

# 水素に感応する セラミックセンサーによる地震予知

加藤 完・風早 康平・安藤 直行・高橋 誠(環境地質部)・木村 郁彦(検センサーテック)  
 Kan KATOH Kohei KAZAHAYA Naoyuki ANDO Makoto TAKAHASHI Ikuhiko KIMURA

## 1. はじめに

地質調査所では地下水或は土壤ガス中のラドン濃度を測定し その変動と地殻活動との対応から 地震を予知する研究を行ってきた。しかしながら 対象とするラドンの半減期はウラン系列のラドン<sup>222</sup>Rnで3.825日 トリウム系列のトロン<sup>220</sup>Rnで54.5秒と極めて短いため 地下深部からの情報が薄められ伝わりにくい欠点がある。

一方 地下水或は土壤ガス中の水素濃度が断層付近で高いことが明らかにされている。岩石の圧縮・破壊実験や 観測孔設置作業時の衝撃作用によって 水素が発生することが明らかにされている。そして自動ガスクロマトグラフによる水素濃度の連続観測或は定期サンプリングによる水素濃度の観測と 地殻活動との対応から 地下水或は土壤ガス中の水素濃度が地震前から増加することが明らかにされている。そのうえ水素は一番軽い気体であり地中を移動し易いのでその自然界における変動が大きいことが期待される。

最近 高温超電導物質の材料としてセラミックスは注目され 連日のように新聞紙上ににぎわし その研究開発は急速に進んでいる。水素に高い感度を有する簡便・安価なセラミックセンサーも開発途上にあり 地質調査所でも伊豆大島火山1986年の噴火に伴う割れ目調査と火口ガス調査に これを使用して水素濃度の測定を行い 種々の知見を得た。この水素センサーの地震予知への適用について検討を行ったのでしようかいする。

## 2. セラミックセンサー

### 2-1 セラミックセンサーの歴史

柳田(1982)によると人類は石器時代の中頃 粘土をつば状に成形し火を加えて容器として使えるようにした。これが土器である。その原料は珪石・粘土・長石の三つからなる。珪石の化学成分はSiO<sub>2</sub>からなり耐熱性・耐食性・耐摩耗性というセラミックの特性をもっている。しかし珪石だけでは水と練っても つば等

表1 視覚に対応するセラミックセンサー(柳田・1984)

感ずる光の種類	セラミック材料の例	出力の形	応用・効果
X線	ZnS(Ag)	可視光	蛍光
紫外線	(Ca, Cd) <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (F, Cl) <sub>2</sub> : Sb <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	可視光	蛍光灯
電子線	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S: Eu	赤色光	カラーテレビ
	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S: Tb	緑色光	カラーテレビ
可視光線	CdS	抵抗変化	カメラ自動露出
	Si(アモルファス)	起電力(電力)	太陽電池
	CdS:Ag <sub>2</sub> S		
赤外線	LiNbO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub>	起電力	焦電効果 (侵入者検出)
	LaF <sub>3</sub> (Yb, Er)	可視光線	反ストークス則蛍光
	Ba <sub>2</sub> NaNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	可視光線	非線型光学効果

表2 嗅覚に対応するセラミックセンサー(柳田・1984)

感ずるガスの種類	セラミック材料の例	出力の形	応用・効果
プロパンガス 天然ガス 一酸化炭素	SnO <sub>2</sub> ZnO WO <sub>3</sub> など	抵抗変化	ガスもれ検出
フッ素	LaF <sub>3</sub>	起電力 変化	公害防止
空気/燃料 の比率	ZrO <sub>2</sub> (+Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	起電力	自動車 非気ガス 浄化
溶融金属 中の酸素 濃度	ZrO <sub>2</sub> (+Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	起電力	溶鉱炉の 操業制御
マンホール中 の酸素濃度	ZrO <sub>2</sub> (+Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	酸素濃度 滴定	酸欠防止
アルコール	LaNiO <sub>3</sub> (La, Sr) CoO <sub>3</sub>	抵抗変化	酒気帯び 運転チェック

の形をつくることができず 成形性を与えるための粘土が必要である。粘土の化学成分はSiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>Oからなり 層状構造を有し 層と層の間に水が入ると滑りやすくなり可塑性をもつ。しかしこの成形体を熱処理すると崩れてしまう。これを防ぐためには高温になると粘性のある液体となる成分を加える必要がある。

表 3 聴覚に対応するセラミックセンサー (柳田・1984)

原理	用途
こだま	海底の深さを測る
こだま音の変化	魚群探知 胎児診断 パイプの探傷 材料の探傷
圧力→電気変換	脈拍, 血流測定
ドップラー効果	球速測定
はすの開花音	機械の診断 地殻変動検出 (地震予知)
赤ちゃんの母親の声識別	列車番号検出による ポイント変換

表 4 触覚に対応するセラミックセンサー (柳田・1984)

何を感ずるか	材料の例	原理	用途
温度	鉄系酸化物 (NiO, FeO, MnO など)	電気抵抗が温度によって変わる	サーミスタ 電子体温計 冷蔵庫 空調の温度コントロール 電子レンジ 電子機器 産業装置
	半導体化したチタン酸バリウム	電気抵抗がある温度で急激に変わる	電子ジャー ふとん乾燥器。
	フェライト磁石 (Mn, Zn)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	磁石の強さが温度で変わる	電子ジャー ビデオテープレコーダー 空調
	PZT=Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub> PT=PbTiO <sub>3</sub> など	焦電効果による赤外線検出 (眼・視覚参照)	侵入者検出 体表面温度測定 (サーモグラフ)
圧力	水晶, LiNbO <sub>3</sub> ZnO 膜	材料中の音速の変化 (表面弾性波素子)	歪ゲージ 圧力計
加速度 衝撃 パルス	PZT=Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub> PT=PbTiO <sub>3</sub> などの圧電体	圧電効果 (耳, 聴覚参照)	血時計 心拍計
湿度	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub> 系 複合体	電気抵抗が温度で変わる	電子レンジ
	ZnO-Li <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		空調
	ZnO-NiO, ZnO-CuO	電圧・電流特性が湿度で変わる	研究段階

これを焼結といい、長石がこの役割を果している。すなわち骨格成分となる珪石 成形のための粘土 焼結のための長石の三要素が陶磁器のため不可欠である。

しかしながら近年技術開発の結果、骨格成分である原料の純度を高め、原料の粉末粒体を細かく (0.1~0.3μm) することで精密に成形し、制御された焼結法で焼結させ高純度物質の持つ優れた特性を生かすことが出来るようになった。これをファインセラミックスと呼ぶ。スペースシャトルが何回も大気圏に突入できるのも、ファインセラミックスで作った断熱タイルのお蔭である。コンピューターの集積回路 (IC) もファインセラミックスで作られた絶縁基板の上に形づくられている。さらに骨や歯もファインセラミックスで作られている。

柳田 (1984) によるとファインセラミックスは単なる耐熱性・耐食性・耐摩耗性を有する器や道具として構造用セラミックスに使われるだけでなく、人間の五感を超える電子機能・光学機能・化学機能をもつ機能性セラミックスとして使われるようになった。これがセラミックスセンサーである。

2-2 セラミックセンサーの種類

- 1) 眼と視覚に対応する光センサー  
光線が当たると電気的な性質が変わるもので、電気抵抗・電圧の発生・色の変化・光の性質の変化・電子を放出するものもある (表1)。
- 2) 鼻と臭覚に対応するガスセンサー  
無臭のガスや有毒なガスも検知する。これに対応するセラミックセンサーを表2に示した。
- 3) 耳と聴覚に対応するセラミックセンサー  
聴覚に対応するものを作ると、それは圧電体になる。圧電性とは機械的な振動を電気的な振動に変換する性質である (表3)。
- 4) 皮膚と触覚に対応するセラミックセンサー

