

原 著

温泉水・温泉付随ガスの地球化学データから見た 大分県山香温泉の生成機構と温泉起源流体

酒井拓哉^{1)*}, 大沢信二²⁾, 山田 誠³⁾, 三島壮智²⁾, 大上和敏¹⁾

(平成 25 年 2 月 12 日受付, 平成 25 年 8 月 28 日受理)

A Formation Mechanism and the Origin of Yamaga Hot Spring in Oita Prefecture Inferred from Geochemical Data of Hot Spring Waters and Their Accompanied Gases

Takuya SAKAI^{1)*}, Shinji OHSAWA²⁾, Makoto YAMADA³⁾
Taketoshi MISHIMA²⁾ and Kazutoshi OUE¹⁾

Abstract

In order to discuss the formation mechanism and origin of source fluid of Yamaga hot spring in Kitsuki city, Oita Prefecture, Japan, we sampled hot spring waters and their accompanied gases, and conducted their chemical and isotopic analyses. Geochemical analyses of obtained data revealed that Yamaga hot spring is formed by the mixing between high salinity volcanic fluid of Na-Cl type released from a deep-seated magma and ordinary shallow ground water of HCO₃ type. Moreover, it was suggested that the magma participating in the formation of Yamaga hot spring is appropriate to be an ancient magma and therefore the volcanic fluids released from the magma have been reserved for a long period of time and would be considerably cooled.

Key words : Ashio Mountains, Akagi Volcano, Lowland of the Middle Part of the River Tonegawa, Hot spring waters, Fluid formation mechanism, Geological and mineralogical interpretations

¹⁾大分大学大学院教育学研究科教科教育専攻理科専修 〒870-1192 大分県大分市大字旦野原 700. ¹⁾ Graduate School of Education, Oita University, 700 Danoharu, Oita, Oita Prefecture 870-1192, Japan. *現在, 日鉄鉱業株式会社資源開発部地熱開発課 〒100-8377 東京都千代田区丸の内二丁目 3 番 2 号 (郵船ビル 6F). *Geothermal Development Section, Resources Development Dept., Nittetsu Mining Co., Ltd., Yusen Building, 3-2, Marunouchi 2-Chome, Chiyoda-Ku, Tokyo 100-8377, Japan. *Corresponding author : E-mail t-sakai@nittetsukou.co.jp, TEL 03-3216-5281, FAX 03-5962-5180.

²⁾京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設 〒874-0903 大分県別府市野口原. ²⁾ Beppu Geothermal Research Laboratory, Institute for Geothermal Sciences, Graduate School of Science, Kyoto University, Noguchibaru, Beppu, Oita Prefecture 874-0903, Japan.

³⁾奈良女子大学共生科学研究センター 〒630-8506 奈良市北魚屋東町. ³⁾ KYOUSEI Science Center, Nara Women's University, Kitauoyahigashimachi, Nara, Nara Prefecture 630-8285, Japan.

要 旨

大分県杵築市山香町のガスを伴って湧出する高塩分の温泉（山香温泉センター、山香温泉風の郷）において温泉水および温泉付随ガスを採取し、それらの化学・同位体分析を行い、分析結果の地球化学的解析から山香温泉の生成機構と温泉起源流体について考察した。その結果、山香町の温泉は地下深部でマグマから放出された Na と Cl に富む高塩分の火山性流体に起源をもち、浅所の低塩分 HCO_3 型地下水の混入を受けて生成していることが示された。また、その生成に関与したマグマは現在のものではなく、古い時代のそれとするのが妥当であり、起源流体と考えられた火山性流体は地下に相当に長期間滞留し、冷却したものであることが示唆された。

キーワード：山香温泉，高塩分水，第三紀，マグマ活動，温泉付随ガス

1. はじめに

近年、非火山地域に湧出する高塩分の温・鉱泉水を対象とした研究が数多く行われており（例えば、村松ら，2010；大沢ら，2010），大分県でもいくつかの温泉や鉱泉において地球化学的な研究が行われている（大沢，2003，2005；網田ら，2005）。そのような中、杵築市山香町にもガスを伴いながら自噴している高塩分の鉱泉の存在が古くから知られていたが、本格的な研究は行われておらず、山下（1982）による簡単な調査報告があるのみであった。そこで、本研究では山香温泉の生成機構を明らかにするために当該地域の源泉を改めて調査し、源泉の稼動状況など現況把握を行うとともに、温泉水と、今回初めて温泉付随ガスを採取した。温泉水については一般水質、水の安定同位体組成 (δD と $\delta^{18}\text{O}$)、溶存全炭酸 (DIC) の濃度とその炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) のデータを、温泉付随ガスについては二酸化炭素、ヘリウム、水素、アルゴン、窒素、メタン、酸素の化学組成データとともに希ガス同位体 (^3He , ^4He , ^{20}Ne) 濃度、 CH_4 に対するエタン、プロパンの相対組成とそれら炭化水素ガスの炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) を測定し、得られた地球化学データに基づいて温泉の生成機構について考察したので報告する。

2. 調査源泉と研究対象地域の地質

調査の際に利用されているのが確認できた源泉は、山香温泉センターと山香温泉風の郷の 2 泉源のみであり (Fig. 1)、いずれも多量のガスを伴いながら自噴していた。この温泉付随ガスは、一般に言われているように、元々地中では温泉水に溶存していたものが井戸管内を伝って上昇してくる間に温泉水から脱ガス・分離したと考えられる。

山香温泉センターは、かつて中山香駅から約 200 m 下流の立石川の川岸に湧出していた神塩（こうじょう）鉱泉を医療用に活用する目的で昭和 55 年に立石川の道路脇に深度 700 m のボーリングによって得られた温泉である（山下，1982）。一方、山香温泉風の郷は、平成 12 年に 1,500 m の深度ボーリングで新規開発された温泉である。源泉位置周辺の詳しい地質（産業技術総合研究所地質調査総合センター，2011；山下，1982）をみると、山香温泉センターの源泉付近の川底には、新第三紀に多くの鉱床を産んだ熱水溶液による変質をうけた岩石であるプロピライトが露出している。また、その源泉位置は後期更新世—完新世の堆積岩類の分布域内にあるが、ボーリングで得られた岩石についての研究によれば、地下地質は安山岩らしい原岩が熱水変質を受けており、亀裂が多く、各所に破碎帯があり、粘土鉱物や熱水性鉱物で充填されていることが分かっている（山下，1982）。山香温泉風の郷の地下地質の情報は入手できなかったが、後期中新世—鮮新世の火山岩類の分布域にあることから、山香温泉センターと同様に熱水変質を受けた安山岩からなるのではない

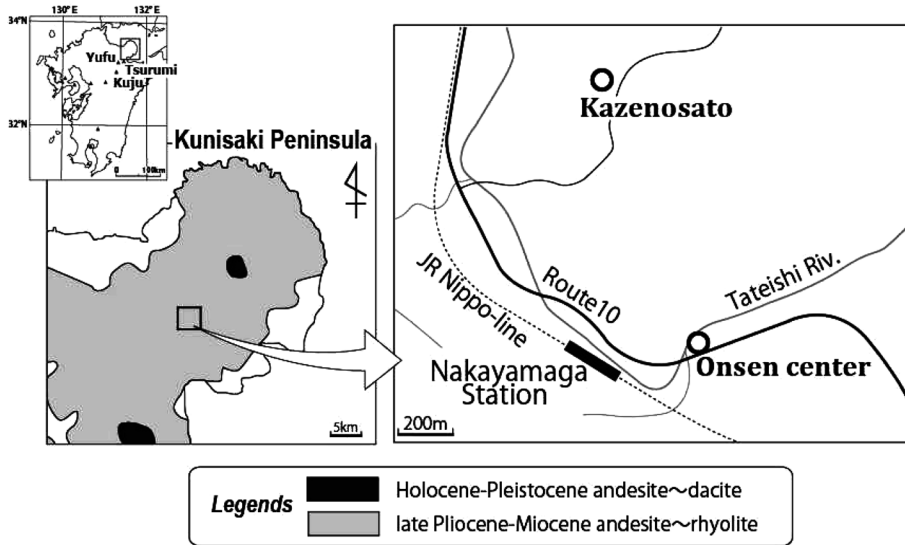


Fig. 1 Maps showing localities of hot springs investigated in this study (○) with related geologic information.

