

---

 総 説
 

---

# 温泉水中の溶存物質の起源について

前京都大学理学部地球物理学研究施設

山下 幸三郎

## On the Origins of Dissolved Materials in Thermal Water

Kozaburo YAMASHITA

Formerly Geophysical Research Station, Kyoto University

### 1 ま え が き

温泉の生成に関する科学的研究は19世紀から地質学者や地球物理学者によって論議されてきた。その課題は主として水及び熱の起源が主題で最も本質的な問題であるが、温泉水中や噴気中に含まれる化学物質は上述の起源に附随してくるもので論議の有力な検証として論議された。Suessはカールスバードの温泉について溶存物質が多量であり壁岩からの供給は不可能で、且つ降雨影響のないことから天水によって供給されたのではなく、マグマ起源の水で、大部分の温泉はこの水によって供給されているとした。しかし地下浅所から湧出する温泉は殆んどが降雨の影響を受けることから、天水も亦温泉に寄与していることが認められたが、溶存物質の大部分はマグマ起源の水によってもたらされたと推論している。

この説はその後多くの研究者に支持されてきたが、マグマ起源の水は如何なる化学的特性を持っているかが探究され、マグマ起源とみられる火山岩中に封入された水を分析した結果、天水と異なる特長的な性質は示さなかった。

岩崎<sup>(1)</sup>は高温な火山ガスの分析から塩化水素は炭酸ガス、亜硫酸ガス、硫化水素と共に高温な火山ガス中に多量（1.5%程度）に含まれ、又一方壁岩からの塩素の溶出は極めて少ないことから、温泉水中のCl<sup>-</sup>源は大部分がマグマからの発散物に由来していると結論した<sup>(2)</sup>。したがって温泉の生成について主要な役割をするのはマグマからの発散物質（水を含む）であるとの考えである。

Craig<sup>(3)</sup>らは温泉水や噴気中の水の水素及び酸素の同位体比との間には図1の如き関係のあることを示した。このような関係はマグマ起源の水でないことを示唆している。雨水が地下の高温地層に滲入すれば岩石中の酸素と同位体交換が行なわれ<sup>18</sup>Oは増加する。一方岩石中には水素は極めて少ないから同位体交換は起らない。したがって各温泉地の地表水のままである。もしマグマ起源の水<sup>(4)</sup> ( $\delta D = -50 \sim -85\%$ ), ( $\delta^{18}O = +5.5 \sim +10\%$ )の混合があれば各地の温泉水はその地の地表水とマグマ水の値を結ぶ線上に配列するはずであるが、図1ではこのような傾向を示す温泉水系はない。したがってマグマ起源の水の存在が示された。この結果から温泉の熱源はマグマからの熱伝導によって得られることになる。近時この考えのもとに温泉熱の授受についての物理的研究が注目されている。