皮膚は温度や湿度を感じる。また物体との接触の有無、加わっている力の強さを感じる。これに対応するセラミックセンサーを表4に示した。

- 5) 舌と味覚に対応するセラミックセンサー  
水分中のイオン成分の種類と濃度を識別する。そのセラミックはガラス・フッ化ランタン LaF<sub>3</sub>・ヨウ化銀 AgI・硫化銀 Ag<sub>2</sub>S・塩化銀 AgCl・硫化鉛 PbS・硫化銅 CuS などがあり、識別できるイオンの種類は H<sup>+</sup>・F<sup>-</sup>・CN<sup>-</sup>・Cd<sup>2+</sup>・Cl<sup>-</sup>・Br<sup>-</sup>・I<sup>-</sup>・S<sup>2-</sup>・Ag<sup>+</sup>・Pb<sup>2+</sup>・Cu<sup>2+</sup> などがある。上水道・工場排水・河川の水質検査に欠かせないものになっている (柳田・1984)。

2-3 ガスセンサー原理

柳田 (1984) によると物質を電気の通りやすさで分類すると良導体・半導体・絶縁体となる。金属はほとんどが良導体で、セラミックスやプラスチックはほとんどが絶縁体である。半導体は一般に良導体ほどは電気が通らないが絶縁体よりは通る。半導体の種類は多いが電子が動くことによる半導体がほとんどである。マイナスが動く半導体は n 型 (negative charge) プラスが動いているように見えるものを p 型 (positive charge)

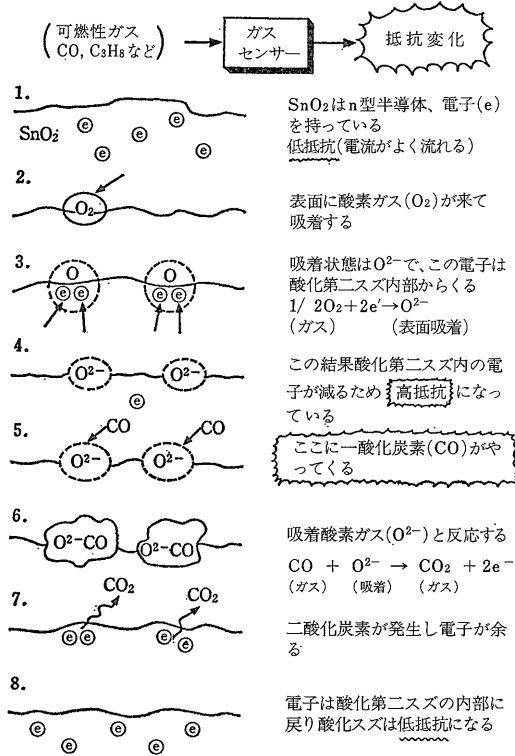


図1 ガスセンサーの原理 (柳田・1984)

と呼ぶ。半導体では電子が占めるエネルギーはとびとびの値になってこれを「バンドを作っている」という。n型ではその導電帯の中を動く電子が電気を通す原因となる。この導電帯に何処から電子がくるかというとそれは微量に含まれる不純物だったり純物質でも一部原子価の異なる原子を含んでいたりするとその原子である。物質本体を構成する原子の原子価電子は価電子帯(原子の一番外側の電子軌道に相当する部分)に存在する。この電子が一部エネルギーを多く持つようになると導電帯にはいることが出来るようになるがそれは相当高い温度でのことである。微量不純物や同じ原子でも原子価の異なる原子からの電子の放出の方が本体を構成する原子からの放出より容易である。

耐久性の良いn型半導体に酸化第二スズ SnO<sub>2</sub>がある。微結晶が集合して表面積が大きい多孔質として安定に存在する。空气中に放置すると酸素 O<sub>2</sub> を吸着して高抵抗となる。吸着のため電子が必要でその電子を酸化第二スズから補給するからである。ここに一酸化炭素 CO などの可燃性ガスが接触すると吸着酸素と反応して燃焼し二酸化炭素 CO<sub>2</sub> と水蒸気 H<sub>2</sub>O を発生する。この時電子が余り酸化第二スズに戻されるので酸化第

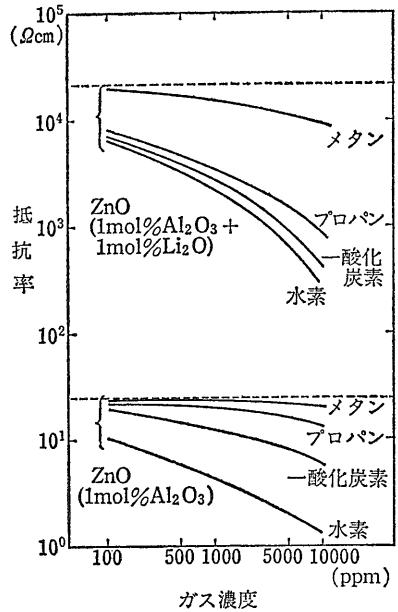


図2 酸化亜鉛センサーの抵抗率とガス濃度依存性 (柳田・1984)

二スズは低抵抗の状態になる(図1)。酸化亜鉛 ZnO でも同様なことが起こるが耐久性が悪いので安定化のため酸化アルミニウム Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加え さらに抵抗が余り小さくならないように酸化リチウム Li<sub>2</sub>O を加える。

可燃性ガス濃度と酸化亜鉛センサーの抵抗率との関係を図2に示す。ガス濃度が増加すると抵抗が減少するので可燃性ガスの存在を知ることができる。しかしガスの種類によって感度が異なるので一種類のガスだけに感ずるセンサー 即ちガスの選択性の良いセンサーの開発が急がれている。

選択性を良くするためには多孔質の酸化第二スズとか酸化亜鉛の表面に触媒となる白金 Pt・パラジウム Pd などを分散することがある。その役割はプロパン C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> などの可燃性ガスを触媒が部分的に酸化する。部分酸化されたガスが触媒から滑り落ちてきて(スピルオーバーという)吸着酸素と反応する。こうして二酸化炭素と水蒸気を生成しながら余った電子を酸化物に戻し低抵抗になる(図3)。この時も触媒が余りにも活発だと触媒が酸化反応を最後まで起こしてしまい酸化物表面に吸着した酸素は無関係になり反応が起こっても抵抗変化が観測されない。一方プロパンなどの大きい分子は直接表面吸着の酸素とは反応しにくいので触媒なしでは抵抗変化が小さい。酸素の吸着・脱着によって抵抗が変化する現象を用いたセンサー材料にはこのほか酸化インジウム In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・酸化タングステン WO<sub>3</sub> などが

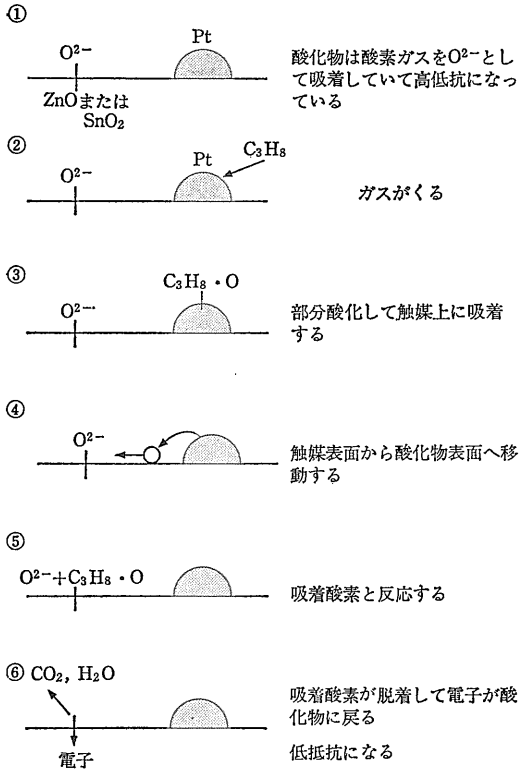


図3 触媒を用いたガスセンサーの原理 (柳田・1984)

ある。選択性向上と耐久性・信頼性向上のために研究開発が進められている。

### 3. 水素測定システム

#### 3-1 機構

地質調査所が伊豆大島で使用した水素測定システムは検出器と回路部から構成される(図4)。検出器は水素に高感度・高選択性・高安定なSL-2型半導体ガスセンサーを使用し、水を通さない多孔性のテフロン膜で覆われている(図5)。このガスセンサーは酸化第二スズの粒径調整および白金・パラジウムで代表される触媒の添加量と添加方法を調整することにより、水素に対する選択性を引き上げたセンサーである。水素以外にはメタン CH<sub>4</sub>・アルコール C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH・一酸化炭素・アルデヒド・水蒸気等にわずかに感応する。しかも土壤ガスにはアルコール・一酸化炭素・アルデヒドはほとんど存在せず、一番問題となるのはメタンである。しかしこれについては、1,000ppm以上でようやく抵抗変化が始まるので実際上問題とならない(図6)。