かと推測される。

以上の他, 温泉関連の地学現象として, 本地域には, 温泉地域の北側に隣接する辺りに, 浅熱水性の金鉱床である馬上(ばじょう)鉱床が存在することが特筆される(星住・森下, 1993; Watanabe, 2005)。鉱床の分布域には上述のようなプロピライト化作用を受け熱水変質した火山岩類が広い範囲に存在しており, 熱水変質と金の鉱化作用は一連の熱水活動によって生じたと考えられている(星住・森下, 1993)。

3. 試料採取方法と化学分析

3.1 試料採取

山香温泉センター, 山香温泉風の郷の2泉源において温泉水試料および温泉付随ガス試料を採取した。試料は後述のように分析目的別に異なる容器に採取し, 実験室に持ち帰った。この他に現地では, 温泉水の水温と pH を測定した。

全溶存炭酸 ($\text{DIC} = \text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$: Dissolved Inorganic Carbon) の化学・同位体分析用の試料水は, 容器壁からの CO_2 逃散を回避するために, ガスバリア性に優れたニッコー製テクノボトル (BAREX[®]) に採取した。水の水素・酸素同位体比 (δD と $\delta^{18}\text{O}$) 分析用には, 保存中に水の蒸発が起こらないように, ガラスバイアルに採取した。その他の成分の分析用試料水は, 一括して汎用的なポリ瓶に採取し, 分析まで冷暗所に保存した。

化学分析用のガス試料は, 水上置換法によって採取した。気泡状のガスを漏斗を用いて一旦ポリ袋に集めた後, 現地で直ちにアルカリ溶液 (5M KOH) を含むガラス製浣腸器に移した。その際, ガス試料は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) のポリウムを十分に確保し, 実験室に持ち帰った。なお, アルカリ溶液を含むガラス浣腸器の準備は Ohsawa *et al.* (2000), 網田・大沢, (2001) に準じて行った。

ヘリウム同位体比測定用のガス試料も上記の化学分析用のガス試料と同様に水上置換法によって

採取した。気泡状のガスを漏斗を用いて両端にストップコックの付いた鉛ガラス製採気瓶に採取した。

炭化水素に対するエタン (C_2H_6)、プロパン (C_3H_8) の相対組成とそれらの炭化水素ガスの炭素安定同位体比 ($\delta^{13}C$) 分析用試料は、漏斗を用いて気泡状のガスを直接 10 mL または 20 mL のゴム製セプタム付きガラスバイアルに水上置換法によって少量の温泉水と共に採取した。運搬・保存時にはガラス瓶を転倒させ、セプタムとの合わせ部分が温泉水でシールされるようにして外気と遮断し、試料ガスの漏出と空気汚染を防いだ。

3.2 化学分析

試料水の分析では、 HCO_3^- を除く主要化学成分 (Na, K, Ca, Mg, Cl, SO_4) と Li はイオンクロマトグラフィー (DIONEX 社製 DX-120) で、B は分光光度法 (アゾメチン H 法, SHIMADZU 社製 UVmini-1240) で行った。DIC 濃度は、試料水を硫酸酸性にして試料中の炭酸成分 ($CO_{2(aq)}$, HCO_3^- , CO_3^{2-}) をすべて $CO_{2(aq)}$ に変換し、イオンメーター (TOA DKK 社製 MM-60R) に接続した二酸化炭素電極 (TOA DKK 社製 CE-2041) を用いて絶対検量線法により測定した。 HCO_3^- 濃度は DIC 濃度の測定値と水温、pH の値を用いて化学平衡計算から求めた。

水の水素・酸素の同位体比 (δD と $\delta^{18}O$) の測定は、質量分析計 (GV Instrument 社製 IsoPrime) を用いてそれぞれ金属亜鉛を用いた還元法、二酸化炭素平衡法により行った。測定精度は δD , $\delta^{18}O$ のそれぞれについて $\pm 1.0\%$, $\pm 0.1\%$ である。

化学分析用のガス試料は、アルカリ吸収液は H_2O_2 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 型ガス電極を用いて CO_2 を分析した。R ガスは容積を測定後 (この時に気温・気圧を測定)、一定量を O_2 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, H_2 , Ar, N_2 および CH_4 を分析した。 O_2 は R ガスの体積と試料ガス注入時の気温・気圧、各成分の分析値を基に理想気体の状態方程式を用いて算出した。

DIC および CO_2 ガスの炭素安定同位体比 ($\delta^{13}C$) は、試料水および CO_2 ガスを吸収したアルカリ溶液に $Sr(OH)_2$ を加え加熱して沈殿した $SrCO_3$ をろ別し風乾した後、これに濃リン酸を滴下して発生する CO_2 を質量分析計 (GV Instrument 社製 IsoPrime) に導入し測定した。測定精度は $\pm 0.2\%$ である。

希ガス同位体比 ($^3He/^4He$, $^4He/^{20}Ne$) 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 製 VG5400) により行った。測定精度は $^3He/^4He$, $^4He/^{20}Ne$ のそれぞれについて 1%, 10% である。

炭化水素に対するエタン (C_2H_6)、プロパン (C_3H_8) の相対組成の化学分析は JIS-2301 「燃料ガス及び天然ガスの試験分析法」に基づきガスクロマトグラフ (メーカー機器名) を用いて行い、炭素安定同位体分析はガスクロマトグラフ燃焼前処理装置付安定同位体質量分析計 (GV Instrument 社製 IsoPrime-GC) で測定した。測定精度は $\pm 0.2\%$ である。

4. 結 果

4.1 温泉水の溶存化学成分

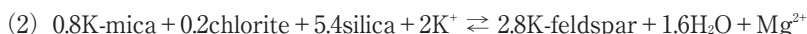
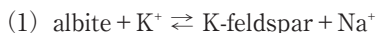
温泉水の化学・同位体分析結果を、水温、pH の測定値とともに Table 1 に示す。主要溶存化学成分について分析値をみると、山香温泉センター (以後、温泉センターと省略する)、山香温泉風の郷 (以後、風の郷と省略する) とともに陽イオンについて卓越する成分はナトリウムイオンであり、陰イオンについては温泉センターが塩化物イオン、風の郷が炭酸水素イオンであった。そして、得

Table 1 Chemical and isotopic data of sampled hot spring waters with information on depth of well and water temperature.

Point Name	Onsen center	Kazenosato
Sampring Date	29/9/2010	29/9/2010
depth of well (m)	700	1500
WT (°C)	32.3 (in the tank)	39.7
pH	6.7	6.9
Li ⁺ (mg/L)	35.4	17.3
Na ⁺ (mg/L)	9520	3870
K ⁺ (mg/L)	716	298
Mg ²⁺ (mg/L)	143	210
Ca ²⁺ (mg/L)	284	154
Cl ⁻ (mg/L)	12500	3320
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	0.9	0.7
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	5240	5290
B (mg/L)	62	25
DIC (mg/L)	4800	4750
δD of H ₂ O (‰)	-44.4	-55.5
δ ¹⁸ O of H ₂ O (‰)	-1.65	-6.74
δ ¹³ C of DIC (‰)	-2.9	-2.66

られた分析データを山香町の湧水, 河川水, 井戸水のデータ (山下, 1982) とともに陰イオンの組成図に表すと (Fig. 2a), 2つの温泉は塩化物イオンと炭酸水素イオンを結ぶ直線上に位置し, 酸性鉱山排水を除く山香町の湧水, 河川水, 井戸水 (通常の地下水) は炭酸水素イオンコーナーに偏って分布している. このことから, 山香町では温泉センターに湧出するような塩分濃度の高い Na と Cl に富む水に塩分濃度の低い HCO₃ 型水質の地下水が混合して温泉水が生成していることがうかがわれる.

その混合関係は Giggenbach (1988) により提案されている陽イオン組成図 (Fig. 2b) にもよく一致する. この解析図は地下の熱水系の貯留状態および貯留層温度を推定する方法として水-岩石相互作用を仮定した化学平衡により Na-K 地化学温度計と K-Mg 地化学温度計を組み合わせた図であるが, その基礎となる水-岩石相互作用に関与する鉱物は, 地熱系に普遍的に存在する曹長石, カリ長石, 緑泥石, カリ雲母, シリカである. これらと熱水の間で以下の平衡関係 (1) および (2) の両方が成り立てば完全平衡 (Full equilibrium) を示す線の上にプロットされる. そして, 酸性の水など岩石から熱水へ一方的な溶解を示すものについては未成熟水 (immature waters) の領域にプロットされる.



また, 完全平衡にあった水が低温の地下水の混入を受けるなどして温度低下を経験すると, 平衡の反応速度が (1) ≪ (2) であるため, 部分平衡 (partially equilibrated waters) 領域にプロットされる. なお, この領域内に引かれている線はその水が部分平衡に至る以前に経験した完全平衡状態にあるときの温度を示すもので, プロットされた位置からその温度が読み取れる.

本研究のデータをみると, 温泉センターは部分平衡領域にプロットされ, 風の郷は未成熟水 (immature waters) の領域にプロットされているが, 両者を結ぶ直線 (図中に破線で示した.) の