White<sup>(5)</sup>は上記同位体の測定から当然見落された量の上限は5%であるが実際は恐らく1%程

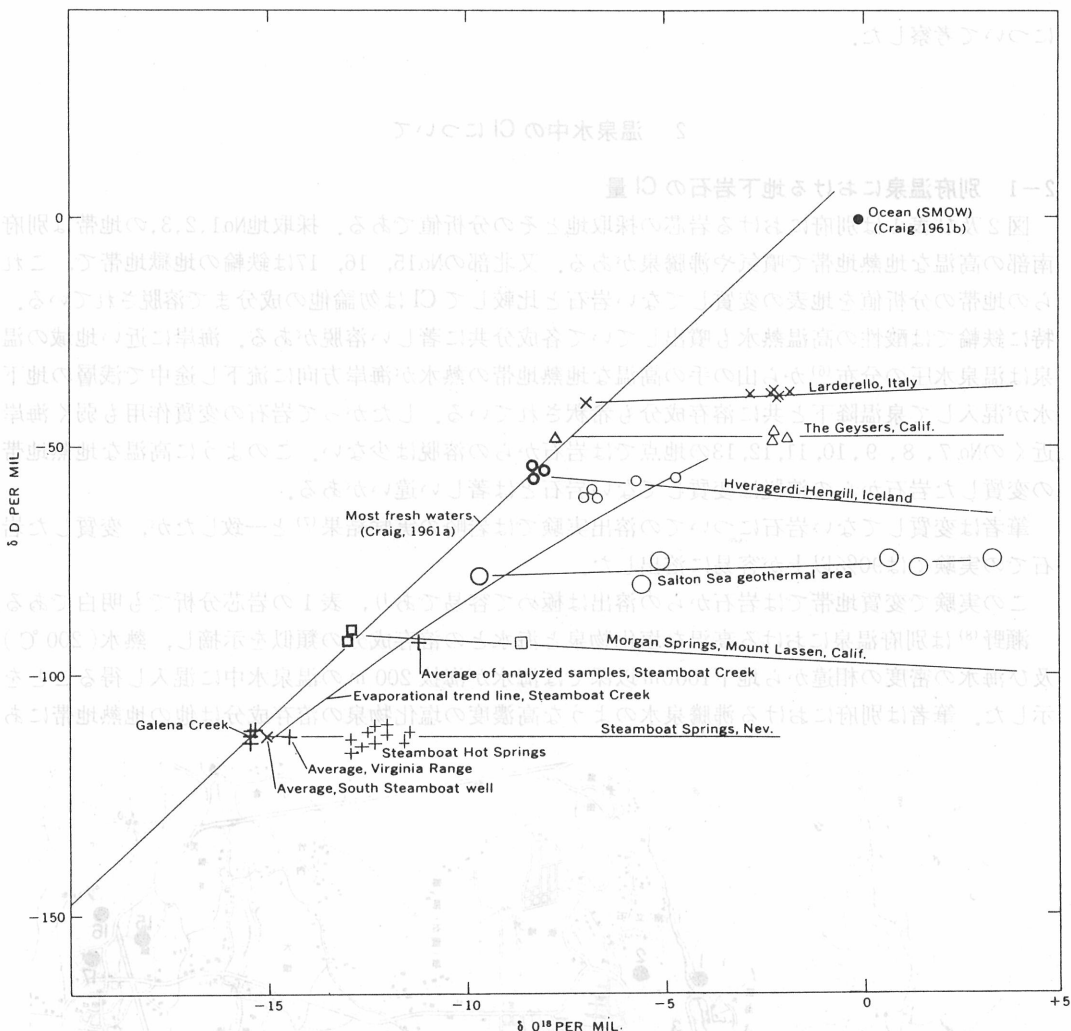


図1 アルカリ性、中性の温泉水及び噴気凝縮水の酸素、水素の同位体組成 (Craig and others)

度であり、したがってマグマ起源の水が全くないと云うことが証明されたわけではない。

温泉水系において10万年もの活動期間中に大量に流し出される CO<sub>2</sub>, B, Li, Cs, As, Sb の起源はマグマ起源の水や蒸気中に高濃度に濃縮され運び出され、同位体の測定結果が承認出来る多量の天水によって希釈されていると推論している。

マグマ起源の水が White の云う 5~1% 程度であるならば岩崎らの測定による塩化水素の量が温泉水中に溶存するとすれば Cl<sup>-</sup>量は 750~150mg/l の程度となり、したがって多量の海水が混入するか高度の濃縮過程がない限り現在開発されている地熱発電井やその他の高温で且つ多量の Cl<sup>-</sup>を含む温泉の説明は出来ない。以上の結果から岩石からの溶出も重要な供給源として考慮しなければならない。

筆者は別府温泉における温泉開発による各所のボーリングで得られた岩芯や、九電の大岳、八丁原地区における地熱発電井のボーリングで得られた岩芯について、Cl や White のマグマ起源と推論した Li, Cs, As, Sb を分析し、岩石中のこれらの成分が温泉に如何なる程度寄与しているか

について考察した。

## 2 温泉水中の Cl について

### 2-1 別府温泉における地下岩石の Cl 量

図2及び表1は別府における岩芯の採取地とその分析値である。採取地No.1,2,3,の地帯は別府南部の高温な地熱地帯で噴気や沸騰泉がある。又北部のNo.15, 16, 17は鉄輪の地獄地帯で、これらの地帯の分析値を地表の変質してない岩石と比較してClは勿論他の成分まで溶脱されている。特に鉄輪では酸性の高温熱水も噴出していて各成分共に著しい溶脱がある。海岸に近い地域の温泉は温泉水圧の分布<sup>(6)</sup>から山の手の高温な地熱地帯の熱水が海岸方向に流下し途中で浅層の地下水が混入して泉温降下と共に溶存成分も希釈されている。したがって岩石の変質作用も弱く海岸近く No.7, 8, 9, 10, 11, 12, 13の地点では岩石からの溶脱は少ない。このように高温な地熱地帯の変質した岩石からの溶脱は変質してない岩石とは著しい違いがある。

