratio	0.57	0.28	0.07	0.03	0.03
Cumulative contribution ratio	0.57	0.85	0.92	0.96	0.99
	PC6-r	PC7-r	PC8-r	PC9-r	PC10-r
Eigenvalue	0.10	0.05	0.02	0.01	0.00
Contribution ratio	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Cumulative contribution ratio	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00

る。Table 5 によれば PC1-r と PC2-r で全データの約 85% を占めるため、PC1-r と PC2-r のみを考察の対象とする。PC1-r、PC2-r と各変数である要素との相関関係を示した負荷量を求め Fig. 11 に図示した。PC1-r では正の値を示した要素は無かった。Fig. 11 において、負荷量の符号に本質的な意味はなく、全ての要素が同じ符号を持つことに意味が見いだされる。すなわち、すべての要素について相互にほぼ比例関係があることを PC1-r が代表している。この特徴は、大涌沢（河川水）の同位体比を考慮すると合理的に解釈される。Fig. 8 において大涌沢（河川水）の同位体比は局地天水線の右側に位置しており、大涌沢（河川水）が軽い同位体比を有する地表水と重い同位体比を有する水との混合により形成されていることを示唆している。仮にこの「重い同位体比を有する水」が地表水よりも各成分を高い濃度で含めば、水素イオン濃度と Cl^- 、 SO_4^{2-} 、水素・酸素安定同位体、B、Mg、Fe、Al、Ca、Mn、K の間で見られる正の相関（Table 3）は、「軽い同位体比を有する地表水」と「重い同位体比を有する

**Fig. 11** 大涌沢（河川水）の主成分負荷量. (a) PC1-r (b) PC2-r

水」の混合比率の変動により生成したと解釈できる。言い換えるなら、PC1-r は、高い成分濃度と高い安定同位体比を有する水が地表水で希釈される効果を表している。

Fig. 11 の PC2-r で、0.5 以上の正の値を示したのは Si と Mg, Na, K であり、 -0.5 以下の負の値を示したのは水素同位体と Fe, Al であった。一般に酸性の火山性温泉水が形成される環境において、Al や Fe は、Mg と異なる挙動を示すことが知られている。温泉水に含まれるカチオンの大部分は、熱水と母岩の相互作用により、岩石から供給される。Mg や Mn などのカチオンは一度、酸性熱水に溶存したのち、失われることなく、保存成分と呼ばれている。一方で、Al や Fe などのカチオンは、酸性熱水中で沈殿する SO_4^{2-} を含む二次鉱物に取り込まれ、熱水での濃度が低下する可能性がある。Giggenbach (1974) によると、ニュージーランドのルアペフ火山の酸性火口湖の化学組成を調査したところ、湖水中に溶存している Mg と Mn が保存成分であることが示された [16]。また、大場・他 (2007) によると、箱根火山の温泉水も酸性であり、Mg と Mn が保存成分である可能性が示された [17]。これらの研究は、Mg や Mn は岩石から酸性水溶液に溶け出し、陽イオンとして存在するが、酸性条件では二次鉱物などの成分として溶液から除去されないことを示している [17]。Table 1, Table 2 より、温泉水と大涌沢（河川水）は同様に酸性であり、大涌沢（河川水）に含まれる Mg と Mn は保存成分であると考えられる。Fig. 11 に見られるように PC2-r の負荷量の Mg が正であり、Fe と Al が負であることは酸性環境における化学分別作用を代表している可能性がある。これを確かめるため、Fig. 12 と 13 で、それぞれ