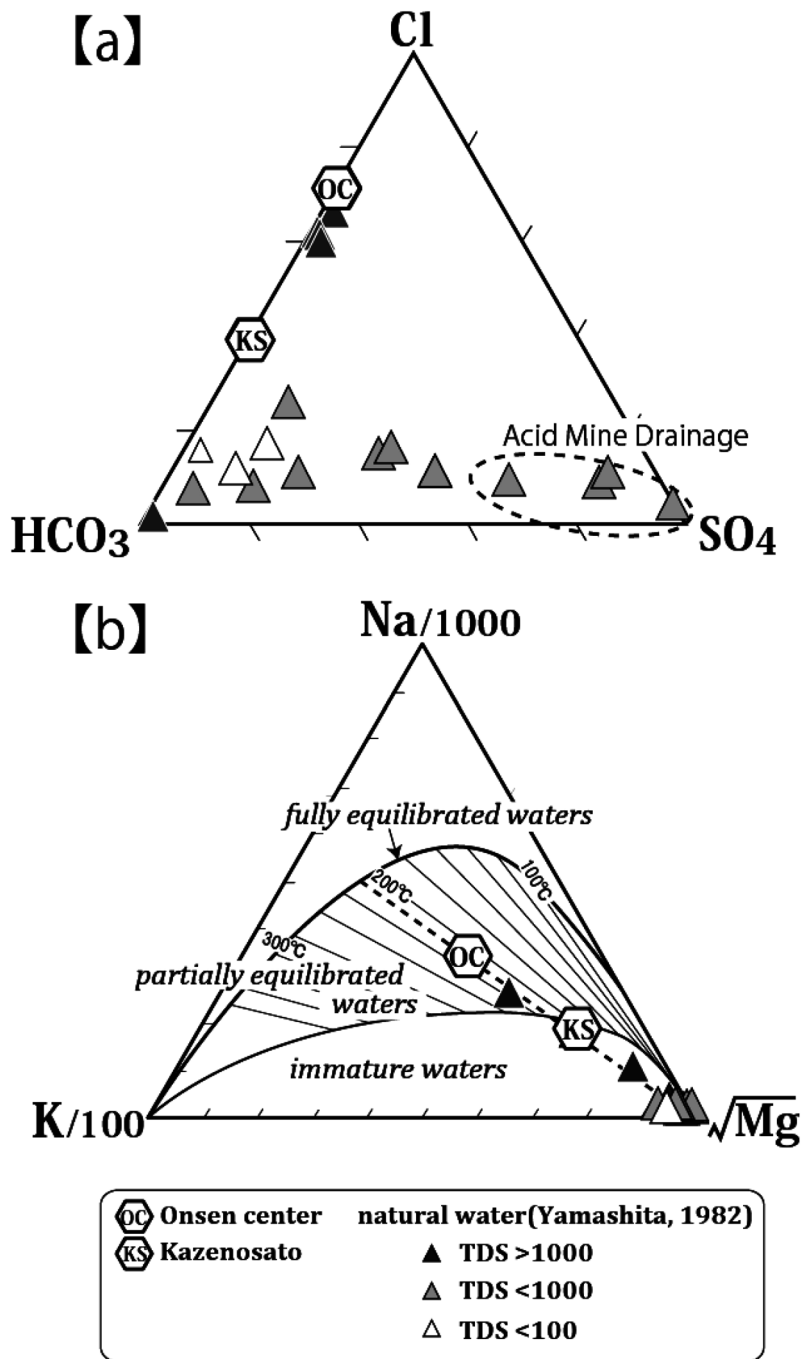


Fig. 2 Ternary plots for classifying sampled waters based on the relative proportions of major anions (a) and for recognizing the equilibrium state and/or a mixing relation on the sample waters (b) with data of other natural waters in Yamaga reported by Yamashita (1982).

一方は、この地域の通常の地下水（湧水、河川水、井戸水）がプロットされる Mg コーナーに達しており、この直線は混合関係を示していると考えられ、主要陰イオン組成から読み取られた内容と整合的である。すなわち、温泉センターのような Na と Cl に富む高塩分水が普通の地下水が混ざって温泉水が生成しているということであり、もし温泉水の起源となる高塩分水が元は上記平衡関係にあって完全平衡状態であったと仮定すると、その温度は 210℃ 程度と相当に高温であったことになる。

その他の温泉水の化学的特徴として、Li が比較的多量に含まれていることが挙げられる。特に温泉センターの Li 濃度は大分県の温泉の中でも最高値に近い値を示しており、大分県玖珠郡九重町の大岳・八丁原地熱発電所から得られる熱水の Li 濃度（最大 19 mg/L；阿部・茂野，1986）と比べてもどちらの温泉も高い値となっている。また、最近では西尾（2010）により、低温しか経験していない表層水に比べて、高温を経験した深部流体は有意に Li に富んでいることが示されており、これらのことから山香町の温泉水は低い泉温にも関わらず高温の深部熱水としての一面を見せている。

Li は B、Cl と同様に可溶性元素であり、水-岩石相互作用において流体へ移動した後に 2 次的な変化を受けにくく、流体相にとどまるとされているため、温泉水の起源推定などに用いられる。そこで、温泉センター、風の郷のデータを Li-B-Cl の相対組成図上で、火山性深部熱水を起源水にもつ別府の温泉水（NEDO, 1989）、山香温泉と同様な高塩分温泉水を賦存させる非火山性の宮崎平野の温泉（大沢ら，2010）や千葉のガス田付随塩水（相川，1991）のデータと比較した（Fig. 3）。山

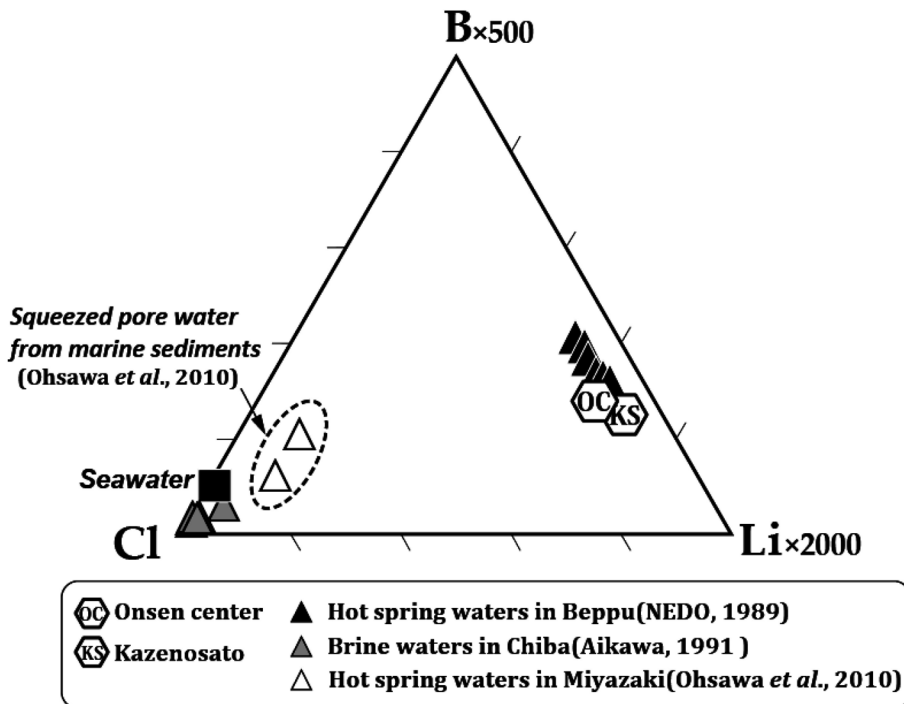


Fig. 3 Relative B-Li-Cl compositions of sampled hot spring waters with data points of modern seawater, hot spring waters in Beppu (NEDO, 1989), brine waters accompanied with natural gases in Chiba (Aikawa, 1991) and hot spring waters in Miyazaki originated from squeezed pore waters from marine sediments (Ohsawa *et al.*, 2010).

香の温泉水は、海水や古海水を直近の起源とするガス田付随塩水や海底堆積物間隙から排出された海水（大沢ら，2010）とは明確に区別され、別府の熱水性温泉水のデータに近い範囲にプロットされることがわかる。このことから、山香温泉の深部起源水として考えられる Na・Cl に富む高塩分水は古い時代に地層中に閉じ込められた海水に由来する変質海水ではなく、火山性流体との関連性が示唆される。

4.2 温泉付随ガスの成分

温泉付随ガスの化学・同位体分析結果を Table 2 に示す。ガス試料中の O₂ 濃度が、温泉センターが 0.23%、風の郷が 0.65% とわずかな量であり、採取・輸送時の試料の空気汚染はほとんどなく、良好なサンプリングが行えたことを示している。

最も卓越する付随ガス成分は温泉センター、風の郷ともに二酸化炭素であり、次いで、メタン、窒素でこれら 3 成分で全体の 99.9% 以上を占めていることがわかる (Table 2)。この主要 3 成分の組成を、地理的に最も山香町に近いところにある活火山（鶴見火山）に位置する別府温泉や九重火山（硫黄山）の噴気ガスのデータ（大沢，2000；網田・大沢，2003）とともに見てみると (Fig. 4)、新しい時代の火山活動にともなうものとはやや違う組成を示し (CO₂ 濃度を 1/10 で評価していることに留意)、相対的に CH₄ が比較的多くなっていることがわかった。

主要 3 成分のうちの窒素 (N₂) は大気を構成する主要成分でもあり、同様な成分として温泉付随ガス中にはアルゴン (Ar) が含まれている。これら 2 つの成分は化学的に不活性であることから、Ar の全てが大気起源ならば (Giggenbach and Goguel, 1989)、N₂/Ar 比が大気のそれ (83.6) より大きい場合に大気に由来しない N₂ の混入が予想される。温泉センター、風の郷のそれはそれぞれ 112.96 であり、ともに大気によらない部分がガス試料に含まれていることを示している。そこで、深部起源ガスの混入の検討に使われる N₂-He-Ar 相対組成図上 (Giggenbach and Goguel, 1989) に温泉センター、風の郷のデータポイントを別府温泉の噴気ガスのデータ（大沢，2000）、ならびに別府に噴出するマグマ起源ガスに最も近いとされる噴気ガスのデータ (Kita *et al.*, 1993)、沈み込

Table 2 Chemical and isotopic data of sampled gases associated by hot spring waters.

