
原 著

長湯温泉(大分県)から放出される二酸化炭素の起源

¹東邦大学理学部, ²京都大学大学院理学研究科, ³東京大学大学院理学系研究科

岩倉一敏¹, 大沢信二², 高松信樹¹
 大上和敏², 野津憲治³, 由佐悠紀²
 今橋正征¹

(平成12年1月26日受付, 平成12年7月31日受理)

Origin of Carbon Dioxide Discharged from Nagayu Hot Spring, Oita Prefecture, Japan

Kazutoshi IWAKURA¹, Shinji OHSAWA², Nobuki TAKAMATSU¹
 Kazutoshi OUE², Kenji NOTSU³, Yuki YUSA²
 Masayuki IMAHASHI¹

¹ Faculty of Science, Toho University

² Beppu Geothermal Research Laboratory, Graduate School of Science, Kyoto University

³ Laboratory for Earthquake Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo

Abstract

Chemical composition, $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio and $\delta^{13}\text{C}$ value of CO_2 in free gases collected from Nagayu hot spring, Oita prefecture, Japan, were determined to elucidate the origin of carbon dioxide (CO_2 in free gas+total dissolved CO_2). Main chemical constituent of the free gases was CO_2 and others were N_2 , Ar and He in small amounts. Helium isotope ratio, normalized to atmospheric He, and $\delta^{13}\text{C}$ value of the carbon dioxide, corrected for isotopic fractionation between the gaseous and the dissolved CO_2 , ranged from 6.27 to 6.82 R/Ratm and from -7.47 to -8.61 ‰, respectively. This result indicates that the carbon dioxide discharged from Nagayu is originated from magmatic fluid. Based on the $\text{CO}_2/^3\text{He}$ ratio and the corrected $\delta^{13}\text{C}$ values of the discharged gases, quantitative estimate of mantle derived carbon, subducted marine limestone and organic sedimentary carbon is given as 4, 69 and 27%, respectively.

Key words : Nagayu Hot Spring, free gas, carbon dioxide, $\delta^{13}\text{C}$, $^3\text{He}/^4\text{He}$
 キーワード : 長湯温泉, 遊離ガス, 二酸化炭素, $\delta^{13}\text{C}$, $^3\text{He}/^4\text{He}$

1. はじめに

大分県南西部に位置する長湯温泉は、日本でも有数の炭酸泉として知られ、その西方10kmには、マグマ性ガスを活発に放出している九重硫黄山が展開している。また、大分—熊本構造線と呼ばれる大規模な地質構造線と火山フロントが交差する付近に位置しているのも特徴的である(Fig. 1)。

長湯温泉の源泉は自然湧出(一部動力使用)であり、その多くが大分川の支流芹川に沿う約3kmの帯状範囲に分布している(Fig. 1)。温泉水はCO₂を含むガスとともに噴出する泡沸泉であり、温泉水からのCO₂ガスの離脱により、湧出口や温泉水の排水路には炭酸カルシウム(アラゴナイト)の析出が見られる。泉質は中性のナトリウム・マグネシウム炭酸水素塩泉(Table 1およびTable 3参照)で、温泉水のMg/Ca当量比が1よりも大きいことが特徴としてあげられる(志賀・川野, 1970; 由佐, 1988)。

昭和26年に山下(1952)が初めて本温泉の調査に着手して以来、多くの調査・研究が行われ(例えば最近では、西日本技術開発株式会社, 1997)、長湯の温泉水は、九重火山群の標高の高い地域で降った雨水が地下深部まで浸透し、周辺の岩石と長時間反応して生成したCl濃度が高く、CO₂ガス