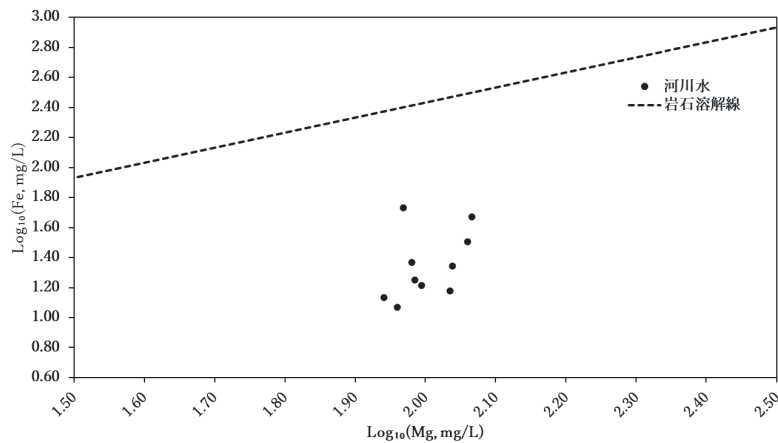


Fig. 12 大涌沢（河川水）に含まれる Mg と Fe の相関。破線は岩石溶解線を示す。

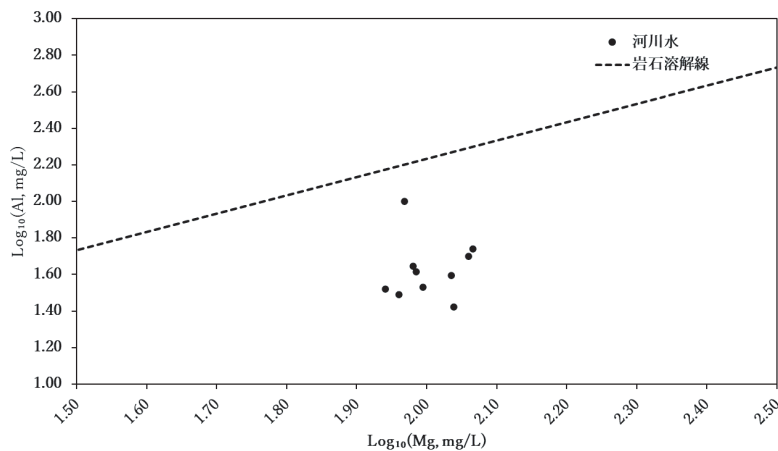


Fig. 13 大涌沢（河川水）に含まれる Mg と Al の相関。破線は岩石溶解線を示す。

Al と Fe の濃度を Mg の濃度と比較した。これらの図で、傾き 1 の直線に沿った分布は紫蘇輝石質岩系安山岩 [18] が化学分別作用を受けずに水に溶解した場合の組成を示しており、ここでは岩石溶解線と呼ぶ。Fig. 12, 13 で、PC2-r で負の値を示した Fe と Al は岩石溶解線よりも下方に分布し、Fe と Al が Mg に比較して欠乏していることが判明した。これは Fe と Al が二次鉱物として沈殿し除去された可能性を示している。箱根山の温泉水についても同様の結果が得られている [17]。大涌沢（河川水）において、Fe と Al は Mg と異なる挙動を示しており、PC2-r は酸性下における化学分別作用の影響を示している可能性がある。

Fig. 14 に PC1-r と PC2-r の各地点の主成分得点と各組成の固有ベクトルを表し、試料のグループ分けを行った。PC1-r と強く関連した月は 2 月と 6 月であり、固有ベクトルの向きより、Si, Na, Al 以外の元素濃度が 2 月に増加、6 月に減少する傾向にあることを示している。PC2-r と強く関連した月は 11 月であり、固有ベクトルの向きより、水素安定同位体、Fe, Al が増加し、Si, Mg, Na, K が減少する傾向にあることが分かった。