Point Name	Onsen center	Kazenosato
CO ₂ (%)	91.1	88.8
N ₂ (%)	2.47	5.46
CH ₄ (%)	6.41	5.6
Ar (%)	0.022	0.057
He (ppm)	64	41
H ₂ (ppm)	0.9	29
C ₂ H ₆ (ppm)	98	57
C ₃ H ₈ (ppm)	3.6	1.1
δ ¹³ C of CO ₂ (‰)	-7.04	-6.5
δ ¹³ C of CH ₄ (‰)	-45.6	-40.7
δ ¹³ C of C ₂ H ₆ (‰)	-43.3	-46.4
δ ¹³ C of C ₃ H ₈ (‰)	-36.9	n.a.
³ He/ ⁴ He	7.13 × 10 ⁻⁶	7.18 × 10 ⁻⁶
⁴ He/ ²⁰ Ne	698	1180

※n.a.: not analysis

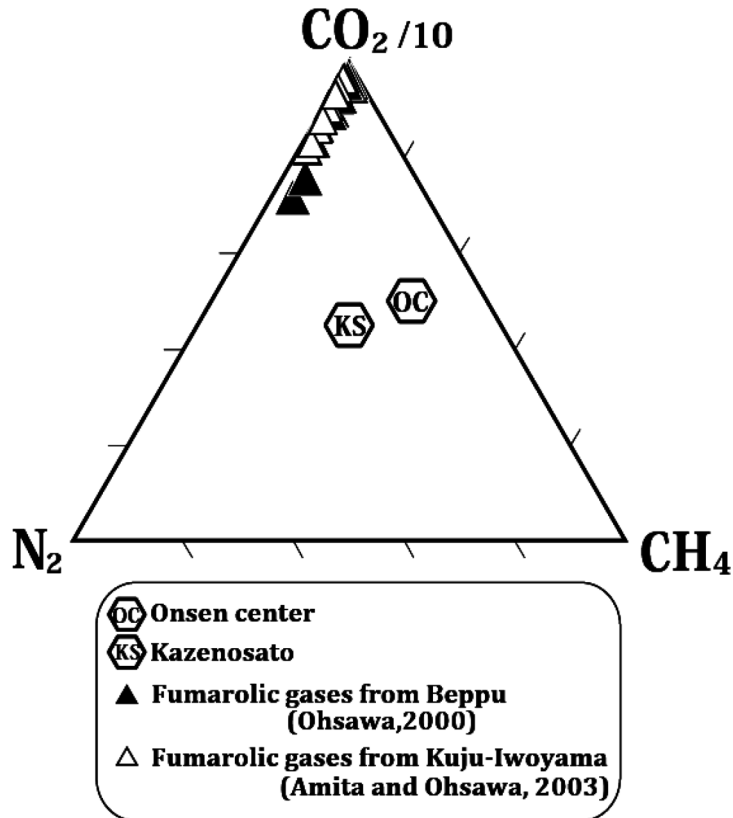


Fig. 4 Relative CO_2 - N_2 - CH_4 contents of sampled gases associated with hot spring waters with data points of fumarolic gases from Beppu (Ohsawa, 2000) and from Kuju-Iwoyama (Amita and Ohsawa, 2003).

みプレートあるいは堆積物由来のガス, マントルあるいは地殻起源ガス (Goff and Janik, 2002) とともに表した (Fig. 5). それをみると, マグマ性である別府地域の噴気ガスの組成範囲内あるいはそれに近いところにプロットされ, 大気によらない部分が含まれることが明示されている. また, 温泉センターと風の郷のデータポイントを直線で結ぶと, その一方は空気に至ることから, この直線 (図中に破線矢印で示してある.) は大気とマグマ性ガスあるいはマントルや地殻といった地球内部に由来するガスが深部起源ガスとの混合関係を表していると妥当である. そして, もしこの端成分をなす深部ガスが, 温泉水からも示唆されたような火山性であるとする, 図中に示されるようにそのマグマ起源ガスは別府のものに比べてやや He に富むという性質をもつことが暗示される. これは, 後の付随ガスの希ガス同位体組成の解析によって妥当であることが示される.

5. 考 察

5.1 温泉水の同位体組成

前項 (4.1) において温泉起源流体の水質や温泉水形成の際の混合関係が示され, 深部温泉起源流体の候補としてマグマ起源の火山性流体の存在が示唆された. 本項では, その妥当性や温泉起源流体の正体を知るために, まず, 温泉水の同位体組成の考察を行う.

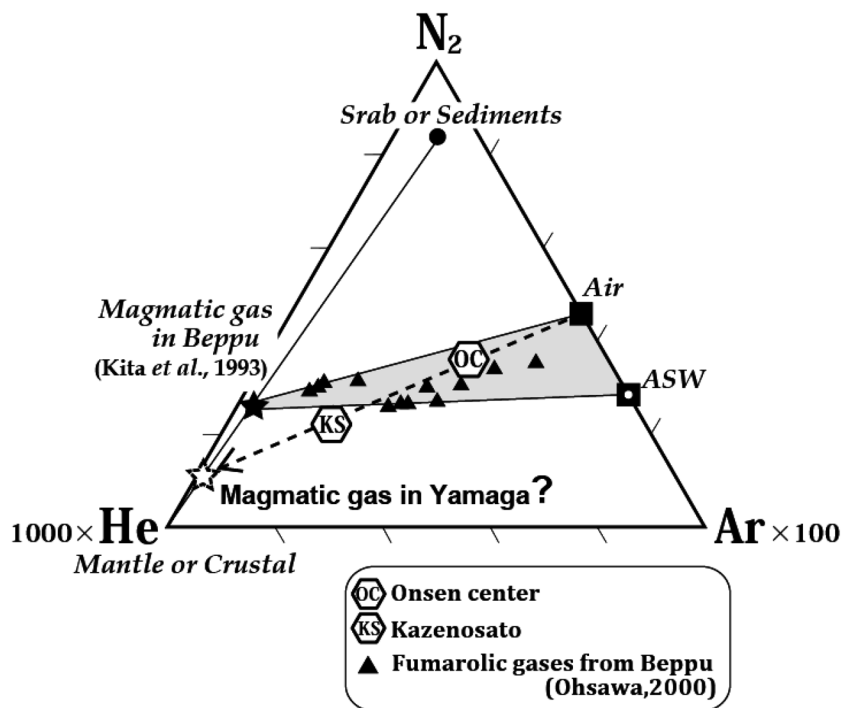


Fig. 5 Relative N_2 -He-Ar contents of sampled gases associated with hot spring waters with data points of magmatic fumarolic gases in Beppu (Kita *et al.*, 1993). ASW means air-saturated water. End members for slab, sediments, and mantle, crustal are cited from Goff and Janik (2002). For details of magmatic gas in Yamaga, see text.

試料水の安定同位体データ ($\delta D \cdot \delta^{18}O$) を、後述の参照データとともに δD vs. $\delta^{18}O$ 図上に示した (Fig. 6). 参照したデータは、九重硫黄山から放出される噴気水蒸気の同位体データ (Mizutani *et al.*, 1986), 薩摩硫黄島火山から放出される噴気水蒸気の同位体データ (Goff and McMurty, 2000), 雲仙火山から放出される噴気水蒸気の同位体データ (Ohba *et al.*, 2008), 海水や古海水を起源とする宮崎平野の温泉のデータ (大沢ら, 2010), 千葉のガス田付随塩水のデータ (Muramatsu *et al.*, 2001) の他、天水線 (MWL: meteoric water line; $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$), 現海水 (modern seawater) の値, 安山岩質マグマ性水蒸気 (andesitic magmatic water) がとる同位体比の範囲 (Giggenbach, 1992) を図上に表した. 山香温泉のデータポイントを通る直線は、安山岩質マグマ性水蒸気のとる範囲へ向かい、天水起源の地下水と安山岩質マグマ性水蒸気の混合線であることを示しており、山香町の高塩分温泉水の起源流体は海水やそれに直接由来する高塩分流体ではなく、マグマから放出される火山性流体であるという見解を支持していると考えられる。

ところが、 δD vs. $\delta^{18}O$ 図上に表したデータについて、水素安定同位体比 (δD) と塩化物イオン (Cl^-) の関係 (Fig. 7) を見てみると、液性が中性である山香の温泉水は、安山岩質の九重硫黄山、薩摩硫黄山、雲仙火山から放出される HCl, SO_2 といった酸性ガスを含む高温噴気ガスとは異なるトレンドにあり、より Cl^- に富むという異なった性質を有することがわかる. 前項で山香町の温泉水は深部高塩分起源水に浅所の通常的な地下水が混合していることが示されたが、その高塩分水の塩化物イオン濃度は、温泉水のそれよりもさらに濃いことが考えられ、その場合その濃度は Fig. 7 の山香温泉の 2 つのデータを結ぶ直線を外挿した先にあるものと予想される. 山香の温泉起源流体のも

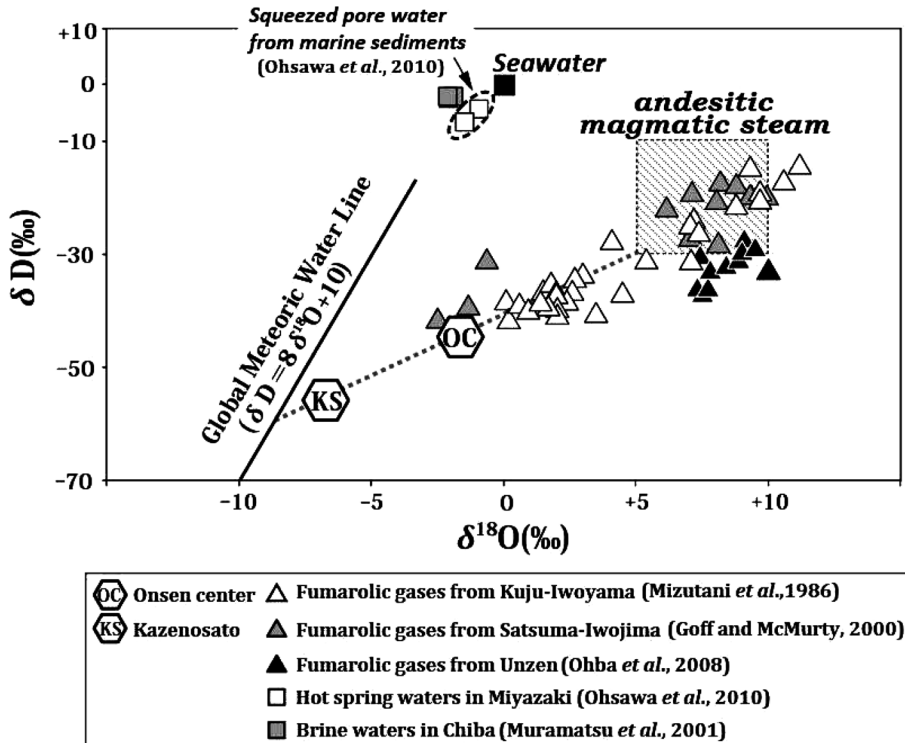


Fig. 6 δD vs. $\delta^{18}O$ plot of sampled hot spring waters with range of andesitic magmatic steam and data of modern seawater, squeezed pore waters from marine sediments (Ohsawa *et al.*, 2010), brine waters associated by natural gases in Chiba (Muramatsu *et al.*, 2001) and fumarolic gases from Kuju-iwoyama, Satsuma-iwojima and Unzan (Mizutani *et al.*, 1986 ; Goff and McMurty, 2000 ; Ohba *et al.*, 2008).