筆者は変質してない岩石についての溶出実験では岩崎の実験結果<sup>(7)</sup>と一致したが、変質した岩石での実験では90%以上が容易に溶出した。

この実験で変質地帯では岩石からの溶出は極めて容易であり、表1の岩芯分析でも明白である。

瀬野<sup>(8)</sup>は別府温泉における高温な塩化物泉と海水との溶存成分の類似を示摘し、熱水(200℃)及び海水の密度の相違から地下1000m以深では海水が海拔200mの温泉水中に混入し得ることを示した。筆者は別府における沸騰泉水のような高濃度の塩化物泉の溶存成分は他の地熱地帯にあ

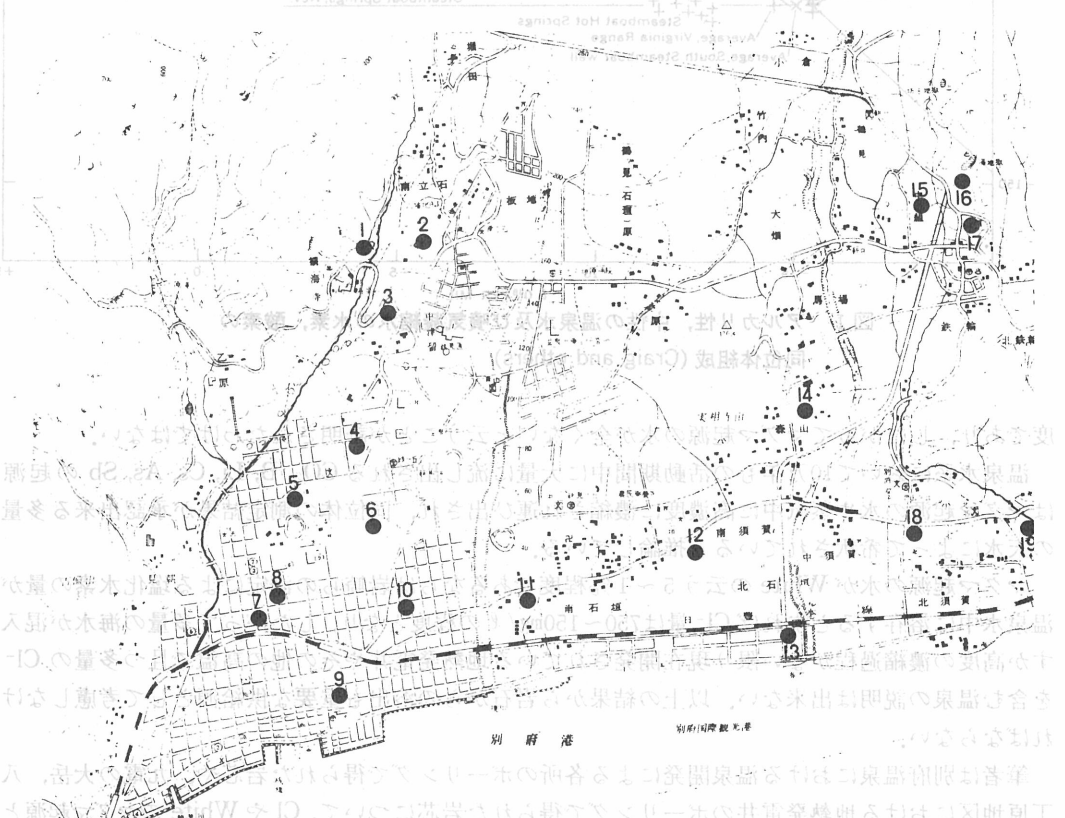


図2 別府温泉における岩芯の採取地

表1 別府における岩芯の化学組成

| 所在地番号 | 温度              | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO   | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | Total Fe | SiO <sub>2</sub> | Cl                |
|-------|-----------------|-------------------|------------------|-------|-------|--------------------------------|-------|----------|------------------|-------------------|
| 1     | 50 <sup>m</sup> | 1.72%             | 0.66%            | 7.60% | 4.68% | 16.8%                          | 0.26% | 4.35%    | 50.0%            | 84 <sup>ppm</sup> |
| "     | 150             | 2.16              | 1.36             | 7.89  | 3.14  | 17.8                           | 0.21  | 3.94     | 50.1             | 92                |
| "     | 200             | 2.38              | 3.98             | 5.85  | 4.91  | 17.9                           | 0.23  | 3.89     | 53.0             | 120               |
| 2     | 120             | 0.04              | 1.12             | 16.51 | 0.43  | 1.81                           | 0.22  | 0.74     | 61.0             | 44                |
| 3     | 44              | 0.39              | 0.96             | 4.45  | 4.31  | 14.2                           | 0.21  | 4.34     | 50.5             | 112               |
| "     | 120             | 2.13              | 2.93             | 8.51  | 4.73  | 16.9                           | 0.27  | 4.43     | 57.9             | 88                |
| 4     | 45              | 3.72              | 1.71             | 7.58  | 2.82  | 18.2                           | 0.17  | 3.40     | 62.1             | 152               |
| "     | 115             | 3.14              | 0.72             | 7.74  | 3.47  | 18.2                           | 0.23  | 3.69     | 57.7             | 120               |
| 5     | 9               | 3.54              | 1.74             | 8.79  | 3.37  | 19.3                           | 0.22  | 3.58     | 60.2             | 384               |
| "     | 98              | 3.53              | 0.71             | 9.46  | 3.48  | 20.8                           | 0.30  | 4.15     | 56.1             | 128               |
| 6     | 55              | 3.71              | 1.60             | 7.32  | 2.17  | 16.8                           | 0.17  | 3.55     | 63.6             | 128               |
| "     | 140             | 2.74              | 0.29             | 7.27  | 3.37  | 18.6                           | 0.27  | 3.37     | 54.9             | 140               |
| "     | 220             | 3.03              | 0.69             | 9.58  | 4.01  | 17.5                           | 0.19  | 5.21     | 55.6             | 68                |
| 7     | 130             | 3.28              | 0.72             | 9.39  | 3.38  | 21.7                           | 0.18  | 4.23     | 53.4             | 220               |
| 8     | 40              | 2.92              | 0.96             | 8.44  | 3.08  | 25.5                           | 0.14  | 3.65     | 45.7             | 336               |
| "     | 90              | 3.35              | 0.77             | 8.42  | 3.38  | 20.8                           | 0.27  | 4.47     | 58.3             | 120               |
| 9     | 60              | 3.49              | 1.42             | 4.98  | 2.95  | 15.9                           | 0.17  | 3.83     | 63.8             | 76                |