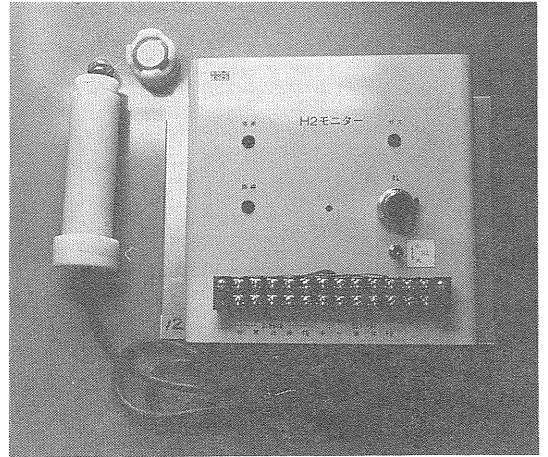


図4 連続水素測定器 左は検出器 右は回路部 左上はテフロン膜

ガスセンサー部において水素の接触によって引き起こされる抵抗の減少は、回路部で電圧信号に変換され増幅される。電圧信号の出力と水素濃度の関係を図7に示す。つまり水素濃度は電圧(mV)で読み取り、相対水素濃度として表示することになる。

#### 3-2 測定方法

##### 1) 連続水素測定法

地質調査所が伊豆大島で採用した 割れ目観測のため

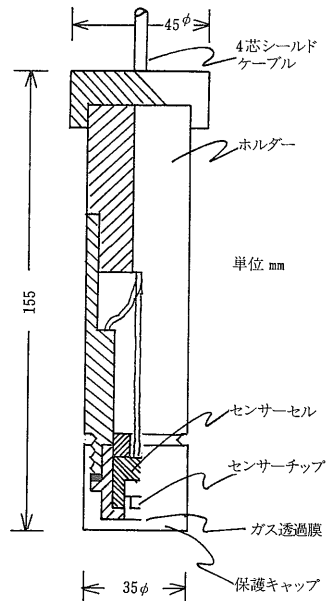


図5 検出器の構造

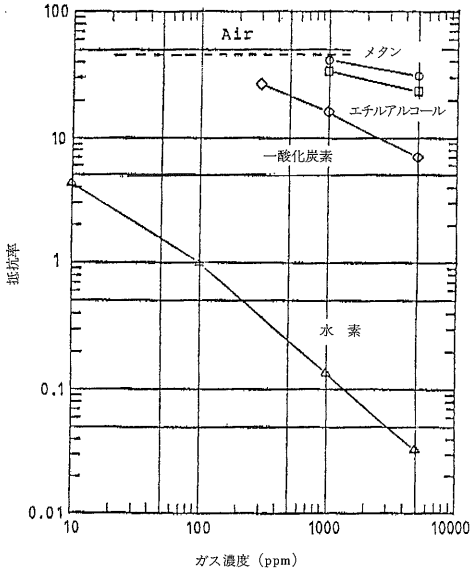


図6 SL-2 半導体ガスセンサーの抵抗率とガス濃度特性  
 $R^s$ : メタン100ppm/空気の抵抗値  
 $R^s$ : 各種ガス濃度に対する抵抗値

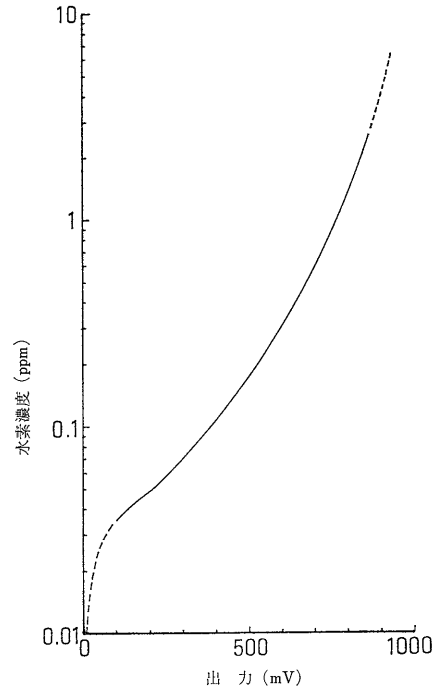


図7 水素センサー出力と水素濃度の関係図

の水素センサーによる連続水素観測法は図8に示した。電動オーガーにて深度1～3mまで掘削し 裸孔部分(0.4m)を残して口径6cmの塩ビ管(0.6～2.4m)を埋め込み 検出器を塩ビ管底に設置する。気温・湿度・降水等の気象要素を防ぐため上部は砂で充填しゴム栓で蓋をする。連続水素測定のためのガスセンサーへのヒーター電力の供給は1時間に6分間だけ行い ガスセンサー自身のガス消費を極力少なくし 微量の水素ガスを検出するようにした。センサー出力は1時間に1回マスタースキャンナーに取りこまれ NTT 専用回線により地質調査所を経由し気象庁まで送られる。

2) スポット水素測定法

地質調査所が伊豆大島で採用した 潜在割れ目調査のための水素センサーによるスポット水素測定法は図9に示した。電動オーガーにて深度1mまで掘削し 裸孔部分(0.2m)を残して口径6cm長さ80cmの塩ビ管を埋め込む。塩ビ管頭はゴム栓で蓋をし ゴム栓は口径13mmの塩ビ管を2本挿入する。吸入管より携帯用水素測定器を通して排出管へと 土壤ガスをポンプで1分間循環させる。土壤ガス中の水素と水素センサーの接触によって引き起こされた抵抗の減少値を 電圧信号に変換・増幅して読み取る。

4. 断層からの水素の放出

4-1 ガスクロマトグラフによる断層からの水素濃度測定

Wakita et al (1980) は山崎断層を横切る測線上の土壤ガス中の水素濃度測定から 断層に沿って水素が放出されていることを報告している(図10・表5)。 竹花は

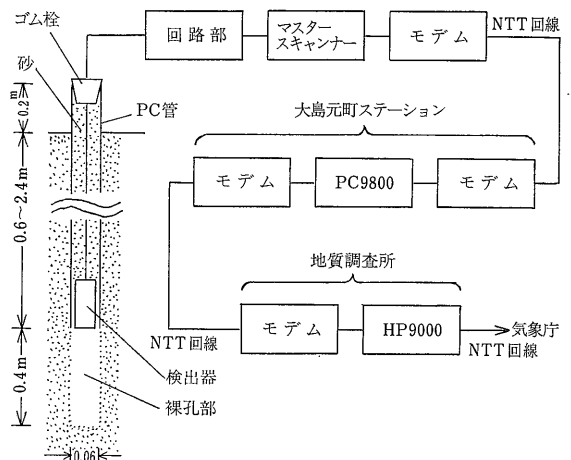


図8 連続水素測定模式図

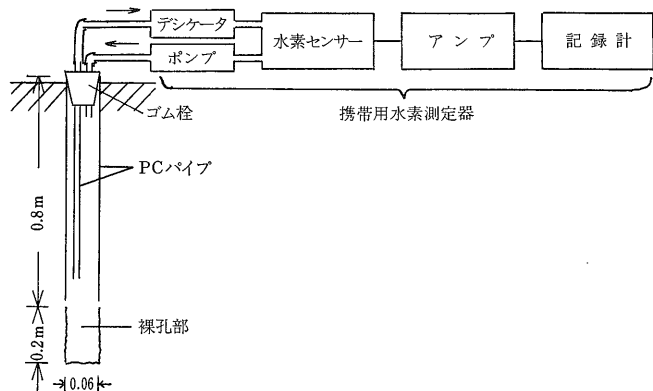


図9 スポット水素測定模式図

か(1982)も中央構造線根来断層直上の土壤ガス中の水素濃度が高いことを報告している。

杉崎ほか(1984)は15ヶ所の断層上の水素濃度を測定し水素濃度別に各断層を配列している(図11)。そして1,000ppm以上の高濃度が観測された8ヶ所の断層は飛騨断層(仮称)を除いて何れも阿寺・山崎・跡津川・深溝・根尾谷・根来・牛首と本邦で最も活動的な断