つ水素安定同位体比 (δD) が安山岩質マグマ性水蒸気のとる同位体比と同様であると、上記外挿直線から温泉起源流体のもつ塩化物イオン濃度を予想すると約 33,000 mg/L となる。Figure 7 中に示されている外挿直線の先端に示してある星印 (☆) はこのようにして求めたものであり、山香の温泉起源流体は海水やそれに直接由来する高塩分流体とは明らかに異なることが確認できる。

5.2 希ガス同位体データ

前項 (4.2) でマグマ由来の He が温泉付随ガスに含まれている可能性が示された。そこで、He の起源についてさらに言及するために、山香温泉の付随ガスのデータを $^3\text{He}/^4\text{He} - ^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ダイアグラム上に、別府の噴気ガスのデータ (大沢, 2000)、西南日本で最も高い値を示した別府のマグマ性噴気ガスのデータ (北, 1995) とともに表した (Fig. 8)。 ^{20}Ne はマグマ性気体にはほとんど含まれず、試料中の $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比が大きいほどマグマ性 He の混入率が高いことを示す。山香の温泉のデータを見ると、別府のマグマ性噴気ガスと同様な値をとっており、温泉付随ガスへのマントル成分に富んだマグマ性 He の混入が明瞭に示される。また、現在のマグマ活動の産物である別府地域の噴気 He に比べ $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比がやや低いという特徴が見られ、地殻起源ガスの混入が考えられる。これは、ヘリウム同位体 (^3He , ^4He) のうち、 ^3He は地球生成時に地球内部のマントルに取り込まれた始源的な成分であるが、 ^4He は地殻岩石中のウランやトリウム放射壊変に伴う α 粒子起源の

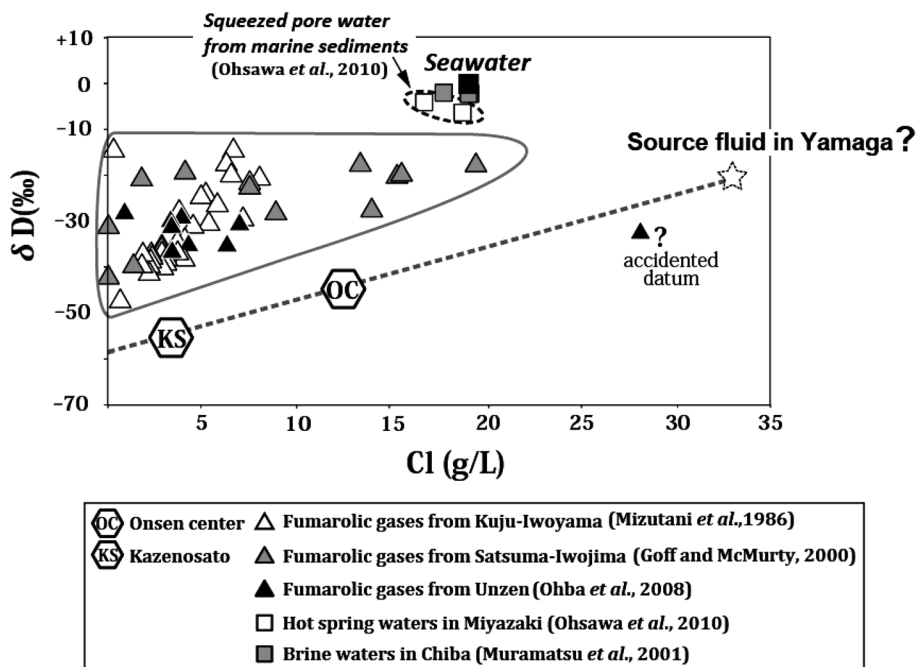


Fig. 7 Relationships between δD and concentration of Cl^- of sampled hot spring waters with data of modern seawater, squeezed pore waters from marine sediments (Ohsawa *et al.*, 2010), brine waters accompanied with natural gases in Chiba (Muramatsu *et al.*, 2001) and fumarolic gases from Kuju-iwoyama, Satsuma-iwojima and Unzan (Mizutani *et al.*, 1986 ; Goff and McMurty, 2000 ; Ohba *et al.*, 2008). For source fluid in Yamaga, see text.

成分であり、図中に指示したように、 $^3He/^4He$ 比が低いほど地殻の放射性起源 He が付加されたものと解釈されるからである。

地殻起源の He の付加を視覚的だけでなく数値的に示すために、Shimizu *et al.* (2005) に準じ、下式を用いて起源ヘリウムの混合率を推算してみた。

$$(^3He/^4He)_s = (^3He/^4He)_M \cdot M + (^3He/^4He)_C \cdot C + (^3He/^4He)_A \cdot A \quad [1]$$

$$1/(^4He/^20Ne)_s = 1/(^4He/^20Ne)_M \cdot M + 1/(^4He/^20Ne)_C \cdot C + 1/(^4He/^20Ne)_A \cdot A \quad [2]$$

$$M + C + A = 1 \quad [3]$$

ここで、S, M, C, A はそれぞれ試料、マントル、地殻、大気を表わし、大文字はそれらの混合率を、添字をもってそれぞれの $^3He/^4He$ 比と $^4He/^20Ne$ 比を表わす。それぞれのパラメータに、例えば、Shimizu *et al.* (2005) に表してある値を代入して、起源ヘリウムの混合率 M, C, A を計算した。その結果、温泉センターはマントル起源ヘリウムが 64%、地殻起源ヘリウムが 36%、大気起源ヘリウムが 0%、一方、風の郷はマントル起源ヘリウムが 65%で、地殻起源ヘリウムが 35%、大気起源ヘリウムは 0% となった。さらに、大沢 (2000) から別府の噴気ガスデータを用いて同様な計算を行ったところ、マントル起源ヘリウムは 69%で、地殻起源ヘリウムは 24%、大気起源ヘリウムが 7% となり、温泉センター、風の郷の He に占める地殻起源/マントル起源比はそれぞれ 0.56, 0.54 で、別府のそれは 0.35 であり、山香温泉の He はともに別府地域に比べ地殻起源のヘリウムの寄与が相対的に大きいことが客観的に示された。また、このことは、前節の N_2 -He-Ar 相対組成図 (Fig. 5) でみた別府の噴気ガスに比べて山香の温泉付随ガスがやや He に富む傾向に合点のいく説明を与

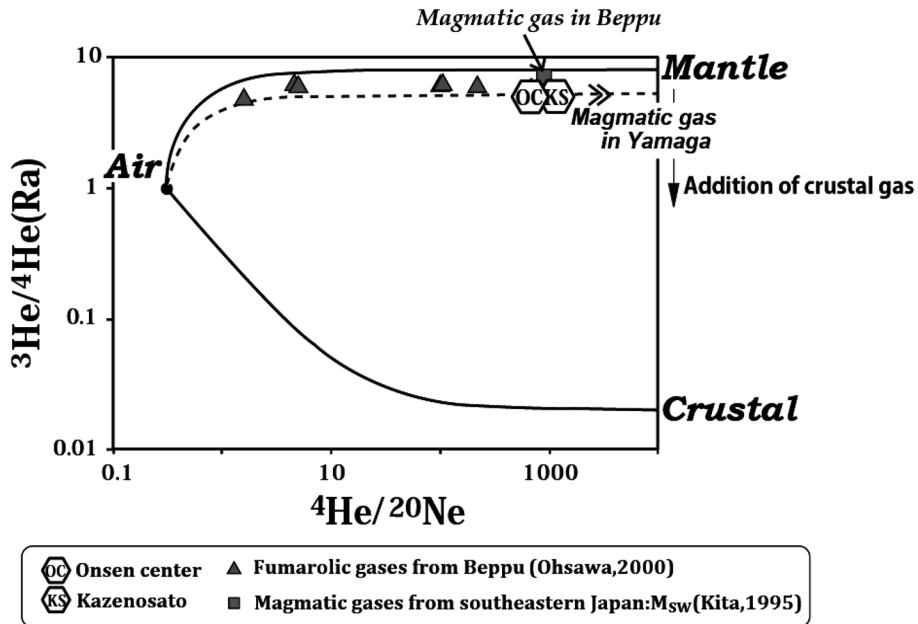


Fig. 8 $^3\text{He}/^4\text{He}$ vs. $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ plot for associated gases of hot spring waters sampled in this study with fumarolic gases and magmatic fumarolic gases in Beppu (Ohsawa, 2000 ; Kita *et al.*, 1993). The upper line represents a mixing line between air and upper mantle components ; the lower one is a mixing line for air and crust components. For magmatic components ; the lower one is a mixing line for air and crust components. For magmatic components in Yamaga, see text.