| "     | 140             | 3.76              | 0.84             | 7.82  | 3.20  | 20.0                           | 0.18  | 3.79     | 60.9             | 328               |
| 10    | 180             | 2.01              | 0.60             | 4.34  | 3.86  | 14.3                           | 0.11  | 4.43     | 52.9             | 132               |
| 11    | 130             | 4.00              | 2.11             | 7.92  | 3.68  | 20.2                           | 0.23  | 4.08     | 55.1             | 396               |
| "     | 285             | 2.27              | 0.70             | 4.90  | 2.79  | 20.2                           | 0.15  | 3.56     | 49.0             | 332               |
| 12    | 140             | 3.24              | 1.18             | 6.11  | 1.41  | 20.2                           | 0.10  | 3.65     | 59.3             | 60                |
| 13    | 200             | 3.85              | 1.47             | 7.78  | 2.69  | 19.5                           | 0.17  | 3.21     | 61.9             | 292               |
| "     | 300             | 3.29              | 1.31             | 6.39  | 2.57  | 18.5                           | 0.13  | 3.51     | 59.5             | 196               |
| 14    | 250             | 3.04              | 0.96             | 7.39  | 2.34  | 18.6                           | 0.34  | 3.43     | 59.4             | 156               |
| "     | 274             | 3.20              | 1.49             | 6.84  | 3.48  | 17.9                           | 0.19  | 3.43     | 59.4             | 276               |
| 15    | 30              | 2.53              | 1.70             | 3.50  | 1.64  | 15.3                           | 0.12  | 3.07     | 61.7             | 112               |
| "     | 56              | 1.55              | 1.76             | 1.50  | 2.09  | 16.9                           | 0.32  | 8.63     | 56.5             | 176               |
| "     | 100             | 1.08              | 1.83             | 2.56  | 2.16  | 12.9                           | 0.15  | 4.18     | 54.4             | 72                |
| "     | 167             | 0.89              | 1.48             | 3.57  | 0.93  | 11.7                           | 0.36  | 4.33     | 58.0             | 72                |
| 16    | 54              | 0.17              | 1.88             | 0.15  | 0     | 7.22                           | 0.22  | 1.01     | 75.8             | 56                |
| 17    | 280             | 0.04              | 1.24             | 0.66  | 0     | 7.40                           | 0.18  | 1.01     | 84.8             | 96                |
| 18    | 80              | 3.72              | 1.80             | 7.65  | 2.42  | 19.5                           | 0.17  | 3.41     | 62.4             | 36                |
| "     | 100             | 3.82              | 1.84             | 6.97  | 2.45  | 20.2                           | 0.18  | 3.05     | 66.8             | 96                |
| "     | 200             | 3.28              | 1.48             | 5.93  | 1.13  | 19.7                           | 0.12  | 2.14     | 61.9             | 72                |
| 19    | 60              | 3.67              | 2.19             | 5.37  | 2.30  | 14.1                           | 0.15  | 2.58     | 67.2             | 836               |
| "     | 146             | 3.68              | 1.58             | 6.37  | 3.02  | 15.0                           | 0.22  | 2.99     | 65.0             | 440               |
| "     | 217             | 2.26              | 1.06             | 5.71  | 3.90  | 13.4                           | 0.21  | 3.82     | 59.5             | 236               |