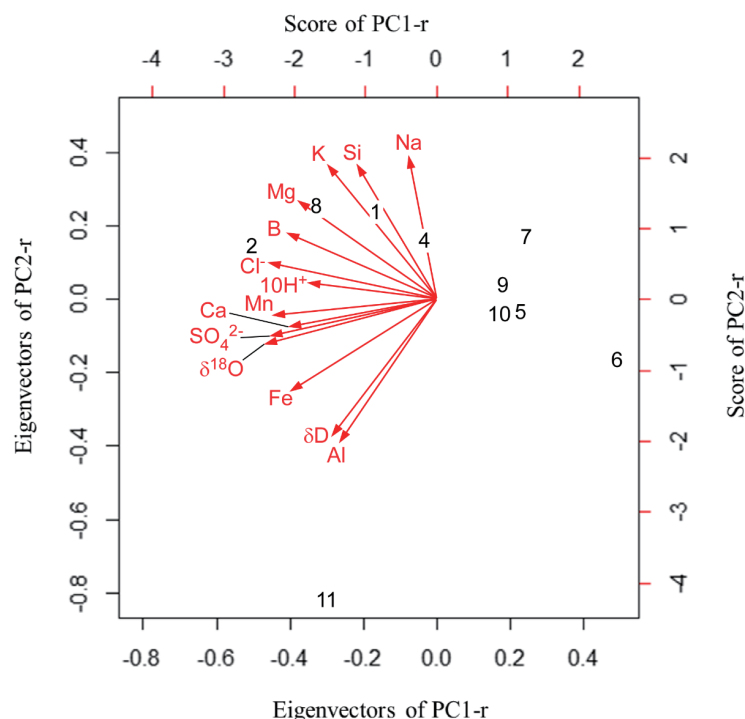


Fig. 14 大涌沢（河川水）の PC1-r・PC2-r バイプロット

次に、主成分分析の多変量解析によって得られた各月の主成分スコアを地震回数と共に示した (Fig. 15)。PC1-r のスコアは、2 月から 6 月にかけて上昇した後、8 月に一度低下し、9 月と 10 月に増加し、11 月に低下した。11 月を除き、PC1-r のスコアは地震回数と調和しているように見える。

Fig. 15 の PC2-r の曲線は、上下を反転させると、4 月から 6 月にかけての上昇と、9 月から 11 月にかけての上昇が地震回数の変化と調和している。そこで、PC2-r で正と負の負荷量の関係がある Al と Na 比の時間変化を Fig. 16 に示した。4 月から 6 月にかけて有意な変化は見られなかったが、7 月から 11 月にかけて増加が見られた。特に 11 月には急激な増加を示し、地震回数の増加した時期と一致した。この一致は、熱水の地下における滞留時間の変化として以下のように解釈できる。地震回数の増加した時期は火山活動が活発化し、大涌沢（河川水）に混入する熱水の流量が増加した可能性がある。す