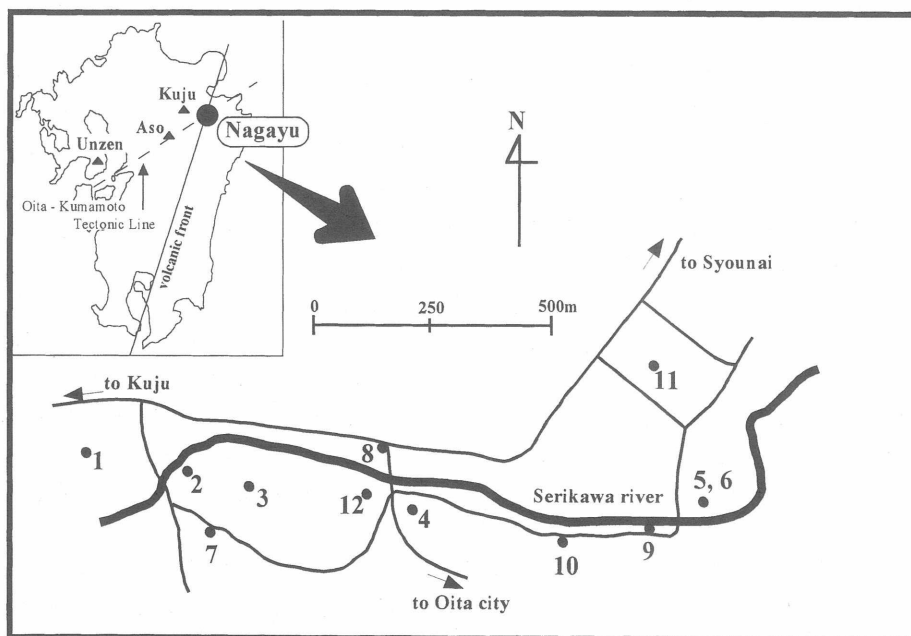


Fig. 1 Sampling sites of free gases in Nagayu Hot Spring, Oita prefecture, Japan.

Table 1 Chemical composition of hot spring waters from Nagayu Hot Spring

No.	pH	Water Temperature (°C)	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺	Mg ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Sampling Date
			ppm						
1	6.64	49.9	520	92.4	226	342	234	555	'97. 11. 6
8	6.48	45.2	408	74.5	251	327	208	371	'98. 8. 28
9	6.68	43.8	421	91.1	232	335	190	342	'98. 8. 28
11	6.69	49.7	454	85.3	225	311	205	392	'98. 8. 28
12	6.67	43.6	393	80.9	211	306	170	314	'98. 9. 1

を多く含む熱水が比較的浅所で降水起源の地下水と混合してできたものであると推定されており、温泉水の形成過程については大筋明らかになったといつてよい。

ところが、長湯温泉の最大の特徴であるCO₂ガスの物理・化学的性状についてはこれまでほとんど記述されておらず、温泉水中の炭酸成分の起源についても十分に解明されているとは言い難い。そこで本論文では、温泉水から遊離・噴出しているガスを採取して、その化学組成およびヘリウム同位体比、二酸化炭素の炭素同位体比を測定し、それらをもとに、二酸化炭素ならびにその他のガス成分の起源を推定した。

2. 試料の採取と分析

化学分析用のガス試料は、自然湧出であり、水上置換法によって採取可能な場所で採取した。Fig. 1に示した全12箇所のガスは、一旦容積約2ℓのビニール袋に集めた後、現地ですぐにアルカリ溶液(5M KOH)を含む2口注射器(100ml)に移した。この操作により容積の大半を占めると考えられるCO₂ガスがアルカリ溶液に吸収されるため、ガス試料を繰り返し吸引することによりアルカリ溶液に吸収されないガス成分(残留ガス：以下Rガスとする)の容積を5~10mlとして実験室に持ち帰ることができる。

注射器に採取されたガスの化学成分は、以下の方法により分析した。アルカリ吸収液はH₂O₂で酸化処理した後定容とし、分取した検液を硫酸酸性にして、東亜電波製CE-235型ガス電極を用いCO₂を分析した。Rガスは容積を測容した後、一定量をO₂をキャリアーガスとした大倉理研製AFG-555S型ガスクロマトグラフに注入することにより、He, H₂, Ar, N₂およびCH₄を分析した。

CO₂ガスの炭素同位体比(¹³C/¹²C)は、アルカリ溶液に吸収させたCO₂ガスに水酸化ストロンチウムを作用させSrCO₃として単離した後、濃リン酸を滴下して発生するCO₂を質量分析計(IGNSのNuclide Associates 6-60)に導入し測定した。なお、遊離ガスの発生時にガス相のCO₂と水相の炭酸成分との間で起こる同位体分別を補正するために、ガス/水比の測定、水相における全炭酸の濃度および炭素同位体組成の測定も行なった。ガス/水比の測定は、次の簡便法で行なった。①あらかじめ測容したビニール袋を源泉の湧出口にあてがうことにより、温泉水と遊離ガスを同時にビニール袋に導き入れる。②ビニール袋がガスと水で満たされたら水の体積を測定しビニール袋の容積との差し引きでガスの体積を求め、その体積比をガス/水比とする。なお、全炭酸の濃度および同位体比の測定は、前述のガス相の測定法に準じた。