表5 山崎断層周辺の土壤ガス中の最高水素濃度 カッコ内の数字はサンプリング地点数を示す (Wakita et al. 1980)

サンプリング地点	水素濃度 (ppm)		
	November 1978	March 1979	November 1979
A	3,060(4)	2(1)	3 (2)
B	87(5)		660 (2)
C	13,300(7)	30,600(14)	31,000 (4)
D		2(2)	
E		350(4)	~ 0.5(2)
F		70(4)	10 (2)
G-1			~ 0.5(3)
G-2			~ 0.5(2)
G-3			~ 0.5(2)
H-1			~ 0.5(2)
H-2			~ 0.5(2)
I			140 (2)
J			230 (2)
K			4,300 (2)
L-1			~ 0.5(3)
L-2			~ 0.5(2)
L-3			~ 0.5(2)
L-4			~ 0.5(2)
L-5			~ 0.5(2)
L-6			~ 0.5(2)
M			27,000 (6)

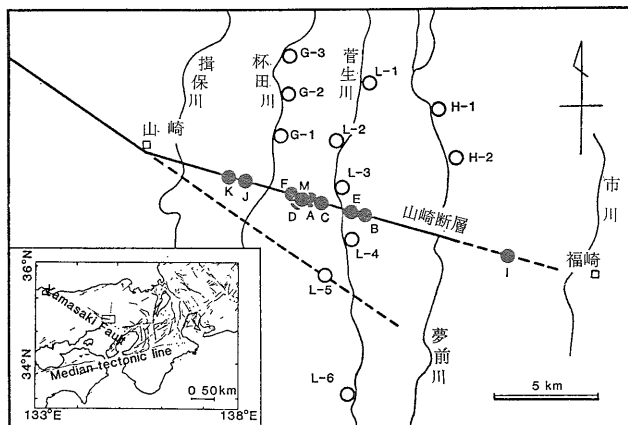
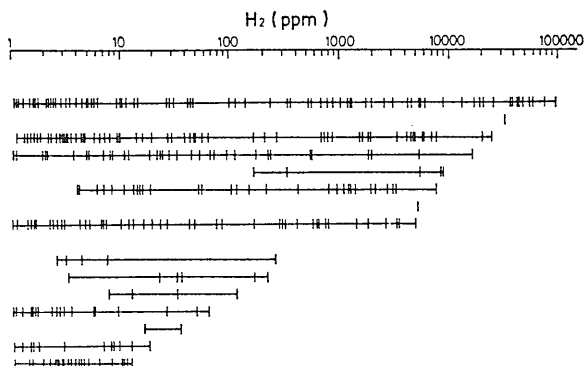


図10 山崎断層周辺の土壤ガスサンプリング以置図 (Wakita et al. 1980)

● : 高濃度水素サンプリング地点  
○ : 大気濃度水素サンプリング地点



断層名	地震 (マグニチュード)
Atera	762(74)?
Yamazaki	868(71)-1864(64)
Atotsugawa	1857(65)
Fukozu	1945(71)
Neodani	745(79)-1891(84)
Negoro (Median Tectonic Line)	1038(67)-1091(62)
Hida	?
Ushikubi	Microearthquakes
Kanbara	
Kazura (Mibora)	
Horinji	
Misaka	
Sanage	
Koze	
Chobeizawa	

図11 活断層上の水素濃度 (杉崎ほか・1984)

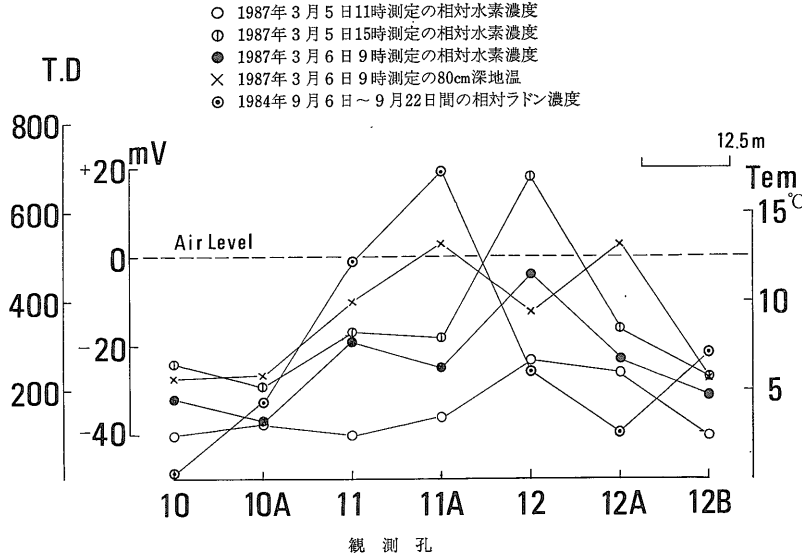


図12 松代断層における水素とラドン濃度および80cm深地温分布図

層とみなされ 一般に微小地震を伴うか 歴史断層と呼ばれるものである。 残りの7ヶ所の断層は最近活動的でないと考えられる先歴史断層であり 最高の水素濃度も200~300ppmにすぎず 前者の断層とは区別ができるとしている。

4-2 水素センサーによる断層からの水素濃度測定

水林ほか (1986) は跡津川断層上の観測点で 1986年7月より水素に感度を有するセラミックセンサーを使用して水素濃度の連続観測を開始した。 観測孔設置直後に所謂「打ち込み効果」が一週間ほどみられ 水素濃度は激しい変化を示しながら 徐々に空気程度の濃度以下に収束していったと報告している。

地質調査所は前述した携帯用水素測定器を使用して

1987年3月に松代断層の天王山で 既存のαトラック観測孔 (深度80cm) を利用して水素濃度の測定を三回行った。 その結果は図12に示すように 水素濃度は松代断層F4割れ目が位置している観測孔 No. 11~No. 12付近で80cm深地温とラドン濃度と共に 三回とも高い値を示した。 なおこれらの濃度の水素の中にはガスクロマトグラフによる測定では 空気レベル以下のため水素の検出が不可能のものもあった。

5. 岩石の圧縮・破壊 および衝撃による水素の放出

5-1 圧縮・破壊過程の岩石から放出される水素

Giardini et al. (1976) は岩石試料に花崗閃緑岩と片

表6 ネバタ産花崗閃緑岩試料 (0.82369g) から圧縮時 (無水) に放出されるガスの組成と体積 (Giardini et al. 1976)

ガス組成	%	%	%
H <sub>2</sub>	5.7	3.8	30.3
CH <sub>4</sub>	16.4	15.2	26.5
N <sub>2</sub>	56.7	63.6	29.9
CO	1.2	1.9	4.9
O <sub>2</sub>	3.0	4.1	1.2
CO <sub>2</sub>	17.0	11.4	7.2
応力 (キロバール)	2.57	4.02	4.7
体積 (cc/g)	0.26	0.16	0.50

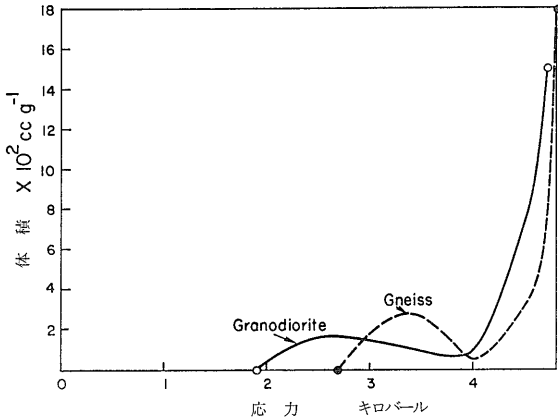


図13 片麻岩と花崗閃緑岩から圧縮過程で放出される水素 (Giardini et al. 1981)