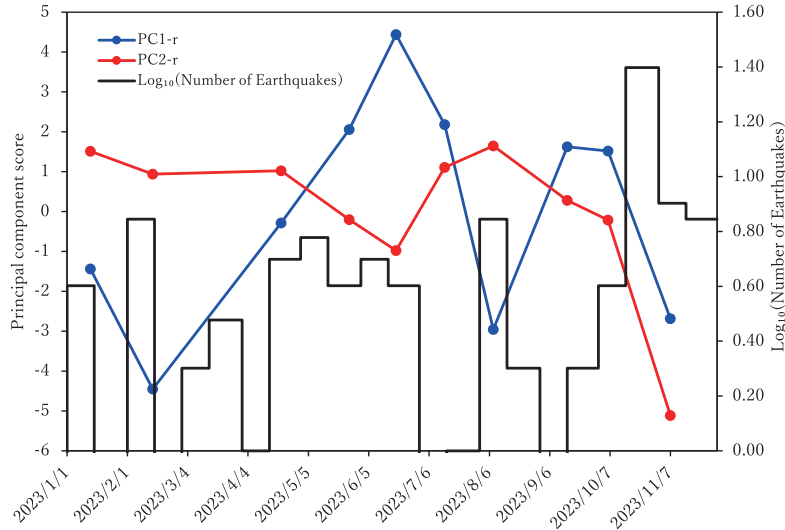


Fig. 15 大涌沢（河川水）の主成分スコアと地震回数の変化

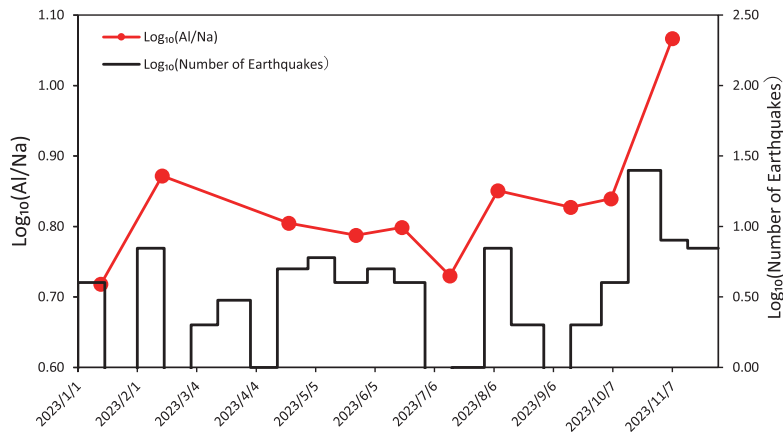


Fig. 16 大涌沢（河川水）の Al/Na 比の時間変化

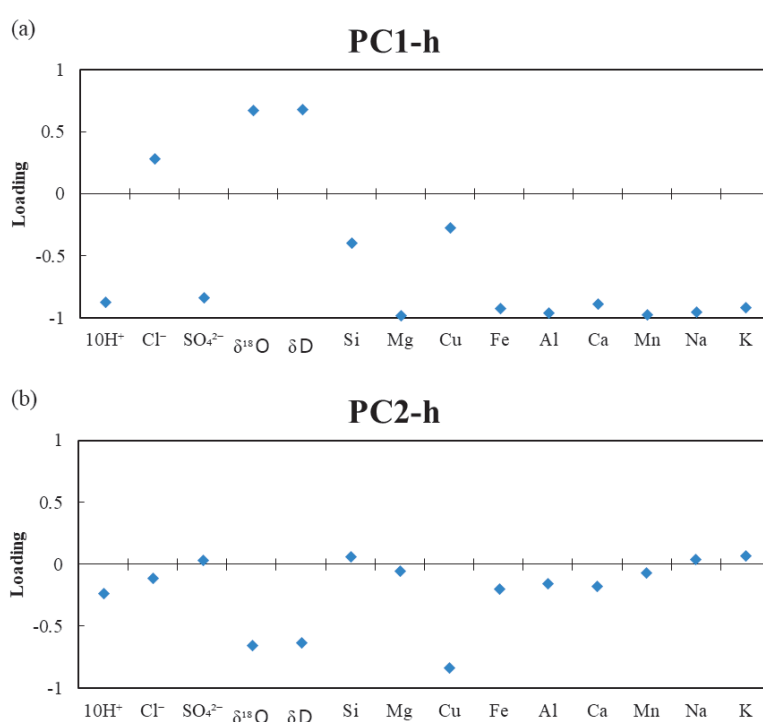
ると、地下の熱水リザーバにおける熱水の滞留時間が低下し、Al の除去をもたらす二次鉱物の沈殿が起きにくくなる。そのため、地震回数の増加した時期に Al/Na 比が上昇する。

温泉水の PCA は Table 2 で示されるデータの内、温度を除いた 14 成分を持つ 9 試料に適用した。PCA から求めた各主成分の固有値と総情報量に対する各主成分の寄与率を Table 6 に示した。温泉水の PCA では 9 の独立したデータに基づき、9 の主成分が得られた。以降、第 1 主成分から第 10 主成分をそれぞれ PC1-h から PC9-h と表記する。Table 6 によれば PC1-h と PC2-h で全データの約 76% を占めるため、PC1-h と PC2-h を考察の対象とした。PC1-h、PC2-h と各変数である要素との相関関係を示した負荷量を求め、どの因子が強く寄与しているかを Fig. 17 に示した。PC1-h で 0.5 以上の正の値を示したのは水素・酸素安定同位体であり、 -0.5 以下の負の値を示したのは、 H^+ 、 SO_4^{2-} 、Mg、Fe、Al、Ca、Mn、Na、K であった。この特徴は、大涌沢（河川水）の PC1-r に見られた特徴と明確に異なっている。