無変質の岩石 (壁岩)

|   |        |      |      |      |      |      |      |      |      |     |
|---|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| 1 | 両輝石安山岩 | 3.39 | 0.80 | 6.03 | 4.18 | 17.0 | 0.22 | 5.06 | 58.8 | 360 |
| 2 | "      | 4.06 | 1.12 | 6.14 | 2.45 | 17.7 | 0.19 | 3.85 | 59.6 | 236 |
| 3 | 角閃石安山岩 | 3.45 | 1.57 | 6.41 | 3.10 | 15.5 | 0.19 | 3.99 | 62.3 | 312 |
| 4 | "      | 3.39 | 2.66 | 5.82 | 2.22 | 16.1 | 0.15 | 2.68 | 63.1 | 508 |
| 5 | "      | 3.67 | 2.04 | 4.91 | 2.35 | 15.6 | 0.17 | 2.68 | 63.9 | 396 |

る同様な熱水とは共通した特性を持っていることから高温な地熱地帯ではこのような熱水を生成する機構があることを示唆した。したがって岩石中のClが温泉水中のCl源として十分供給し得るか否かについて推算した。

別府における地熱地帯でClの減少した変質地帯の拡がり(温泉湧出地帯の約50%)と、その深度、壁岩から溶出したClの総量、現在の温泉によるClの流出量を求めると表2のようになる。

表2 別府温泉におけるClの収支

|            |                                   |
|------------|-----------------------------------|
| 壁岩の平均Cl量   | 408 ppm                           |
| 変質地帯の平均Cl量 | 86.6 ppm                          |
| 変質地帯の面積    | $23 \times 10^6 \text{m}^2$       |
| 変質の深度      | 1500 m                            |
| 岩石の密度      | 2.3                               |
| Clの総減少量    | $25.5 \times 10^6 \text{ton}$     |
| 別府温泉の平均Cl量 | 448 mg/l                          |
| 温泉の総流量     | $39 \times 10^3 \text{kl/day}$    |
| Clの流出量     | $6.4 \times 10^3 \text{ton/year}$ |
| Cl流出の所要年数  | 3984 year                         |

みて岩石中のClは熱水変質作用により容易に溶出されるので温泉水中のCl源として十分供給出来るかと推察される。

別府の海岸にある一部の温泉には直接海水が混入した温泉がある。その口数は少なく、且つ湧出量も少ないのでCl源としては考慮すべき量ではない。

## 2-2 大岳・八丁原地区における岩石のCl量

九州電力株式会社が九重火山地域の大岳・八丁原地区で地熱発電のために開発した発電井は何れも沸騰泉で多量のClを含む熱水が多量に噴出している。<sup>(10)</sup> 大岳発電井及び八丁原調査井のボーリングで得られた岩芯について別府と同様な分析を行なった。<sup>(11)</sup> Clの溶出は別府より更に多く、特に地熱活動の優勢な八丁原地区では殆んど0に近い値を示す地層がある。大岳における地熱発電井から噴出する熱水のCl量は1630~743 mg/lで別府における沸騰泉水と略同じ溶存量でその化学組成も類似している<sup>(12)</sup>ので、同じ生成機構によると思われる。したがって熱水中のClの起源も亦岩石からの溶出によって供給されているとして、溶出されたCl量が温泉による流出を維持出来るか否かについて検討した。変質を受けた主要な壁岩は豊肥火山岩(輝石安山岩)で原岩のCl量、変質地帯の面積及び深度、地熱発電井及び周辺温泉によるClの流出量などの概算を表3に示す。