ヘリウム同位体比測定用のガス試料は、常法(例えばUrabe et al., 1985)により両端にストップコックのついた鉛ガラス製採気瓶に採取した。ヘリウム同位体比(³He/⁴He)の測定は、磁場型質量分析計(東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設のVG Isotope社製VG5400)により行なった。

3. 化学分析と同位体測定の結果

遊離ガス試料の化学組成をTable 2に、遊離ガスおよび温泉水の同位体測定結果ならびにガス/水比をTable 3に示した。

遊離ガスの化学成分は、その大半がCO₂であり、数%を占めるその他の成分で主要なものはN₂であった。微量ではあるが0.00014~0.0015%のHeを含んでおりHe/Ar比は最高で0.083、平均でも0.030(n=11)という値であった。これは、大気のHe/Ar比0.00056(Giggenbach, 1992)より大きく、深部由来のHeが含まれることを示唆している。

Table 2 Chemical date of free gases discharged from hot springs from Nagayu Hot Spring

No.	Water Temperature (°C)	CO ₂	He	H ₂	Ar	N ₂	CH ₄	Sampling Date
		(%)						
1	49.9	98.0	0.00090	0.000023	0.018	1.8	0.0038	'97. 11. 6
2	47.9	98.2	0.00066	0.0000020	0.015	1.5	0.0027	'97. 11. 7
3	43.7	90.9	0.00025	0.000050	0.078	7.2	0.00080	'97. 11. 6
4	45.7	96.8	0.00053	0.000020	0.034	2.6	0.0094	'97. 11. 6
5	45.6	33.0	0.00052	0.000036	0.59	52.4	0.0013	'97. 11. 6
6	40.7	96.8	0.00014	0.0000088	0.033	2.5	0.0015	'97. 11. 6
7	45.1	97.0	0.0015	0.000022	0.018	2.9	0.0089	'97. 11. 7
8	45.2	97.8	0.00053	0.000022	0.022	2.0	0.0051	'98. 8. 28
9	43.8	98.1	0.00064	0.000032	0.017	1.8	0.0048	'98. 8. 28
10	41.5	98.2	0.00062	ND	0.019	1.6	0.014	'98. 8. 28
11	49.7	97.9	0.00059	0.000036	0.020	1.9	0.0043	'98. 8. 28
12	43.6	99.0	0.00031	0.000055	0.010	0.90	0.0051	'98. 9. 1

ND : not detected

Table 3 Chemical and isotopic date of free gases and hot spring waters from Nagayu Hot Spring

No.	free gas			hot spring water		gas-water ratio	δ ¹³ C _{cor} ^{#3} (‰)
	CO ₂ (%)	δ ¹³ CCO ₂ (‰)	³ He/ ⁴ He (R/Ratm) ^{#1}	ΣCO ₂ ^{#2} (mg/l)	δ ¹³ CΣCO ₂ (‰)		
8	97.8	-8.71	6.74	1760	-7.25	1.86	-8.20
9	98.1	-9.07	6.82	2150	-6.06	2.74	-8.14
10	98.2	-8.74	6.48	1760	-6.46	0.57	-7.47
12	99.0	-8.71	6.27	2350	-6.11	3.74	-8.61

#1 : R/Ratm = (³He/⁴He)_{sample} / (³He/⁴He)_{air}, (³He/⁴He)_{air} = 1.39 × 10⁻⁶

#2 : ΣCO₂; total dissolved CO₂

#3 : δ¹³C_{cor}; corrected δ¹³C (for detail, see text)

ヘリウム同位体比は、測定によって得られた同位体比(R)を大気のもので(Ratm = 1.39 × 10⁻⁶)で規格化した値として表した。長湯温泉における遊離ガス中のヘリウムの同位体比は、6.27~6.82 R/Ratmというかなり高い値を示している。Fig. 2はこの値を他の地球物質のヘリウム同位体比(佐野, 1988, 1996)と比較したものである。長湯のヘリウム同位体比は、大陸地殻や海成堆積物の範囲にはなく、沈み込み帯の火山ガス値の範囲にあることが分かる。

炭素同位体比(¹³C/¹²C)は、国際標準物質のV-PDB(Peedee層のベレムナイト化石)の同位体比を基準として、その値からのずれを千分率(‰)で表した(δ¹³C = [(R_{sap}/R_{std}) - 1] × 1000)。