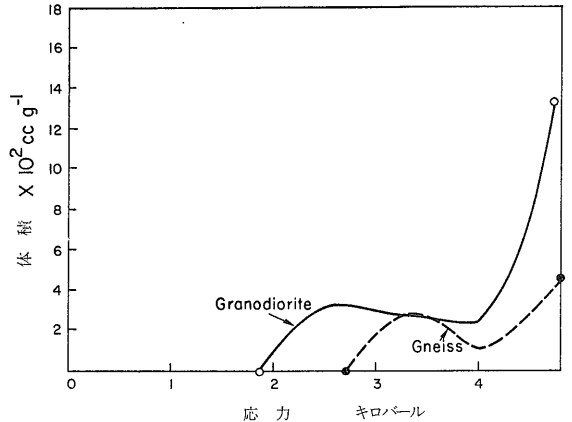


図14 片麻岩と花崗閃緑岩から圧縮過程で放出されるメタン (Giardini et al. 1981)

麻岩を使用し 室温下真空中で一軸圧縮実験を行い岩石から放出するガスを質量分析計を用いて分析した。その結果を表6と7と図13と14に示した。水素を含む各種ガスが最終破壊前から放出され 最終破壊後に最大になることを明らかにした。

Jiang and Lj. (1981) は岩石試料として大理石・花崗岩・正長石・頁岩を使用し 一軸圧縮実験を行い 岩石から放出するガスをガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果 大理石を除いて微少破壊の段階から水素・メタンが放出され 最終破壊後に最大になることを明らかにした(図15)。

### 5-2 岩石と水との反応による水素の発生

Kita et al. (1982) は岩石試料として石英と花崗岩の粉末を使用し 湿気のある空気或は水蒸気の雰囲気中で

ボールミルで90回振動させ 25℃から 300℃の温度範囲で加熱し 岩石から放出される水素をガスクロマトグラフを用いて分析した(図16)。その結果 温度の増加と共に水素の放出量も増加することを明らかにした(図17・18)。

杉崎ほか(1984) は岩石試料として各種岩石の粉末と蒸留水を混ぜ 気相部分の体積を小さくし温度50℃に保ち 容器内の空気をガスクロマトグラフを用いて酸素・水素・窒素・アルゴンを逐次分析した(図19)。その結果何れの実験でも水素の発生が認められるが 岩石の種類によりその発生量は異なり 酸素は何れの場合も減少することを明らかにした(図20)。

### 5-3 岩石の擦り合わせにより発生する水素

岩石試料として地質調査所の地球化学的標準試料 JG-

表 7 ジョージア産片麻岩試料 (0.8170 g) から圧縮時(無水)に放出されるガスの組成と体積 (Giardini et al. 1976)

ガス組成	%	%	%	%
H <sub>2</sub>	8.0	2.9	12.6	26.7
CH <sub>4</sub>	8.2	10.0	9.5	16.4
N <sub>2</sub>	47.1	49.9	44.9	33.8
CO	27.9	25.0	22.0	19.2
O <sub>2</sub>	0.7	0.5	0.3	-
CO <sub>2</sub>	8.1	11.7	10.7	3.9
応力(キロバール)	3.3	4.0	4.6	4.8
体積(cc/g)	0.34	0.21	0.35	0.73



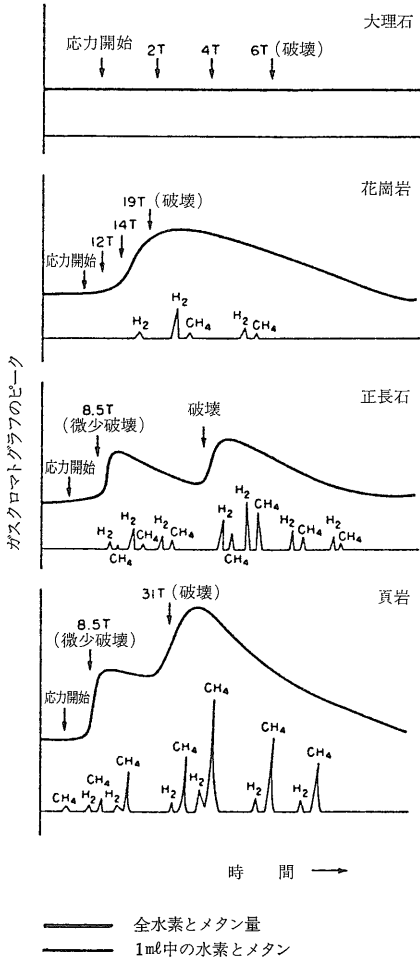


図15 各種岩石試料の圧縮・破壊過程で放出されるガス (Jiang et al. 1981)

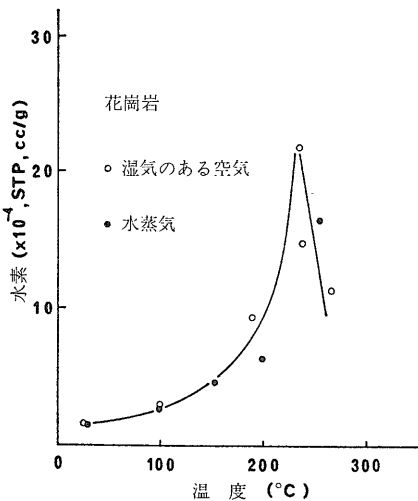


図17 花崗岩に対する粉碎温度と発生水素の関係図 (Kita et al. 1982)

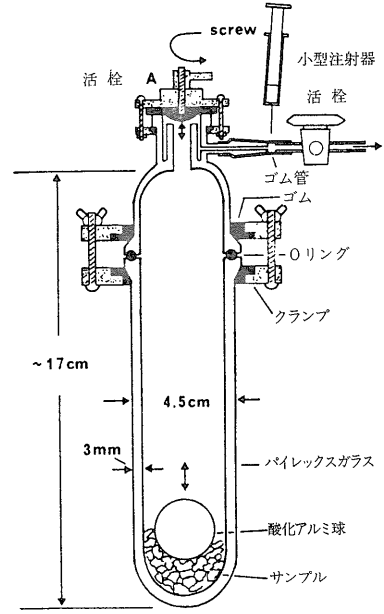


図16 ボールミル中の花崗岩と石英の粉碎とサンプリング方法 (Kita et al. 1982)

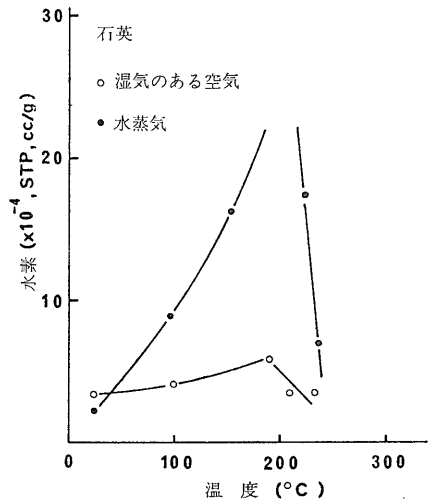


図18 石英に対する粉碎温度と発生水素量の関係図  
200°C以下の温度では Si-O・ラジカルは安定しているのに対し 200°C以上の温度では Si-O・は H・と反応して SiOH になる (Kita et al. 1982)

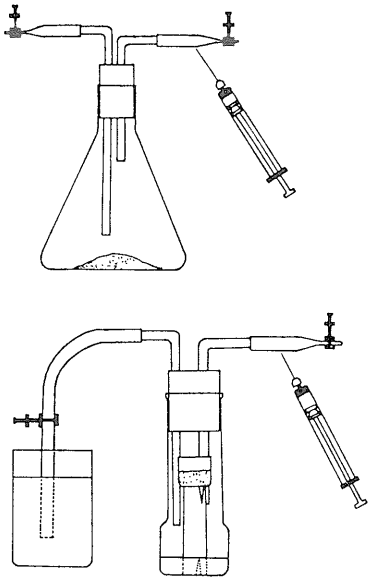


図19 水素発生実験装置(上) フラスコの容量は250ml(下) 分析したガス量は左側の水から供給され装置の内部は常に1気圧に保たれる(杉崎ほか・1984)