え、それは地殻起源の ^4He の付加によるものであるとしてよい。

ここまで見てきた温泉水および温泉付随ガスの地球化学的諸情報は、一致して、山香町の温泉の形成にマグマからの流体が関与したことを前向きに支持しているが、山香町には第四紀の火山は存在せず、広範囲にわたって第三紀の火山岩類の分布が見られるのみである (Fig. 1). このことから、山香の深部温泉起源流体は古い時代のマグマに由来するとするのが順当であり、そうであればマグマ性流体が長い間地中に滞留することで放射壊変起源の ^4He が相当分に付加されても別段不思議ではない。次項では、深部温泉起源流体が長時間滞留していたことを示すと考えられる別の証拠を提示する。

5.3 炭化水素ガスの化学・同位体データ

山香温泉の温泉付随ガス中には無視できない量の CH_4 が存在することは前に述べた (Table 2). CH_4 の起源を推定するために用いられる炭化水素の化学・同位体データを有機地球化学分野で汎用される Bernard 図に表す (Fig. 9). 早稲田・岩野 (2007) によると地層を長距離・長時間ガスが移動した場合、通常、炭素同位体組成は一定のまま、エタン以上の炭化水素が選択的に地層に吸着され、 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 比が上昇するとされている。本調査地点がプロットされる位置をみると付随ガス中の CH_4 は有機物の熱分解によって生成したもので、生成場からやや浅所へ上昇してきたことが示される。

通常、高温のマグマと共存する熱水流体では CH_4 はほとんど生成せず (Giggenbach, 1997), 山香の温泉付随ガスは別府の噴気ガスに比べて CH_4/CO_2 比は 1~2 桁高く、熱分解起源メタンは温泉

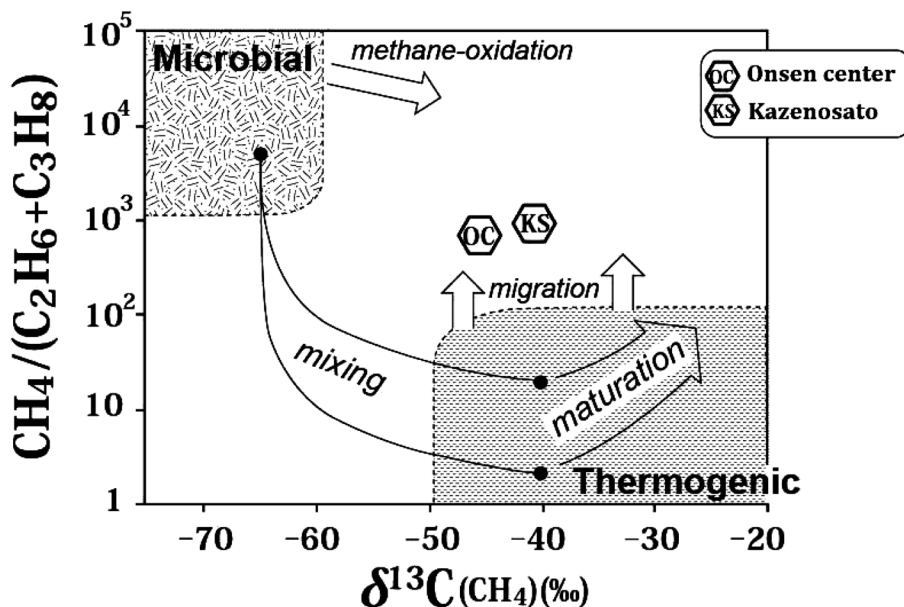


Fig. 9 Relation between $\delta^{13}\text{C}$ of CH_4 and $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8)$ ratio of associated gases of hot spring waters sampled in this study expressed on the Bernard plot, which is often used for discrimination of origin of CH_4 and interpretation of physical and chemical processes on hydrocarbon gases.

起源流体となったマグマ性流体が貯留層中で低温化した際に付加されたものと考えるのが妥当である。また、Allis and Yusa (1989) や大沢 (2000) によると、別府温泉の本源熱水の温度は 250—300℃ であるとされ、また、網田・大沢 (2003) で実測されている九重硫黄山の噴気ガスの最高温度は 308℃ であることなどから、現在活動中の火山の地下の熱水系の温度は 300℃ 近くに達するのが普通であると思われる。そのような新しい火山の活動の影響を受けている熱水と比べると、山香町の温泉を形成する深部起源流体が完全平衡を経験した場合でも高々 210℃ 程度と低かったのは、永い貯留による低温化のためであると見ることもでき都合が良い。

5.4 炭酸成分の $\delta^{13}\text{C}$ と $\Sigma\text{C}(\text{CO}_2)/^3\text{He}$ の関係

ここでは、温泉の主要成分である炭酸成分（溶存全炭酸+付随 CO_2 ）の由来について考察する。炭酸成分の起源を探る場合、炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) を用いることが有効であり、マンツルの $\delta^{13}\text{C}$ 値 (-10‰ ~ -4‰)、海成炭酸塩の $\delta^{13}\text{C}$ 値 (約 0‰)、堆積性有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値 (約 -25‰) が指標となるが、地殻物質のうち堆積性有機物起源炭素と海成炭酸塩起源炭素の適当な割合での混合によりマンツルの $\delta^{13}\text{C}$ 値と区別できなくなる。そのため、それを補うための炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) 以外の情報が必要であり、その問題を解決するために提案されたものが ^3He を併用した $\delta^{13}\text{C}$ と $\Sigma\text{C}/^3\text{He}$ の関係から炭素の起源を推定する方法 (Sano and Marty, 1995) である。第 2 節で述べたように、温泉付随ガスは、湧出してくる途中で脱ガス・分離したと考えられるため、ガス相の CO_2 と水相の溶存全炭酸 (DIC) の間の同位体分別を補正する必要がある。そこで、下式を用いて気液分離以前の $\delta^{13}\text{C}$ 値を求めた。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{cor}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \times X_{\text{CO}_2} + \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} \times X_{\text{DIC}} \quad [1]$$

$$X_{\text{CO}_2} + X_{\text{DIC}} = 1 \quad [2]$$

ここで $\delta^{13}\text{C}_{\text{cor}}$ は補正後の $\delta^{13}\text{C}$ 値, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ はそれぞれガス相の CO_2 および水相の炭酸成分 (DIC) の $\delta^{13}\text{C}$ 値, X_{CO_2} , X_{DIC} はそれぞれガス相の CO_2 および水相の炭酸成分 (DIC) のモル分率を示す. このモル分率はガス/水比とガス相および水相の CO_2 濃度, 水相の DIC 濃度から求められる. 今回は, 温泉井および輸送管の構造の制約からガス/水比の測定が困難であったため, 長湯温泉の実測値 (岩倉ら, 2000) を参照し, 最小値 0.57, 最大値 3.74, 中間値 2.23 を想定して計算に用いた. 計算結果を Table 3 に, そして, それら補正値をプロットした $\delta^{13}\text{C}\text{-}\Sigma\text{C}/^3\text{He}$ 図を Fig. 10 に示した (Fig. 10 のプロット A はガス/水比を最小値 0.57 で計算, プロット B はガス/水比を中間値 2.23 で計算, プロット C はガス/水比を最大値 3.74 で計算した場合の結果を示している.) この図には, 別府の噴気ガスのデータ (大沢, 2000) も同時に表してあるが, プレートの沈み込み運動によりマントル内に持ち込まれた海成炭酸塩 (CaCO_3) が分解して CO_2 となり, 火山・地熱活動を通して再び地表に噴出するとされている別府地域の噴気ガスに近い範囲にプロットされることが示された.