ここで、R_{sap}, R_{std}はそれぞれ試料と標準物質の同位体比を表す。また2章で述べたように、ガスが温泉水から気泡となって遊離する際、ガス相のCO₂と水相の炭酸成分の間での、同位体分別が起こ

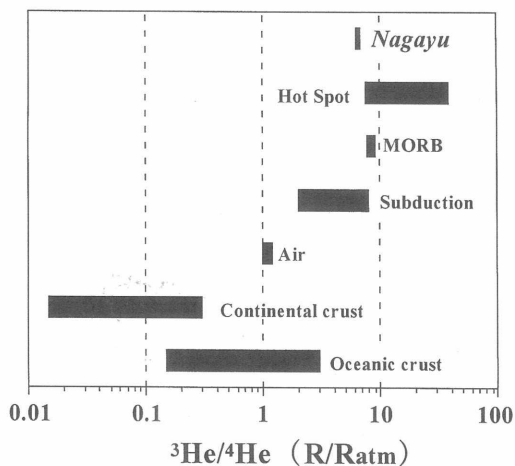


Fig. 2 Comparison between ³He/⁴He ratios of free gases in Nagayu Hot Spring and earth materials.

っていると考えられる。そこで、以下に示す式(同位体に関する保存の式)を用いて気液分離以前の補正值($\delta^{13}\text{C}_{\text{cor}}$)を求めた。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{cor}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \times X_{\text{CO}_2} + \delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2} \times X_{\Sigma\text{CO}_2}, X_{\text{CO}_2} + X_{\Sigma\text{CO}_2} = 1$$

ここで、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ はそれぞれガス相の CO_2 および水相の炭酸成分の炭素同位体比を示す。また、 X_{CO_2} 、 $X_{\Sigma\text{CO}_2}$ は、それぞれガス相の CO_2 および水相の炭酸成分のモル分率を示す。これらは、ガス/水比とガス相および水相の CO_2 含量から求めた。このようにして補正を加えた $\delta^{13}\text{C}_{\text{cor}}$ の値をTable 3に示した。補正を施した $\delta^{13}\text{C}$ 値($\delta^{13}\text{C}_{\text{cor}}$)は、 -7.47% ~ -8.61% であり、発泡により CO_2 は 0.1% ~ 0.9% 程度軽くなっていることが分かった。

4. 考 察

4-1 二酸化炭素の起源

温泉水中には常に炭酸成分(HCO_3^- や $\text{CO}_2(\text{aq})$)が存在し、長湯温泉のように温泉水中の $\text{CO}_2(\text{aq})$ が減圧により遊離して CO_2 ガスを発生する場合もある。これらが火山ガス起源の CO_2 ガスなのか、あるいは堆積物中の有機物質の分解によって発生する CO_2 ガスのような火山とは無関係なガスからもたらされているかを議論することは難しいとされてきた(湯原・瀬野, 1982)。しかし最近では、この問題を解決できる方法が提案されている。

その内の一つに、ガス中の ^3He 、 ^4He および CO_2 濃度の相対組成から CO_2 (とHe)の起源を論じる CO_2 - ^3He - ^4He diagram(Giggenbach and Poreda, 1993)がある(Fig. 3)。このダイアグラムでは、

- (1) 沈み込み帯の火山ガスは、マントル由来ガス(MORB; Marty and Jambon, 1987)と CO_2 端を結ぶ線上にプロットされる(magmatic gases)
- (2) 岩石中のウランやトリウム放射壊変に伴う α 粒子に由来する ^4He を含む古い地殻より放出されるガスは、crustal gasesで示される線上にプロットされるという特色がある。

このダイアグラムに長湯温泉の遊離ガスのデータをプロットしたところ(^3He と ^4He 濃度は、ヘリウム同位体比とヘリウム濃度の値から求めた)、MORBの値からかなり CO_2 端側にシフトしているものの、マントル由来ガス(MORB)と CO_2 端を結ぶ線上に位置した。これは長湯の遊離 CO_2 ガスがマグマ起源のガスを含むことを示唆しており、温泉水中の炭酸成分($\text{CO}_2(\text{aq})$ や HCO_3^-)もまた、マグマ性の CO_2 ガスに由来するとしてよいだろう。