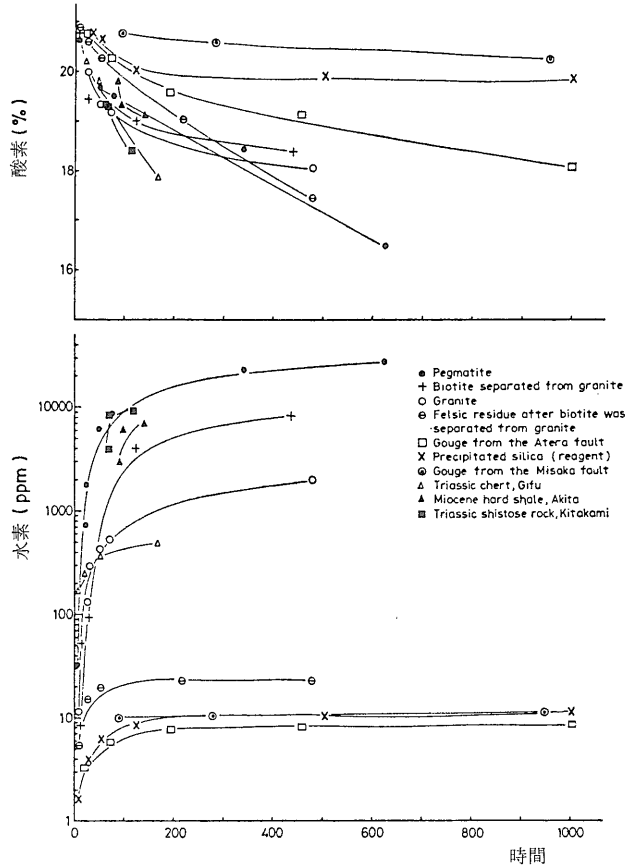


図20 水素の発生と酸素の消費の実験結果 300gの石英粉末 80ml 蒸留水 50℃反応温度(杉崎ほか・1984)

2(苗木花崗岩)を使用し 擦り合わせ実験によって発生する水素を測定した. 図21に示すように テトラバッグ中に4ℓの空気と共に重量483.7gと269.0gの花崗岩を入れ10回擦り合わせをする. 擦り合わせ終了後 携帯用水素測定器のポンプにてテトラバッグ中の空気を循

環させ水素センサーに接触させ センサー出力を5秒毎に読み取った. 実験は空気中で一回 水中で二回行った. その結果は図22に示すように 三回とも花崗石から放出する水素は徐々に増加し約1分間後に最大値を示した.

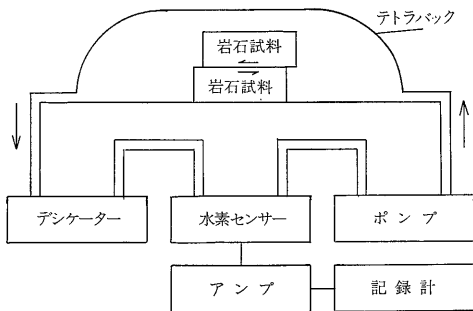


図21 擦り合わせ水素発生実験模式図

#### 5-4 観測孔設置作業時に発生する水素

観測孔設置作業後に高濃度の水素が観測され 時間の経過と共に減少して遂に消滅してしまう例が多数報告されている. 水林ほか(1986)はこの人工的な水素の放出を「打ち込み効果」と云っている.

地質調査所は伊豆大島で割れ目観測のため 自動ガスクロマトグラフによる連続水素濃度測定を行っている. 奥山第2割れ目で深度3mの観測孔を新たに設置した時 その設置後から6時間毎の水素濃度の経時変化を図23に示した. 採取管を新たな観測孔に移設すると それまで0だった水素濃度は一挙に49.8ppmと増加した.

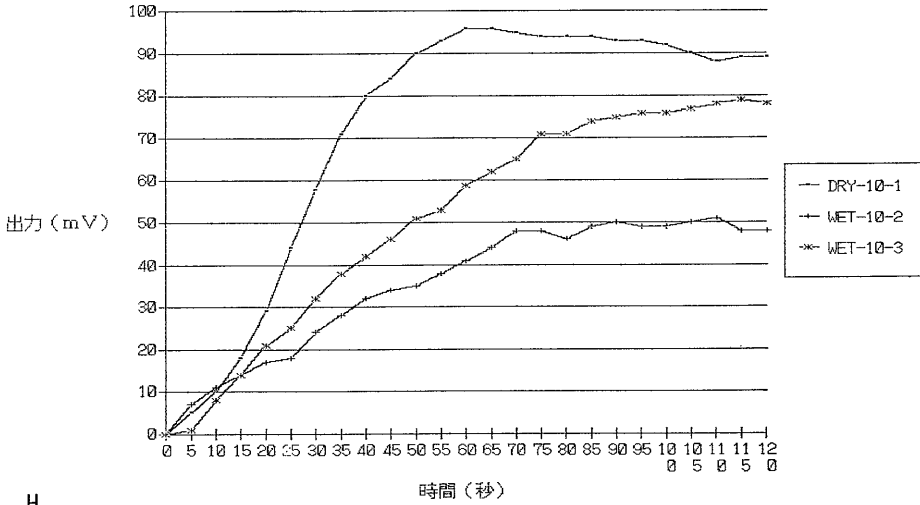


図22 擦り合わせ水素発生実験結果

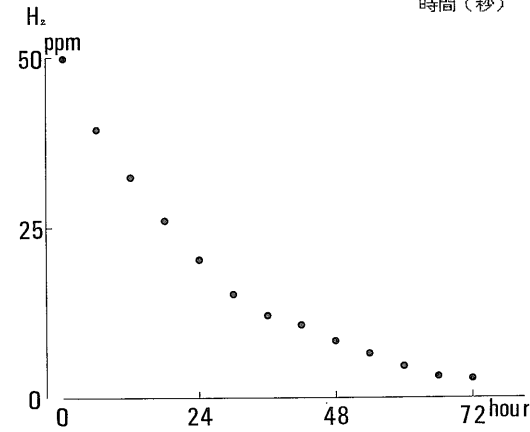


図23 「打ち込み効果」による連続水素測定結果

6時間毎のガスクロマトグラフ運転時に約3ℓの観測孔中の孔内ガスをサンプリングし消費するため 3日間で発生した水素はなくなった。

## 6. 水素の連続観測による地震および噴火予知

### 6-1 跡津川・牛首断層における水素の連続観測

佐竹ほか (1983)・Satake et al. (1984) は跡津川断層に4ヶ所・牛首断層に1ヶ所の露頭に観測点を設置し1~2週間毎に断層ガスをサンプリングし ガスクロマトグラフによる水素の連続観測を行っている(図24・25)。その結果は図26と27に示した。ガスクロマトグラフによる水素の検出限界は1ppmであり 図中の1ppmの所にデータがプロットしてある場合は水素が検出されなかったことを示している。坪井 (1954) の式

$$M = \log A + 1.73 \log \Delta - 0.83$$

$M$ : 地震のマグニチュード

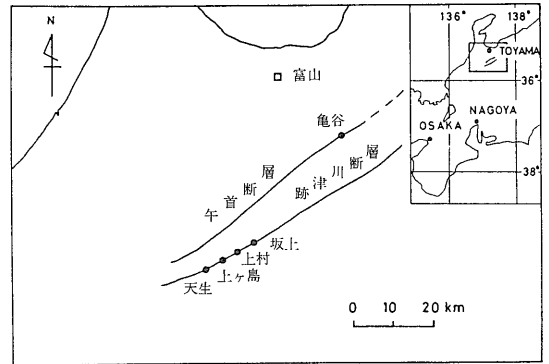


図24 跡津川・牛首断層における観測地点 (Satake et al. 1984)

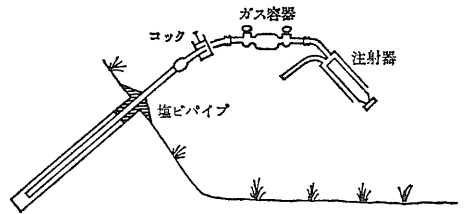


図25 断層ガス採取法 (佐竹ほか・1983)