表3 大岳・八丁原地区におけるCl量の収支

|                |                                   |
|----------------|-----------------------------------|
| 原岩のCl量         | 340 ppm                           |
| 変質した岩石のCl量     | 53 ppm                            |
| 岩石密度           | 2.5                               |
| 変質地帯の面積        | $2.4 \times 10^6 \text{m}^2$      |
| 変質地帯の深度        | 1000 m                            |
| 変質地帯からのClの総溶出量 | $4.3 \times 10^6 \text{ton/year}$ |
| 現在の温泉によるClの流出量 | $5.7 \times 10^3 \text{ton/year}$ |

表2から変質地帯のClの溶出量は現在の温泉によるClの流出量からすれば約4000年に亘って流出出来る量である。

別府温泉の開発は1900年前後から温泉湧出地帯の南部浜脇地区から始まり漸次北部へと拡がり、現在の状態になったのは1960年以降で、特にCl量が多く且つ湧出量の多い沸騰泉は1960年前後の開発である。自然湧出泉のみの時代における湧出量やCl流出は現在に比較して可成り少なかったと推測される。したがって地下の高温熱水中には尚多量のClが残存していると思われる。更に変質地帯の壁岩中に残存するClも漸次溶出して行くであろう。以上の結果から

岩石から溶出したCl量は現在の温泉による年間のCl流出量の約750倍に当る。

Clの流出の大部分は大岳発電井からの流出であり、開発以前は自然湧出泉からの流出で極めて少なく過去の調査<sup>(13)</sup>から68 ton/yearでこの程度の流出では $6.3 \times 10^4$ 倍にもなる。松本<sup>(14)</sup>は<sup>14</sup>Cの測定によりこの地域の火山活動は過去3万年以降の活動によるとしている。この地区の

地熱現象が火山活動の末期に活動した隣接する黒岩山の後火山作用が主要な熱源であるとすれば変質帯における Cl の減少量と比較して温泉による流出量は少なく、したがって残余の Cl は地下の熱水中に蓄積され更に自然噴気によって蒸発濃縮もされていると推察される。

その後八丁原地区における地熱開発が行なわれ、発電井からの熱水中には大岳より更に高濃度(3000~2000 mg/l)<sup>(15)</sup>の Cl<sup>-</sup>が溶存し、流出量も亦増大して $11 \times 10^3$  ton/year と見積られる。一方地下岩石の変質は2000 m 以深にまで及んでいることが確認され、又変質地帯も広がっているので変質帯からの Cl の溶出量は表3の見積量の3倍位になるであろう。したがってこれらの地区における温泉水中の Cl<sup>-</sup>の供給は別府と同様に岩石中の Cl の溶出で十分補給出来ると推察される。

松葉谷<sup>(16)</sup>によれば秋田県大沼及び大岳地区の地熱発電井は沸騰泉で、この場合蒸発による同位体効果があり  $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$  の実測値を熱水と蒸気の流量比によって補正した深部の熱水状態にある時の値を求めた結果、両地区共に  $\delta D$  はそれぞれの地区の地表水の値に一致した。したがってこれらの地区における地下の熱水は Craig の図1で示した地表水が地下に滲透し高温部で岩石との酸素同位体交換を起した結果であると説明している。又日本の火山性の温泉の多くは熱水が蒸発することによる同位体効果と岩石との酸素同位体交換とが重複していることを示摘している。前述のマグマ起源の水で Cl<sup>-</sup>が供給されているとすれば、八丁原地区の熱水は約20%のマグマ起源の水が存在することになるので当然水素及び酸素の同位体測定において確認される筈である。したがって熱水中に溶存する化学成分はすべて岩石からの溶出である。