では、このマグマ性 CO_2 ガスはいったいどこからきているのか。これまでに行われた研究で温泉水の水自体は、九重火山群に降った雨水であると推定されており、 CO_2 ガスも九重火山からもたらされるものではないかと考えることができる。Sano et al.(1984)やWilliams et al.(1987)などの研究

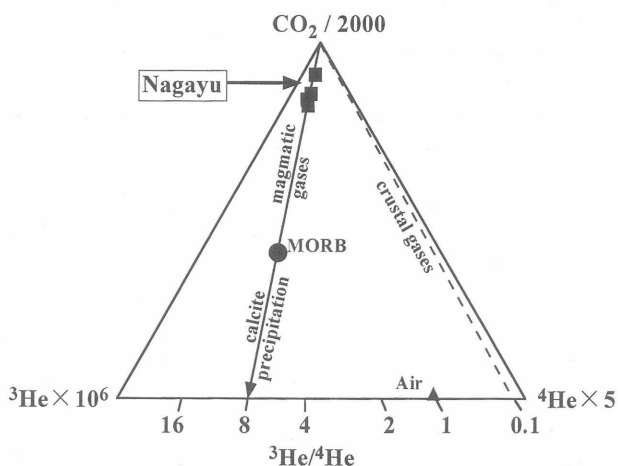


Fig. 3 Relative CO_2 , ^3He and ^4He contents of free gases of Nagayu Hot Spring.

によれば、マントル起源のヘリウムは地中の移動の際に地殻起源のヘリウムに希釈されるとされている。この考えに従えば、長湯温泉の遊離ガス中のヘリウムの同位体比は九重火山に噴出するガスのそれより低く、九重火山から離れるに従ってヘリウム同位体比は順次低下するという地理的分布が得られるとの予想される。これについては、九重硫黄山や周辺の温泉から遊離するガスのヘリウム同位体比を調べる計画がある。

4-2 マグマ性二酸化炭素の炭素の起源

長湯温泉の温泉水に炭酸成分(CO₂(aq)やHCO₃⁻)を供給しているのはマグマ性ガスであると推定された(4-1)が、このマグマ性CO₂ガスの炭素はさらにどのようなところに起源をもつか、これを明らかにするためにまず、炭素同位体比の値を見てみよう。3章で示したように長湯温泉の二酸化炭素の炭素同位体比(δ¹³C_{cor})は、-7.47~-8.61‰という値を示す。Fig. 4は、この値とこれまで報告されている地球物質の炭素同位体比を比較したものである(Hoefs, 1980 ; 佐野, 1996)。長湯の値は、マントルから火成活動により運ばれたと考えられる火成炭酸塩岩やマントルを代表するとされる中央海嶺の玄武岩(MORB)

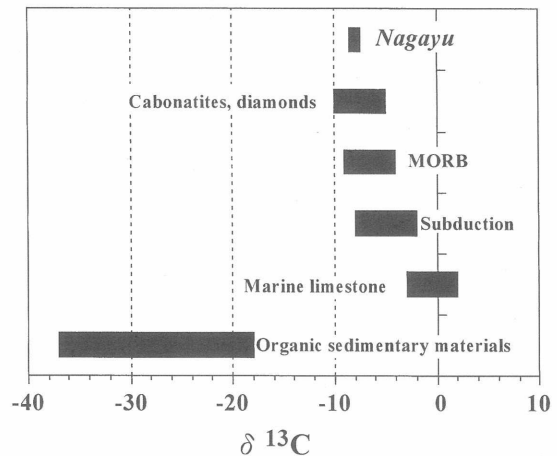


Fig. 4 Comparison between δ¹³C values of free gases in Nagayu Hot Spring and earth materials.

の値および沈み込み帯の火山ガスの値に近い。しかし、炭素同位体比は地殻の有機物起源の炭素(Organic Sedimentary materials)と炭酸塩起源の炭素(Marine Limestone)がある割合で混合するとこれらのものに近い同位体比の値になるので、炭素同位体比のみからガス中の炭素の起源を一義的に論ずることができず、それ以外の情報が必要となるとされている(佐野, 1996)。最近ではCO₂/³He比を用いてこの問題を解決する方向にあり、Sano and Marty(1995)は、噴出ガス中の炭素の起源をCO₂のδ¹³C値とCO₂/³He比を用いて推定している。彼等の方法では、日本のような沈み込み帯の火山・地熱地域から放出される高温の火山ガス、中低温の噴気ガスや温泉ガスの炭素の起源が、マントル、堆積物中の有機炭素ならびにプレートとともに沈み込んだ海成炭酸塩の3つの端成分の混合により説明できる。長湯温泉の遊離ガス中のCO₂はマグマ性ガスであること、また、この地域がフィリピン海プレートの沈み込みの影響範囲にあること(高橋・小林, 1999)から、長湯温泉においてもSano and Marty(1995)の方法を用いた議論ができるものと考えられる。