温泉水の PC1-h に代表される特徴は、温泉水の形成過程と関係している可能性が高い。火山性温泉水は、3 つのアニオン (Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^-) の成分比によりの形成過程の観点で分類される [19]。本研究で採取したような酸性の温泉水で $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比が低い温泉水は、蒸気加熱水 (steam heated water) と呼ばれ、浅い地下水を H_2S に富む蒸気が加熱することにより形成される。蒸気加熱水は蒸

Table 6 温泉水のデータに対する主成分の寄与率と累積寄与率

	PC1-h	PC2-h	PC3-h	PC4-h	
Eigenvalue	8.94	1.72	1.20	0.83	
Contribution ratio	0.64	0.12	0.09	0.06	
Cumulative contribution ratio	0.64	0.76	0.85	0.91	
	PC5-h	PC6-h	PC7-h	PC8-h	PC9-h
Eigenvalue	0.57	0.40	0.26	0.09	0.00
Contribution ratio	0.04	0.03	0.02	0.01	0.00
Cumulative contribution ratio	0.95	0.98	0.99	1.00	1.00

**Fig. 17** 温泉水の主成分負荷量. (a) PC1-h (b) PC2-h

気に含まれる H_2S が大気酸素により酸化されるため、高濃度の SO_4^{2-} を含む。これに対し、酸性で $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比が高いマグマ性温泉水 (magmatic vapor water) は、 HCl や SO_2 を含むマグマ性の蒸気と地下水が混合して形成される。本研究で採取した大涌沢 (河川水) の組成はマグマ性温泉水に分類される。

蒸気加熱水の形成過程では、ほとんどカチオンを含まない蒸気とカチオンを含む地下水が混合する。この蒸気は地下水よりも高い同位体比を持つので、温泉水の同位体比が上昇することは蒸気の混合分率が高いことを意味する。この際、地下水の混合分率が低下するので、カチオンの濃度は低下する。地下水と混合する蒸気は僅かながら HCl を含むので、この HCl を吸収した温泉水において、 Cl^- は水素・酸素同位体比と正の相関を示し、 Si と Cu 以外の全てのカチオンと負の相関を示す (Table 4)。Fig. 5 の $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比は地震回数が増加した 5, 6, 10 月のときに高い傾向を示しており HCl を含む蒸気の寄与が増大したと考えられる。次に、PC2-h で 0.5 以上の正の値を示した要素はなく、 -0.5 以下の負

の値を示したのは水素・酸素安定同位体と Cu であった。いくつかの試料の Cu 濃度は検出限界以下であり, PC2-h の寄与率は 12% と割合が少ない。PC2-h で見つかった特徴は, 具体的な現象とは結び付けることが困難であるが Cu に関係する現象を代表していると考えられる。

Fig. 18 に PC1-h と PC2-h の各地点の主成分得点と各組成の固有ベクトルを表し, 試料のグループ分けを行った。PC1-h と関連した月は 2 月と 8 月であり, 固有ベクトルの向きより, これらの月では, H^+ , SO_4^{2-} , Mg, Fe, Al, Ca, Mn, Na, K の濃度が増加し, 水素・酸素安定同位体が低下する傾向にあることが分かった。PC2-h と関連した月は 5 月と 10 月であり, 固有ベクトルの向きより, 5 月は水素・酸素安定同位体と Cu 濃度が上昇する傾向があり, 逆に 10 月は低下する傾向にあることが分かった。Fig. 18 では Cl^- の挙動に特徴が見られた。すなわち, Cu を除くすべての溶存成分の PC1-h の固有値が負であり, Cl^- の固有値だけが正であった。