$A$ : 地震波の最大振幅  
 $\Delta$ : 震央からの距離  
 に  $I = 10^{-0.63A}$  を用いて上式の  $A$  を消去すると  $I$  値と地震のマグニチュードと震央からの距離の関係は

$$I = 10^M / \Delta^{1.73}$$

の式であらわされる。日本のM4より大きい地震と跡津川断層に沿う天生観測点から50km以内の地震(斜線)の  $I$  値を図26と27に示した。

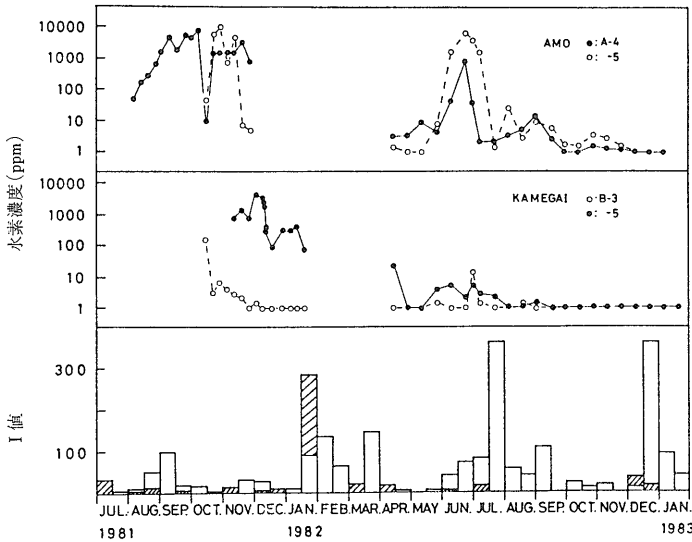


図26 1981-1982年の天然・亀谷観測点における土壌ガス中の水素濃度変動 棒グラフは日本のM4より大きい地震のI値 斜線棒グラフは跡津川断層のローカル地震のI値 (Stake et al. 1984)

1981年から1982年の期間(図26)ではI値の大きさと水素の放出は相関が認められる例と認められない例があった。1983年(図27)ではI値の大きかった1983年5月26日の日本海中部地震(M7.7)時に3ヶ所の観測点で地震に先立って水素の放出が認められた。しかしながらM3より小さい跡津川断層に沿って地震との相関はなかったとしている。

### 6-2 湯谷温泉における水素の連続観測

杉崎ほか(1985)は愛知県鳳来町湯谷温泉で割れ目から自噴している鉱泉水から分離放出される気泡中の水素を自動ガスクロマトグラフにて6時間毎に分析している。観測開始以後の結果を図28に示した。この図では1日4回の観測値の平均値をプロットしてある。図中で水平の線は欠測を示しそれ以外のデータの点のないところは水素が検出されなかったことつまり検出限界(0.5ppm)以下であることを示す。そして水素はある期間継続して出現するがその期間内でも1~200ppmに及ぶ $10^2$ のオーダーの変動を示している。それは高々20~30%の変動しか示さない他のガスの場合とは著しく対照的である。

地震と水素の挙動との関連をみると地震にはその発生の場所により二大別できる。まず震央距離が10km以上のものを図28(a)に示した。この地震は例えば震央距離とマグニチュードとがそれぞれ791km, 7.3という大きなものから15.6km, 0.9という小さなものまで含

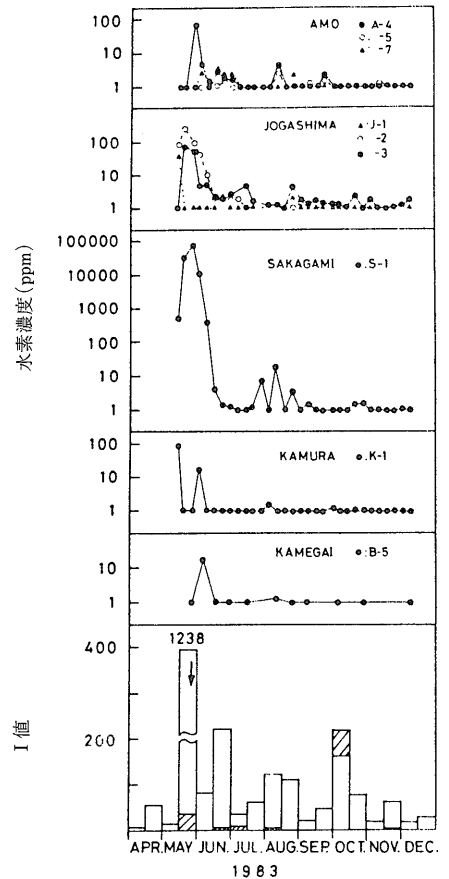


図27 1983年の5ヶ所の観測点における土壌ガス中の水素濃度変動 棒グラフは図26と同じ矢印は1983年5月26日の日本海中部地震M7.7を示す (Satake et al. 1984)

んでいる。そしてこの種の地震と水素の出現との明確な対応はみられない。

ところが観測点のごく近いところで起こっている地震がありそれらの震央分布図を図29に示す。これらは観測点から5km以内の所に発生ししかもその震央分布は大野部落を横切るNWW-SEE方向に帯状配列を示す。なおこれらの震源の深さは1~14kmに亘っている。つまり観測点の南方約3kmをNWW-SEE方向に走る活動的な断層がありそこに小規模ながら群発地震が起こっているということが結論される。ここでは前者を大野断層 後者を大野群発地震と呼ぶこととする。

この大野群発地震は図28(b)の横軸に縦線で示され各地震のマグニチュードは添付した数字によってあらわさ

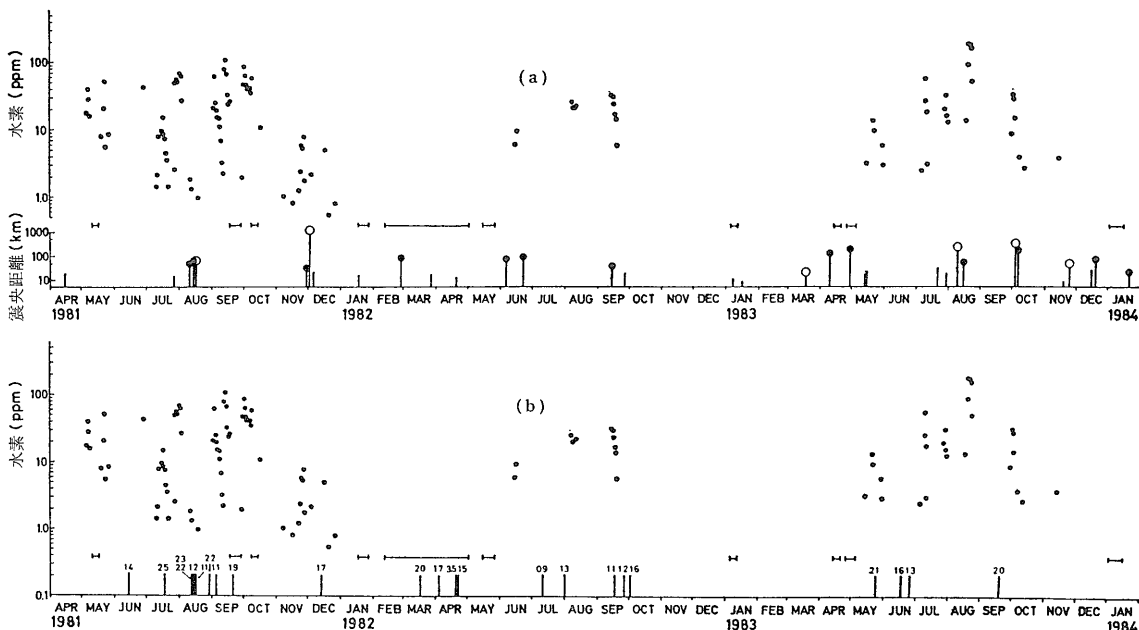


図28 水素濃度の日変化図 a図は遠距離地震に対する水素の放出量を E・Dは震源から距離を縦線で示す 大きな白丸はM> 5の地震を 小さな黒丸はM3.0~4.9の地震を 他はM<2.9の地震をあらわす b図は5 km 以内の大野群発地震に対する水素の放出量を示す (杉崎ほか・1985)