Fig. 5に、長湯のデータをプロットしたδ¹³CCO₂値-CO₂/³He比図を示した。なお、δ¹³CCO₂の値はδ¹³C_{cor}を、CO₂/³He比のCO₂は、温泉水中の遊離ガスのCO₂濃度、温泉水中の全炭酸濃度およびガス/水比を用いて補正した全CO₂の値を用いている。図中のプロットは、長湯のCO₂ガスも上記3つの単成分の混合により成り立っていることを示唆している。

Sano and Marty(1995)は、さらに、上記3成分の混合を仮定し、以下の式からそれらの混合割合を導きだす方法を提案した。

$$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{obs}} = (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{MORB}} \cdot M + (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Lim}} \cdot L + (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sed}} \cdot S \quad (1)$$

$$1/(\text{CO}_2/{}^3\text{He})_{\text{obs}} = M/(\text{CO}_2/{}^3\text{He})_{\text{MORB}} + L/(\text{CO}_2/{}^3\text{He})_{\text{Lim}} + S/(\text{CO}_2/{}^3\text{He})_{\text{Sed}} \quad (2)$$

$$M + S + L = 1 \quad (3)$$

ここで、添字のobs, MORB, Lim, Sed は、それぞれ測定対象のガス試料、マントル起源ガス、沈み込む海成炭酸塩、地殻堆積物中の有機炭素を表し、M, L, S は、それぞれマントル起源ガス、沈み込む海成炭酸塩、堆積物中の有機物炭素の混合比を表す。また、マントル起源ガス (MORB)、沈み込む海成炭酸塩 (Lim)、地殻堆積物中の有機炭素 (Sed) の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比、 $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ 比は、Sano and Marty (1995) の用いた値を代入した。これらの式を用いて、3成分の混合割合を算出した結果をTable 4に示した。マントル起源ガス、沈み込む海成炭酸塩、地殻堆積物中の有機炭素の混合割合は、それぞれ4%、69%、27%程度であり(4試料の平均値)、島弧(沈み込み帯)の火山から放出されるガスのように(佐野, 1996)、沈み込む海成炭酸塩の寄与が最も大きく、マントル起源ガスのそれは10%にも満たない。しかし一方で、地殻堆積物中の有機炭素の混合割合(23~25%)は、九州の活火山である薩摩硫黄島、霧島、雲仙のそれ(10%強; 佐野, 1996)にくらべて明らかに大きい。これは、長湯温泉のガスの起源となるマグマ性流体が、地表に噴出するまでの移動距離が長い、あるいは移動速度が小さいために、地殻物質の混入を受ける機会が多いことを表しているのかも知れない。この問題は先のヘリウム同位体比に関する問題とも係わるため、今後さらに研究を進めたいと考えている。

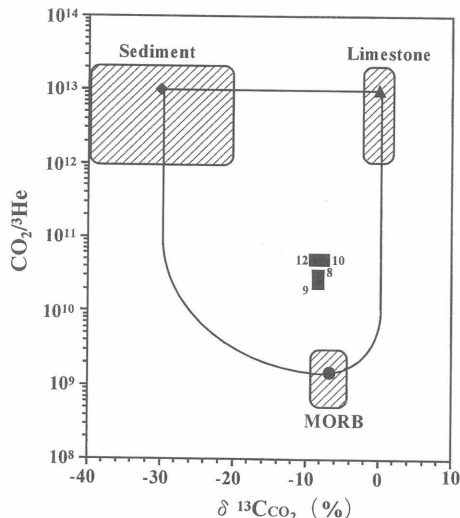


Fig. 5 Correlation diagram between $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ ratio and $\delta^{13}\text{C}$ value of free gases in Nagayau Hot Spring.