水素、酸素以外の溶存化学元素の同位体の測定による温泉水の起源の探究がなされた。

小田<sup>(17)</sup>は塩素に注目し  $^{37}Cl$  について中性子放射化分析法によって別府、大岳の熱水、九重硫黄山の火山ガス(480°C)について測定した結果、海産性の標準資料と比較して測定誤差3%以内で有意の差は見出せなかった。又他の元素についても測定が行なわれたが明確な結論は得てない。<sup>(18)(19)</sup>

北岡<sup>(20)</sup>は別府温泉についてトリチウムの測定を行なっているが全般的な傾向として、高温で高濃度の溶存成分を持つ熱水や、高深度の温泉程トリチウムの濃度は低い。トリチウムでの探究では浅層地下水の温泉水への混入の状態を知ることは出来るが、深部の熱水は測定限界以下のがあって長期間滞留状態にあることを示した。この結果は先に述べた Cl の収支からの結論と一致する。

別府温泉の温泉現象は山の手の高所に自然噴気や自然湧出の酸性泉があり、これと隣接する下流側には噴気や沸騰泉がある。更に下流の海岸側に熱水湧出の温泉がある。この温泉構造は大岳八丁原地区の構造と類似している。

尚別府の周辺には強勢な火山活動はないなどから、温泉水の起源は天水であると推察される。

火山活動による熱源で生成された温泉は高温な火山ガス(水の臨界温度以上)の噴出する地点に限られた周辺温泉を除けば天水起源の水であると思う。今後の詳細な研究が望まれる。

### 3 温泉水中のアルカリイオンの起源について

先に述べたように高温な地熱地帯において湧出する熱水でアルカリイオンを多量に含む塩化物泉には溶存成分に共通した性質を持つている。これらの溶存成分が熱水の流動過程において壁岩からの溶出であるか否か、特にアルカリイオンについて Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> は岩石中に多く岩石からの供給は十分であることは明白であるが、含有量が少なく他の陸水の溶出状態からみて著しく多い Li<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> の起源がマグマから供給されたか、或は Craig の天水起源の結論を検証する一つの課題である。

高温な火山ガスの分析<sup>(21)</sup>には上記元素の検出はなされてない。もし存在するとすれば分析における残留物中に存在することになる。

例えば九州電力八丁原地熱発電井からの熱水には  $\text{Li}^+$  は  $12.9 \sim 5.48 \text{ mg/l}$  である。マグマ起源の水が  $5 \sim 1\%$  混入しているとすれば、火山ガス中には  $258 \sim 110 \text{ mg/kg}$  含有していなければならない。八丁原に最も近い九重硫黄山の噴気 ( $480^\circ\text{C}$ ) についての分析では水分 (98.9%) を除く成分中残留物は 1.2% でありこれがすべて  $\text{Li}$  であるとすれば  $132 \text{ mg/kg}$  となり熱水中への供給は不可能である。尚残留物中には  $\text{Cs}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$  などが含まれているはずである。又昭和新山 ( $760^\circ\text{C}$ )、トカラ硫黄島 ( $745^\circ\text{C}$ ) の火山ガスについても同様な結果である。したがって火山ガスからの検証は不可能である。

先に述べた熱水中の  $\text{Cl}^-$  が岩石中からの溶出であると考えればこれに対応するアルカリイオンも亦岩石からの溶出であると考えなければならない。大岳八丁原地区の地熱発電井からの熱水を分析すると共に、発電井 (H・6) の岩芯について  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Li}$  の分析を行い、地層中のこれらの元素の挙動について調べた<sup>(23)</sup>。

図は H 6 井の地下岩石中のアルカリ元素の変化を示す。600 m までに  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  の溶出の少ない地層が 2ヶ所にある。この層は変質作用が弱く溶脱が少なかったのではなく、変質鉱物であるミョウバン石の生成によるもので X 線回析によって確かめられている。したがってこれらの地層は酸性条件にある。600 m 以深では溶出が少なく所によっては集積している。ここではカルサイト、雲母類、沸石などの変質鉱物が生成されている。したがって中性又はアルカリ性の条件下にある。