れている。この図をみると 観測点における水素の濃度の変動は大きいもの それは大野群発地震が始まる10~40日ぐらい前から出現し 地震が起こっているほぼ全期間にわたって継続して放出されているとしている。

### 6-3 伊豆大島割れ目の水素の連続観測

断層と伊豆大島噴火に伴い生じた割れ目は 成因的に異なるものである。地殻変動に伴う岩石破壊により水素が発生すれば 割れ目において水素の連続観測を行うことにより割れ目の活動状態を把握できると考えられる。1987年1月から前述の連続水素測定システムによる水素の連続測定を島内16ヶ所(内1ヶ所は可燃性ガスセンサー)で測定している。水素センサーの問題点の一つとして 温度・湿度等の気象要素に感応してしまう点があった。これはセンサーを温度・湿度がほぼ一定である深度1 m以深にセットし 上部を砂で充填する方法で解決した(風早ほか・1987)。稼動している奥山第2割れ目の観測結果(1987年8月17日~8月23日)を図30に示した。この図から5ヶ所の観測孔の出力が安定していることが読み取れる。8月23日のレベルダウンは停電によるものである。なお伊豆大島の観測では水素濃度は空気レベル(0.5ppm)以下であり 通常のガスクロマトグラフでは測定できないレベルのものが測定されている。

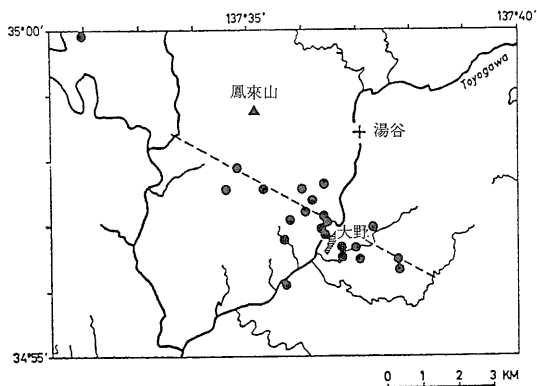


図29 大野群発地震の震源分布図(黒丸印) 破線は大野活断層を示す (杉崎ほか・1985)

## 7. おわりに

断層付近の土壌ガス中の水素濃度が高いことが認められ 岩石の圧縮・破壊実験の結果から微小破壊時に岩石が水と反応して水素が発生することが明らかにされている。また岩石の擦り合わせ実験からも水素が発生することがわかった。これらの事実から次のような水素発生メカニズムを考えることが出来るであろう。活断層近傍で応力集中が生じると 岩石中に微小破壊の発生

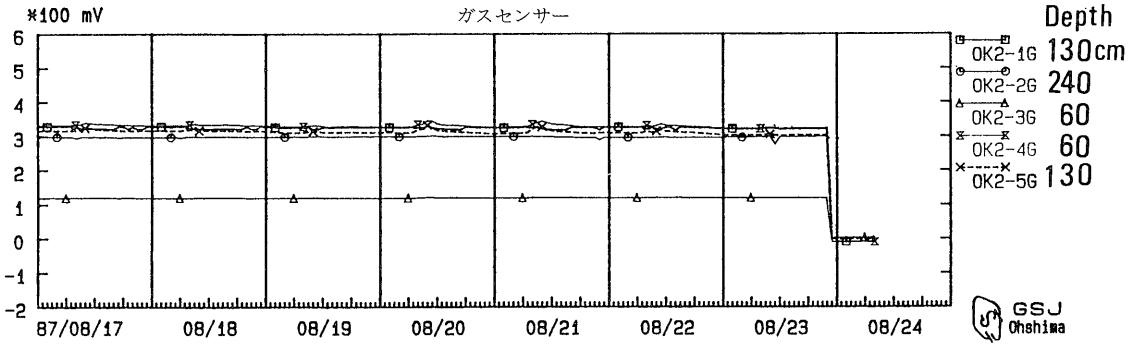


図30 伊豆大島奥山第2割れ目の水素連続測定結果

が始まり これに伴って水素が放出される。活断層近傍での水素濃度増加という地震の前兆現象はこのようなモデルで説明できよう。しかしながら前節で述べたように 観測点近くの地震活動に連動して水素が放出される湯谷温泉の観測例と そうでない跡津川の観測例とがある。また遠距離の大きな地震に連動して水素が放出される跡津川の観測例と そうでない湯谷温泉の観測例と全く反対の結果が報告されている。

一方 近年セラミックの急速な進歩により 水素に高い選択性を持ち 検出限界の高い安定性のある水素センサーが開発されつつある。しかしながらこれらを使用した大島の観測例をみると 気象要素に影響されたり他の地球物理的データと関連がない水素の挙動が観測されている。これらに対しては実験によって予想される水素の発生するメカニズムを一つ一つ解明していかなければならない。

このような見地から簡便・安価な水素センサーを活断層上に設置し連続観測を行い ラドン観測と併用して地震予知に対する新しい地球化学的手法として研究して行きたい。

引用文献

遠藤秀典・釜井俊孝・角井朝昭(1987) 伊豆大島火山1986年の噴火一割れ目とその伸縮観測について一。地質ニュース No.392, p.19-33.

Giardini, A. A., Subbdryuda, G. V. and Melton, C. E. (1976) The emission of occluded gas from rocks as a function of stress: its possible use as a tool for predicting earthquakes. Geophysical Research Letters, Vol. 3, p.355-358.

Jiang, F. and Li, G. (1981) Experimental study of the mechanisms of seismo-geochemical precursors. Geophysical Research Letters, Vol. 8, p.473-476.

風早康平・加藤 完・高橋 誠・安藤直行・大隅多加志・平林順一・日下部実(1987) ガスセンサーによる伊豆大島割れ目土壌ガス中の水素ガスモニタリング。地調月報 Vol.38,

p.667-688.

Kita, I., Matsuo, S., Wakita, H. and Nakamura, Y.(1982) H<sub>2</sub> generation reaction between H<sub>2</sub>O and crushed rock: an experimental study on H<sub>2</sub> degassing from the active fault zone. Journal of Geophysical Research, Vol.87, p.10789-10795.

水林 修・佐竹 洋・木村郁彦(1986) 跡津川断層における H<sub>2</sub> モニターによる水素の連続測定。日本地球化学会年会講演要旨集, p.143.

大林豊明監修(1987) センサ実用事典。1674p.

佐竹 洋・林 美光(1983) 跡津川断層・牛首断層における断層ガスの連続観測。地球, Vol.5, p.366-372.

Satake, H., Ohasi, M. and Hayashi, Y.(1984) Discharge of H<sub>2</sub> from the Atotsugawa and Ushikubi faults, Japan, and its relation to earthquakes. Pure Appl. Geophys, Vol.122, p.185-193.

杉崎隆一・井戸正彦・武田 浩・磯部由美子・佐竹 洋・林 美光・中村則明・水谷義彦(1984) 活断層より放出されるガス(2) 水素について。地震 2, Vol.37, p.55-65.

杉崎隆一・鈴木和博・大井田徹・山崎文人(1985) 地震活動と地下からの水素の放出との関係一発生機構における意義一。地震 2, Vol.38, p.183-191.

杉崎隆一・杉浦 孜(1986) 長野県西部地震に伴う温泉ガス火山ガスの前兆的組織変動一地殻歪および岩石破壊と地下ガス組成変動一。地震 2, Vol.38, p.99-109.

竹花康夫・小林洋二・脇田 宏・中村祐二(1982) 中央構造線根元断層における水素の放出。地震 2, Vol.35, p.103-115.

坪井忠二(1954) 地震動の最大振幅から地震の規模を定めることについて。地震 2, Vol.7, p.185-193.

Wakita, H., Nakamura, Y., Kita, I. Fujii, N. and Notsu, K. (1980) Hydrogen release: new indicator of fault activity. Science, Vol.210, p.188-190.

柳田博明(1982) ファイン・セラミックス。講談社 Blue Backs 166p.

柳田博明(1984) セラミックセンサー。講談社 Blue Backs 176p.