Table 4 Carbon isotopes, $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ ratio and estimated sources of carbon in free gas

No.	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\#1}$ (‰)	$\text{CO}_2\#2/{}^3\text{He}$	Carbon source		
			MORB-mantle (%)	Sediment (%)	Limestone (%)
8	-8.20	3.0×10^{10}	5	26	69
9	-8.14	2.4×10^{10}	6	28	66
10	-7.47	4.9×10^{10}	3	24	73
12	-8.61	5.0×10^{10}	3	28	69

#1 : $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$; corrected $\delta^{13}\text{C}$ (for detail, see text)

#2 $f\text{CO}_2$; corrected CO_2

5. おわりに

本研究により長湯温泉の炭酸成分 ($\text{CO}_2(\text{aq})$ や HCO_3^-) の供給源は、マグマ性流体であることが示された。

マグマ性 CO_2 ガスの炭素に占めるマントル起源ガス、沈み込む海成炭酸塩、地殻堆積物中の有機炭素の寄与率は、それぞれ4%、69%、27%であると試算された。寄与の程度は、島弧(沈み込み帯)の火山から放出されるガスと同様であるが、地殻堆積物中の有機炭素の占める割合は、九州の活火山から放出される CO_2 ガスのそれ(10%強)より大きい。これはマグマ性流体が地表に噴出するまでの間に地殻物質の混入を受けたと推測された。

今後は、二酸化炭素やヘリウムの供給経路を明らかにするために九重硫黄山および周辺温泉のヘリウム同位体比と二酸化炭素の炭素同位体組成の測定を行なうことを検討している。

謝 辞

試料の採取を快諾していただいた、大分県直入町長湯温泉の旅館関係者のみなさまに深謝致します。また、炭素の同位体比測定に便宜をはかられたニュージーランド地質・核科学研究所 (IGNS)、核科学センターのG. L. Lyon博士とW. Gooley氏に感謝します。

本研究に要した費用の一部に、文部省科学研究費(基盤研究(C)(2) 研究代表者:大沢信二, 課題番号:11680470)を当てた。記して謝意を表する。

参考文献

- Giggenbach, W. F. (1992): The Composition of Gases in Geothermal and Volcanic Systems as a Function of Tectonic Setting. *Proc. Water-Rock Interaction*, **7**, 873-878.
- Giggenbach, W. F. and Poreda, R. J. (1993): Helium Isotopic and Chemical Composition of Gases from Volcanic-hydrothermal Systems in the Philippines, *Geothermics*, **22**, 369-380.
- Hoefs, J. (1980): *Stable Isotope Geochemistry*, 208p, Springer-Verlag, Berlin.
- Marty, B. and Jambon, A. (1987): C/³He in Volatile Fluxes from the Solid Earth: Implications for Carbon Geodynamics, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **83**, 16-26.
- 西日本技術開発株式会社(1997): 平成8年度長湯温泉賦存量調査報告書, 3-69, 大分県保健環境部, 大分.
- Sano, Y., Nakamura, Y., Wakita, H., Urabe, A. and Tominaga, T. (1984): Helium-3 Emission Related to Volcanic Activity, *Science*, **224**, 150-151.
- Sano, Y. and Marty, B. (1995): Origin of Carbon in Fumarolic Gas from Island Arc, *Chem. Geol.*, **119**, 265-274.
- 佐野有司(1988): ヘリウム同位体比とテクトニクス, *地球化学*, **22**, 1-11.
- 佐野有司(1996): ヘリウム・炭素同位体比からみたマグマ起源ガスと地殻物質との相互作用, *地質学論集*, **46**, 83-90.
- 志賀史光, 川野田実夫(1970): くじゅう火山の温泉群(5) くじゅう北東部の炭酸泉, *大分県温泉調査研究会報告*, **21**, 70-77.
- 高橋正樹, 小林哲夫[編](1999): *九州の火山*, 152p, 築地書館, 東京.
- Urabe, A., Tominaga, T., Nakamura, Y. and Wakita, H. (1985): Chemical Compositions of Natural Gases in Japan, *Geochem. J.*, **19**, 11-25.
- Williams, S. N., Sano, Y. and Wakita, H. (1987): Helium-3 Emission from Nevado del Ruiz Volcano, Colombia, *Geophys. Res. Lett.*, **14**, 1035-1038.
- 山下幸三朗(1952): 大分県長湯温泉調査報告, *大分県温泉調査研究会報告*, **3**, 12-28.
- 湯原浩三, 瀬野錦蔵(1982): *温泉学*, 293p, 地人書館, 東京.
- 由佐悠紀(1988): くじゅう地域の温泉, 阿蘇くじゅう国立公園くじゅう地域学術調査報告, 21-24.