Sano and Marty (1995) の解法は質量および同位体の保存則を前提とした混合関係の解析であるので, 起源炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値を与えられれば, 下式によって起源炭素の混合率の推算を行うことができる.

$$\delta^{13}\text{C}_s = \delta^{13}\text{C}_M \cdot M + \delta^{13}\text{C}_C \cdot C + \delta^{13}\text{C}_O \cdot O \quad [1]$$

$$1/(\text{CO}_2/^3\text{He})_s = 1/(\text{CO}_2/^3\text{He})_M \cdot M + 1/(\text{CO}_2/^3\text{He})_C \cdot C + 1/(\text{CO}_2/^3\text{He})_O \cdot O \quad [2]$$

$$M + C + O = 1 \quad [3]$$

ここに, S, M, C, O はそれぞれ試料, マントル, 沈み込み海成炭酸塩, 堆積性有機物を表わし, 大文字はそれらの混合率を, 添字をもってそれぞれの $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\text{CO}_2/^3\text{He}$ 比を表わす. それぞれのパラメータに, Sano and Marty (1995), Nishio *et al.* (1998), Deines (2002) に表してあるマントル起源炭素, 海成炭酸塩, 堆積性有機物の値の平均値を代入して, 起源炭素の混合率 M, C, O を計算した. その結果を Table 3 に示す. ガス/水比が極端に低い 0.57 という最小値の場合を除き, 温泉センター, 風の郷いずれもマントル $\text{CO}_2 = 10\%$, 堆積性有機物 = 20%, 沈み込み海成炭酸塩 = 70%

Table 3 Summary of corrected $\delta^{13}\text{C}$ and $\text{C}/^3\text{He}$ values of hot spring waters before gas separation and estimated contribution ratios of their source carbon.

		gas-water ratio		
		0.57	2.23	3.74
Onsen center	$\delta^{13}\text{C}_{\text{cor}}^{*1}$	-4.4	-5.76	-6.17
	$\text{CO}_{2,\text{cor}}^{*2}/^3\text{He}$	1.1×10^9	4.4×10^9	7.4×10^9
	Mantle	63	16	10
	Organic	5	18	21
	Carbonate	32	65	69
Kazenosato	$\delta^{13}\text{C}_{\text{cor}}^{*1}$	-4.05	-5.31	-5.69
	$\text{CO}_{2,\text{cor}}^{*2}/^3\text{He}$	1.7×10^9	6.6×10^9	1.1×10^{10}
	Mantle	42	11	6
	Organic	7	18	20
	Carbonate	50	71	74

※ 1 : corrected $\delta^{13}\text{C}$

※ 2 : corrected CO_2

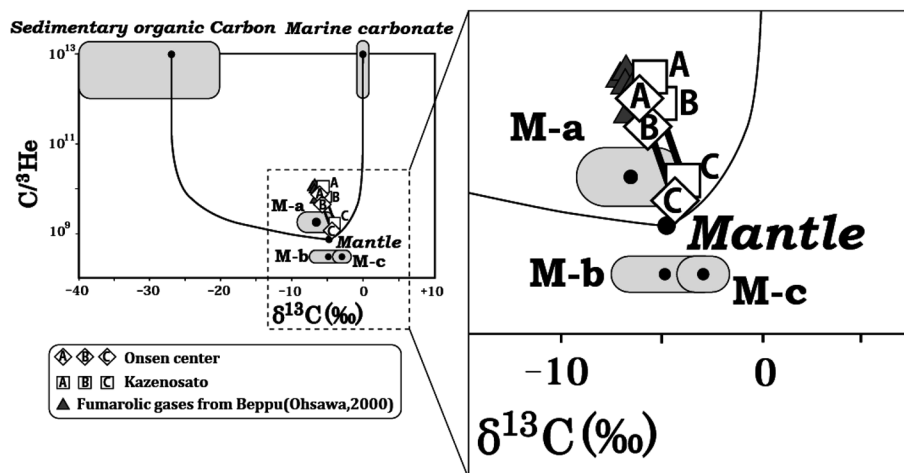


Fig. 10 Correlation between $\Sigma C/{}^3\text{He}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of Yamaga hot spring waters before separating gas phase. Data points A, B and C for respective hot spring waters vary in gas/water ratios. For the assumed gas/water ratio, see text and Table 3. Data of fumarolic gases in Beppu are cited from Ohsawa, (2000). Model end members for mantle (M-a, Sano and Marty, 1995 ; M-b, Denis, 2002 ; M-c, Nishio *et al.*, 1998), marine carbonate (Sano and Marty, 1995) and sedimentary organic carbon [mean value of Sano and Marty (1995), Denis(2002) and Nishio *et al.* (1998)] are shown in this figure. The tie lines of the model end members are mixing lines.

と沈み込み帯の火山から放出される噴気ガスと同様に沈み込み海成炭酸塩起源の炭素の寄与が相対的に大きいことが数値的にも示された。

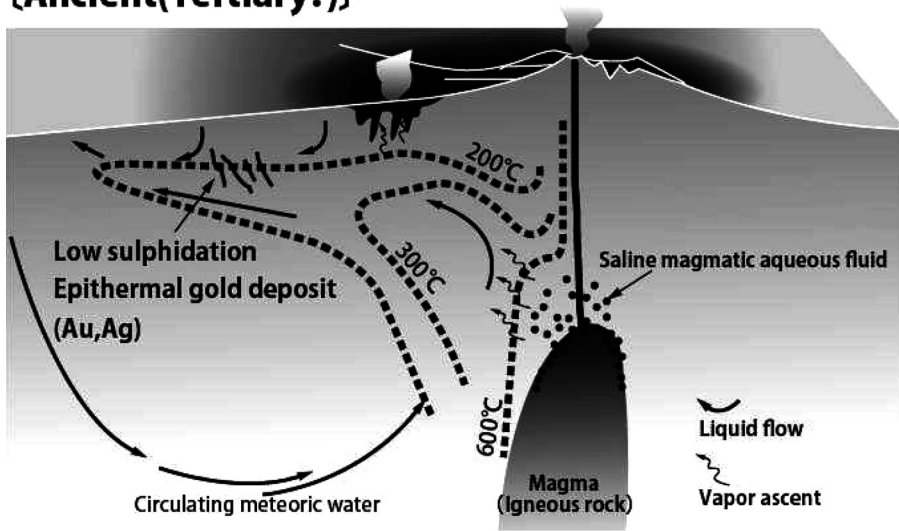
鎌田 (2002) によると、九州地方を含む西南日本では約 12 Ma にフィリピン海プレートの沈み込みが始まり、現在まで継続していたとされている。山香町も位置する豊肥火山地域では島弧性の火成活動が開始した約 6 Ma から現在に至るまで活動が連続し (現在は九重や別府でみられる)、これらの火山岩が海洋プレートの沈み込みを伴う島弧に典型的な化学組成を示すことがわかっている。この地質学的な情報を加味すると、山香温泉の炭酸成分 (溶存全炭酸 + 付随 CO_2) は約 6 Ma 以降のフィリピン海プレートの沈み込みによってマントル内に持ち込まれた海成炭酸塩が分解され、マグマ活動の産物として地表付近にもたらされたということになる。

6. おわりに

大分県杵築市山香町にガスを伴って湧出する高塩分の温泉を対象とし、本格的に温泉水および温泉付随ガス試料のを多項目の化学・同位体分析を行い、それらのデータの地球化学的解析結果に基づいて温泉の生成機構について考察した。その結果、以下のことがらが示された。

- ・山香町の温泉は Na と Cl に富む高塩分水と低塩分 HCO_3^- 型の浅層地下水の混合によって形成されている。
- ・高塩分水の温泉起源流体は、地下深部に潜在したマグマから放出される火山性流体であると考えられる。
- ・その火山性流体は古い時代のマグマに由来するものである可能性が高く、地下の貯留層に長い時間留まることで相当に低温化したようである。

[Ancient(Tertiary?)]



[Present]

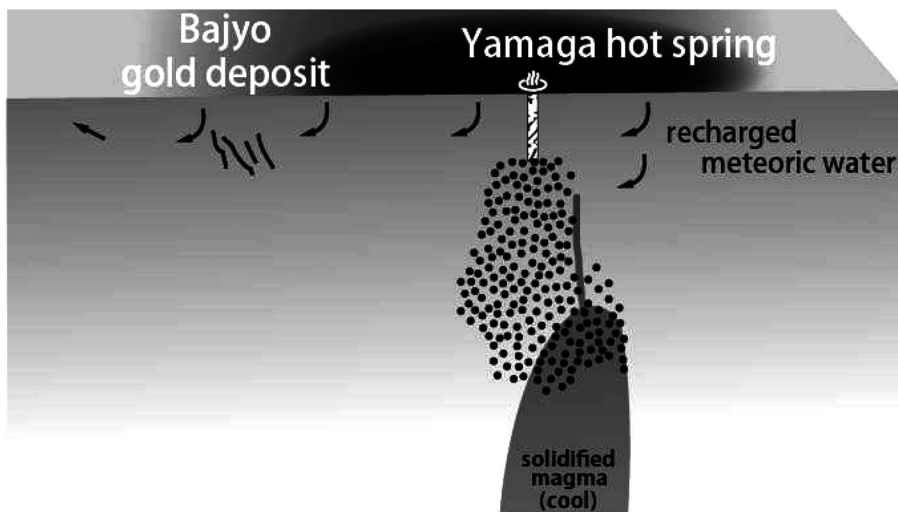


Fig. 11 An illustration showing source fluid and formation process of Yamaga hot spring. The deep source fluid of Yamaga hot spring waters at present would be a cooling remnants of saline magmatic aqueous fluid. Hot spring waters are formed by mixing of the remnants with ordinal shallow ground water of meteoric origin. The magmatic fluid is probably to be released from magma being active in the Tertiary. There is a possibility that Bajo gold deposit, which is classified into low sulphidation epithermal gold deposit, was formed from the magmatic hydrothermal system at the same time.