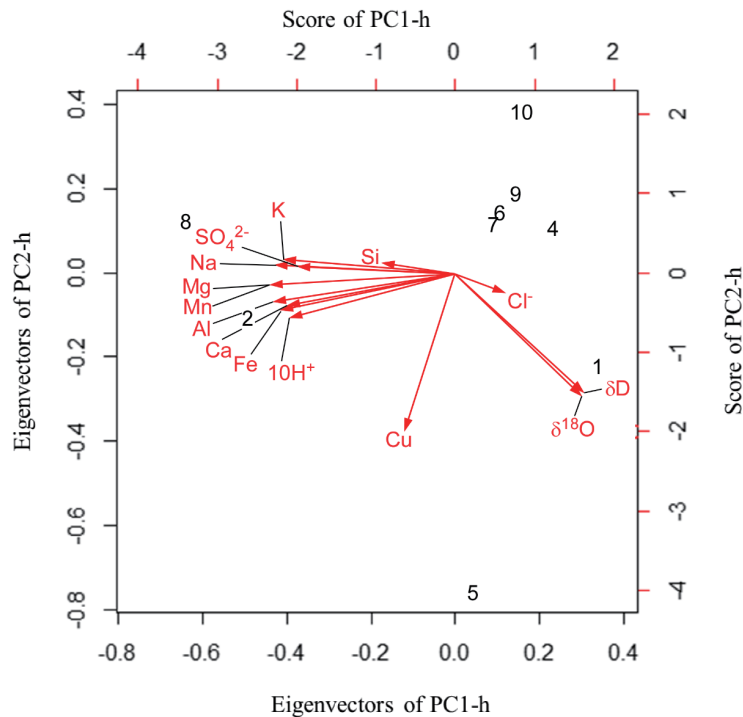


Fig. 18 温泉水の PC1-h・PC2-h バイプロット

Fig. 19 に主成分分析の多変量解析によって得られた各月の主成分スコアを地震回数と比較した。PC1-h は地震回数が増加した時期である 5 月から 7 月, 10 月に主成分スコアが増加した。PC1-h は蒸気の影響の強さを代表しており, 地震回数が増加した時期に蒸気の流量が増加したと解釈される。一方で, PC2-h の主成分スコアは安定した値を示したが, 特異的に 5 月に減少が見られた。PC2-h の主成分スコアは地震回数の変化と関係していない可能性が高い。このことは, PC2-h を代表する現象が火山活動以外の現象であることを示唆している。

温泉水について, 挙動の異なる Cl^- と SO_4^{2-} の比は, PC1-h のスコアの代理になる可能性がある。実際に Fig. 5 に示されるように $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比は地震回数との相関がみられた。Mannen et al. (2018) では, 2015 年の箱根火山の小規模な噴火時に大涌沢 (河川水) と温泉水の $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比が噴火後増加したことを報告している [20]。これらを総合すると, 箱根火山において温泉水の $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比は火山活動と密接に関係している可能性が高い。本研究の調査期間において $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比の増加と地震回数の増加の調和から, 4 月から 6 月にかけての期間と 9 月以降の期間で, 微弱ながらも火山活動が活発化したと推定される。