本研究では以上のことを明らかにすることができたが、山香温泉のような中性の塩化物泉（Na-Cl型水質）は、Oki and Hirano（1974）によって提案されている箱根火山の成因モデルにもあるように、最も高温の火山中央の深部においてマグマから放出される NaCl に富む高圧蒸気が起源となっ

て生成されているとされており、一方、酸性高温噴気ガスは HCl, SO₂ といったマグマ揮発性成分が地下の比較的浅所でマグマから脱ガスしたもので、それが地下水に流入することで酸性の塩化物泉 (H-Cl-SO₄ 型水質) を生成するとされている。5.1 項の δD と Cl⁻ の関係 (Fig. 7) は、マグマ性流体のマグマからの脱ガス深度は流体の液性のみならず、塩分濃度にも違いを生ぜしめることを示唆している。マグマ性流体の脱ガス深度と塩分濃度を知る資料はほとんどないが、深度が増すと塩分濃度 (Cl 濃度) は増大すると想像される。

また、冒頭にも示したように、本研究地域には形成年代が約 500 万年前の浅熱水性金鉱床 (星住・森下, 1993; Watanabe, 2005) が存在し、温泉との関連性に興味もたれる。浅熱水性鉱床の最高形成温度は 200°C 程度であり (森下, 1994), それが本研究で示された温泉起源流体の推定温度 210°C に近いことは両者に何らかの関連性があることを暗示しているように思える。しかし一方で、浅熱水性鉱床を形成する熱水は一般に天水性であるとされ (森下, 1994, 2004), 山香町の温泉水にはマグマ性流体の混入が明瞭にみられるという違いがある。これらのことを都合よくとらえれば、高塩分のマグマ性熱水流体貯留域の周辺部に生じた天水循環熱水系が金鉱床を生んだということが考えられる (Fig. 11)。この点を想像から脱却させるためには、その有効な手段として高塩分温泉水の年代測定があげられる。温泉水の生成年代を探る手段として、ヨウ素 129 (¹²⁹I) 法や放射性炭素同位体 (¹⁴C) を用いた深層地下水の年代推定法、⁴He 蓄積法による地下水の年代測定法の応用が考えられるが、それぞれの方法の年代適用範囲や試料採取法などをよく検討し、山香町の温泉水の年代測定を行うことを今後の重要な研究課題として提案したい。

謝 辞

現地調査と試料採取は、泉源の所有者や管理者の方々のご理解のもとに円滑に行うことができた。また、水素・酸素・炭素の安定同位体分析についてはニュージーランド地質核科学研究所の安定同位体研究室 (The Stable Isotope Laboratory, GNS Science Limited) からの、付随ガスの炭化水素の化学・同位体分析では石油資源開発(株)技術研究所の、付随ガスの希ガス同位体測定に際しては九電産業株式会社環境部からそれぞれ協力・支援をいただいた。ここに感謝の意を表します。この研究の費用の一部は、独立行政法人日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究 (A), 研究課題番号: 22244067 (研究代表者: 平島崇男) を用いた。関係各位に感謝申し上げます。

引用文献

- 阿部喜久男, 茂野博 (1986): 日本のいくつかの地熱地域における熱水・温泉水の Li, Cs 含有量とその地球化学的意味. 地質調査所月報, 37, 12, 625-646.
- 相川嘉正 (1991): 千葉県の温泉の化学—温泉およびガス田付随水の化学成分—. 温泉科学, 42, 2, 22-34.
- Allis, R.G. and Yusa, Y. (1989): Fluid flow processes in the Beppu geothermal system, Japan. Geothermics, 18, 743-759.
- 網田和宏, 大沢信二 (2001): 噴気ガス採取用改良注射器法. 九大地熱・火山研究報告, 10, 158-167.
- 網田和宏, 大沢信二 (2003): 九重硫黄山噴気地域から放出されるマグマ性ガスへの空気及び地下水の水の混合過程. 日本地熱学会誌, 25, 4, 245-265.
- 網田和宏, 大沢信二, 杜 建国, 山田 誠 (2005): 大分平野の深部に賦存される有馬型熱水の起源. 温泉科学, 55, 2, 64-77.
- Deines, P. (2002): The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. Earth-Science Reviews,

58, 247-278.

- Giggenbach, W.F. (1988) : Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **52**, 2749-2765.
- Giggenbach, W.F. (1992) : Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic system along convergent plate boundaries and their origin. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **113**, 495-510.
- Giggenbach, W.F. (1997) : Relative importance of thermodynamic and kinetic processes in governing the chemical and isotopic composition of carbon gases in high-heat flow sedimentary basin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 17, 3763-3785.
- Giggenbach, W.F. and Goguel, R.L. (1989) : Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges. Fourth Edition. Report CD2401, Chemistry Division, DSIR, 81, New Zealand.
- Goff, F. and Janik, C.J. (2002) : Gas geochemistry of the Valles caldera region, New Mexico and comparisons with gases at Yellowstone, Long Valley and other geothermal systems. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **116**, 299-323.
- Goff F. and McMurty, G.M. (2000) : Tritium and stable isotopes of magmatic waters. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **97**, 347-396.
- 星住英夫, 森下祐一 (1993) : 豊岡地域の地質. 地域地質研究報告 (5万分の1地質図幅), 地質調査所, p. 75.
- 岩倉一敏, 大沢信二, 高松信樹, 大上和敏, 野津憲治, 由佐悠紀, 今橋正征 (2000) : 長湯温泉 (大分県) から放出される二酸化炭素の起源. *温泉科学*, **50**, 86-93.
- 鎌田浩毅 (2002) : フィリピン海プレート北縁部に見られる広域テクトニクスの転換. 京都大学防災研究所 研究集会 13K-7 報告書, 10-22.
- 北 逸郎 (1995) : 別府一島原地溝下のプレートの沈み込み状態の怪—そのマグマ性 N_2/Ar と $^3He/^4He$ 比の意味—. *地質ニュース*, **488**, 19-23.
- Kita, I., Nitta, K., Nagao, K., Taguchi, S. and Koga, A. (1993) : Difference in N_2/Ar ratio of magmatic gases from northeast and southwest Japan : New evidence for different states of plate subduction. *Geology*. **21**, 391-394.
- Mizutani, Y., Hayashi, S., Sugiura, T. (1986) : Chemical and isotopic compositions of fumarolic gases from Kuju-Iwoyama, Kyushu, Japan. *Geochem. J.*, **20**, 273-285.
- 森下祐一 (1994) : マグマによる熱水性鉱床の生成—鉱脈型, スカルン型及び斑岩型鉱床から得られた2, 3の知見—. *地質学論集*, **43**, 98-108.
- 森下祐一 (2004) : 北薩・串木野地域における一つの金鉱床成因研究物語. *地質ニュース*, **599**, 59-68.
- Muramatsu, Y., Fehn, U., Yoshida, S. (2001) : Recycling of iodine in fore-arc areas : Evidence from the iodine brines in Chiba, Japan : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **192**, 583-593.
- 村松容一, 近藤史也, 千葉 仁, 早稻田周, 長島秀行 (2010) : 関東山地北縁における非火山性温泉の水質および安定同位体比とその地質学的解釈. *温泉科学*, **60**, 4-21.
- NEDO (1989) : 平成元年全国地熱資源総合調査 (第3次) 広域熱水流動系調査 鶴見岳地域 流体地化学調査, 92-93.
- 西尾嘉朗 (2010) : リチウム同位体が拓く地殻流体科学. *地質ニュース*, **670**, 13-21.
- Nishio, T., Sasaki, S., Gamo, T., Hiyagon, H., Sano, Y. (1998) : Carbon and helium isotope systematics of North Fiji Basin basalt glasses : carbon geochemical cycle in the subduction zone. *Earth*

- Planet. Sci. Lett., **154**, 127-138.
- Ohba, T., Hirabayashi, J., Nogami, K., Kusakabe, M., Yoshida, M. (2008) : Magma degassing process during the eruption of Mt. Unzen, Japan in 1991 to 1995 : Modeling with the chemical composition of volcanic gas. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **175**, 120-132.
- 大沢信二 (2000) : 噴気ガスの化学・同位体組成からみた別府温泉の地熱流体の起源及び性状. 大分県温泉調査研究会報告, **51**, 19-28.
- 大沢信二 (2003) : 塚野鉱泉の水質形成機構. 大分県温泉調査研究会報告, **59**, 295-319.
- 大沢信二 (2005) : 大分県南部地域の温泉の同位体地球化学調査—臼杵市の六ヶ迫鉱泉—. 大分県温泉調査研究会報告, **56**, 5-9.
- Ohsawa, S., Yusa, Y., Oue, K., Amita, K. (2000) : Entrainment of atmospheric air into the volcanic system during the 1995 phreatic eruption of Kuju Volcano, Japan. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **96**, 33-43.
- 大沢信二, 網田和宏, 山田 誠, 三島壮智, 風早康平 (2010) : 宮崎平野の大深度温泉井から流出する温泉水の地化学特性と成因—温泉起源流体としての続成脱水流体—. *温泉科学*, **59**, 4, 295-319.
- Okii, Y. and Hirano, T. (1974) : Hydrothermal System and Seismic Activity of Hakone Volcano. The Utilization of Volcanic Energy, 13-40, Proc. Us-Japan Seminar.
- 産業技術総合研究所地質調査総合センター (2011) : 20 万分の 1 日本シームレス地質図データベース. 産業技術総合研究所研究情報公開データベース DB084, 産業技術総合研究所地質調査総合センター, 産総研著作物管理番号 : H17PRO-316.
- Sano, Y. and Marty, B. (1995) : Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. *Chem. Geol.*, **119**, 265-274.
- Shimizu, A., Sumino, H., Nagao, K., Notsu, K., and Mitropoulos, P. (2005) : Variation in noble gas isotopic composition of gas samples from the Aegean arc, Greece. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **140**, 321-339.
- 早稲田周, 岩野裕継 (2007) : ガス炭素同位体組成による貯留層評価. *石技誌*, **72**, 585-593.
- Watanabe, Y. (2005) : Late Cenozoic evolution of epithermal gold metallogenic provinces in Kyushu, Japan. *Mineralium Deposit*, **40**, 307-32.
- 山下幸三郎 (1982) : 山香町内の鉱泉・湧水の水質. 「山香町誌 第二編 地誌, 第四章」, p. 163-p. 171, 山香町誌刊行会, 大分.