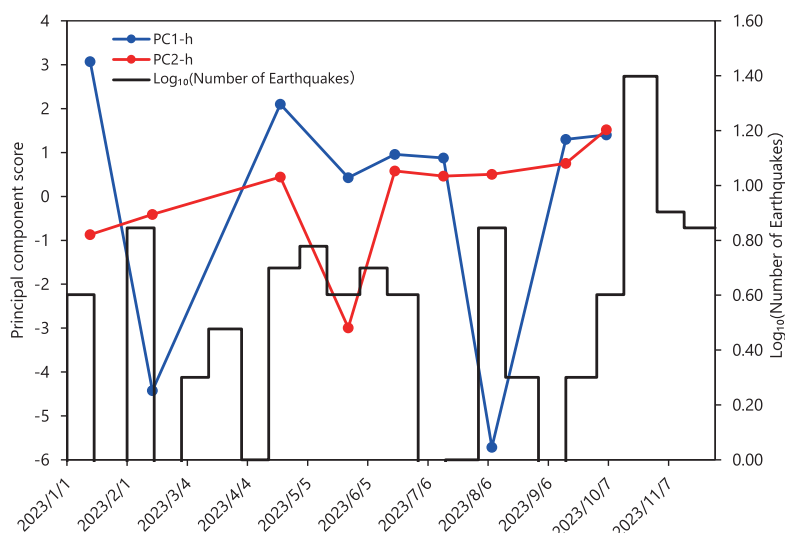


Fig. 19 温泉水の主成分スコアと地震回数の変化

5 結 論

本研究では現在噴気活動がある箱根火山の温泉水と大涌沢（河川水）の化学組成をモニタリングし、主成分分析を用いて火山活動に関連する成分を抽出した。大涌沢（河川水）と温泉水中の 14 成分を持つ合計 19 試料に対して主成分分析（PCA）を実施した。大涌沢（河川水）の PCA では、2 つの主成分（PC1-r と PC2-r）でデータの約 85% を説明できることが明らかになった。PC1-r は主に天水による希釈効果を代表し、PC2-r は酸性条件下での化学分別を代表する、と示唆された。次に、温泉水の PCA では PC1-h と PC2-h でデータの約 76% が説明された。PC1-h は地下水に吸収された蒸気の影響を代表し、PC2-h は Cu に関する現象を代表する、と示唆された。温泉水の $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比は PC1-h のスコアの代理になり得ると考えられる。 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比の上昇と地震回数の増加が協調したことから、4 月から 6 月にかけての期間と 9 月以降の期間に、火山活動が活発化し蒸気の供給が増加したと推定される。

箱根火山の温泉水と大涌沢（河川水）の化学組成のモニタリングと PCA の適用により、地震活動が活発な時期に変動する化学組成の変動を観測し、PCA によって火山活動の影響と化学組成の関係を評価することが出来た。今後、PCA による評価と化学組成のモニタリングを続け、火山災害の予測と防災対策の改善に貢献することが期待される。

謝 辞

本研究の一部は文部科学省「次世代火山研究・人材育成総合プログラム」の助成を受けて行われました。ここに記して感謝します。

参考文献

- [1] B. A. Chouet *Long-period volcano seismicity: its source and use in eruption forecasting*. Nature, 380 (1996) 309–316.
- [2] T. Sagiya, S. Miyazaki and T. Tada *Continuous GPS Array and Present-day Crustal Deformation of Japan*. Pure Appl. Geophys., 157 (2000) 2303–2322.

- [3] F. Barberi, A. Bertagnini, P. Landi and C. Principe *A review on phreatic eruptions and their precursors*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 52 (1992) 231–246.
- [4] T. Ohba, M. Yaguchi, K. Nishino, N. Numanami, Y. Daita, C. Sukigara, M. Ito and U. Tsunogai *Time variations in the chemical and isotopic composition of fumarolic gases at Hakone volcano, Honshu Island, Japan, over the earthquake swarm and eruption in 2015, interpreted by magma sealing model*. Earth Planets Space, 71 (2019) 48.
- [5] T. Ohba, M. Yaguchi, K. Nishino, N. Numanami, U. Tsunogai, M. Ito and R. Shingubara *Time Variation in the Chemical and Isotopic Composition of Fumarolic Gasses at Kusatsu-Shirane Volcano, Japan*. Frontiers in Earth Science, 7 (2019) 249. doi: 10.3389/feart.2019.00249
- [6] T. Ohba, M. Yaguchi, U. Tsunogai, M. Ito and R. Shingubara *Behavior of magmatic components in fumarolic gases related to the 2018 phreatic eruption at Ebinokogen Ioyama volcano, Kirishima Volcanic Group, Kyushu, Japan*. Earth Planets Space, 73 (2021) 81, doi. 10.1186/s40623-021-01405-4
- [7] 大場武, 谷口無我, 沼波望, 豊島誠也 “箱根山における火山ガス組成の時間変化” 日本火山学会講演予稿集 2023 年度秋季大会 (2023) P63
- [8] 高橋正樹, 内藤昌平, 中村直子, 長井雅史 “箱根火山前期・後期中央火口丘噴出物の全岩化学組成” 日本大学文理学部自然科学研究所研究紀要, 41 (2006), 151–186.
- [9] 町田功, 板寺一洋, 萬年一剛 “箱根強羅地区における高温 NaCl 泉の供給源地” 地下水学会誌, 49 (2007), 327–339.
- [10] R Core Team *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>. (2018)
- [11] K. Pearson *LIII. On lines and planes of closest fit to systems of points in space*. Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci., 2, 11 (1901) 559–572.
- [12] H. Iwamori, K. Yoshida, H. Nakamura, T. Kuwatani, M. Hamada, S. Haraguchi and K. Ueki *Classification of geochemical data based on multivariate statistical analyses: Complementary roles of cluster, principal component, and independent component analyses*. Geochem. Geophys. Geosy., 18 (2017) 994–1012, doi.org/10.1002/2016GC006663.
- [13] K. Anazawa and M. Yoshida *Multivariate analysis of Japanese volcanic rocks: Volatile and major elements*. Geochem. J., 30 (1996) 355–372.
- [14] S. Matsuo, M. Kusakabe, M. Niwano, T. Hirano and Y. Oki *Origin of thermal waters from Hakone geothermal system, Japan*. Geochem. J., 19 (1985) 27–44.
- [15] W. F. Giggenbach *Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin*. Earth Planet. Sci. Lett., 113 (1992) 495–510.
- [16] W. F. Giggenbach *The chemistry of crater lake, Mt Ruapehu (New Zealand) during and after the 1971 active period*. New Zealand J. Sci., 17 (1974) 33–45.
- [17] 大場武, 澤穀, 平徳泰, 大和田道子, 森川徳敏, 風早康平 “箱根カルデラ中央火口丘熱水系における火山性流体の化学的進化” 神奈川県温泉地学研究所報告, 39 (2007) 1–42.
- [18] 久野久・箱根火山地質図再版委員会編 “箱根火山地質図説明書” 52pp. 大久保書店 (1972)
- [19] W. F. Giggenbach *The origin and evolution of fluids in magmatic hydrothermal systems*, in Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, ed. H. L. Barnes, (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons), pp737–796 (1997)
- [20] K. Mannen, Y. Yukutake, G. Kikugawa, M. Harada, K. Itadera and J. Takenaka *Chronology of the 2015 eruption of Hakone volcano, Japan: geological background, mechanism of volcanic unrest and disaster mitigation measures during the crisis*. Earth Planets Space, 70 (2018) 68.

編集委員長	CHIEF EDITOR
新屋敷 直木	Naoki SHINYASHIKI
編集委員	EDITORS
笹木 集夢	Atsumu SASAKI
松本 哲志	Satoshi MATSUMOTO
北林 照幸	Teruyuki KITABAYASHI
伊藤 建	Takeru ITO
高阪 史明	Fumiaki KOHSAKA
飯塚 泰樹	Yasuki IIZUKA
遠藤 雅守	Masamori ENDO
関根 嘉香	Yoshika SEKINE
幹事	SECRETARY
前田 陽一	Yoichi MAEDA

Proceedings of the School of Science of Tokai University

第 60 卷

2025 年 3 月 20 日 発行

編集兼発行者 東海大学理学部
神奈川県平塚市北金目 4-1-1
4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa-ken, Japan