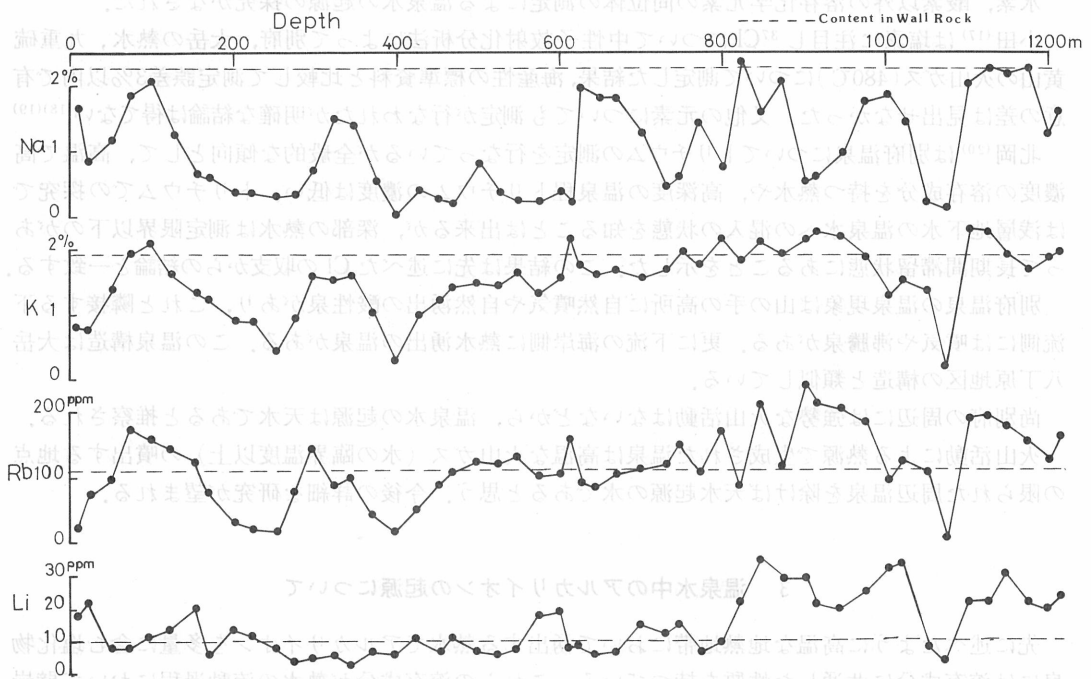


図3 八丁原地熱地帯における地下岩石中のアルカリ元素の変化

600 m まででは  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  は溶出され、その変化は一致して同一行動を取っている。  $\text{Li}$  は全般的に溶出され上記元素とは別行動を取っている。

600 m 以深でも  $\text{K}$  と  $\text{Rb}$  は同一行動を取っているが、  $\text{Na}$ ,  $\text{Li}$  はそれぞれ別行動である。溶出は少なくなり  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Li}$  は集積がある。このような岩石中の成分の溶脱や集積はこの中を流れる熱

水によって引き起されているのであるからこの結果は熱水中の成分に反映するはずである。例えば K と Rb とは正の一次関係があるが 600 m 以浅と以深とでは生成された変質鉱物に前述のように違いがあり、両者の含有割合が異なる。八丁原大岳の熱水は 600 m 以深の熱水であるので  $Rb/K = 17.8 \times 10^{-3}$  (重量比) は岩石中の  $Rb/K = 16.0 \times 10^{-3}$  と略一致する。又これを壁岩の比  $6.0 \times 10^{-3}$  と比較すれば Rb は K に比較して多量に溶存していることになる。

前述の浅層での酸性はミョウバン石の生成から硫酸酸性で、浅層での硫化水素の酸化による硫酸酸性の水が地層中に浸入し岩石を変質させ岩石中の成分が溶出されて、更に深部へと滲透して行き酸性は低下し中性又はアルカリ性に変化して行く。この間は硫酸イオンが主要な役割を演じている。400 m では溶出してきたカルシウムは地温の上昇により硫酸カルシウムの溶解度積以上の濃度となって硬石膏の沈積<sup>(24)</sup>が生じている。地温の上昇と共に滲透して行く熱水から沈積が続き水中の硫酸イオンは減少し、代って溶出してきた Cl イオンが重要な役割をするようになり、Na-Cl 泉である深部熱水が生成されたと考えられる。

熱水中のアルカリイオンの溶存量は岩石中の含有量や化学的性質及び帯水層の物理的・化学的条件によると思うが、これらのイオンが岩石からの溶出であるか否かを判断するには熱水中の主要なアニオンで岩石からの溶出である Cl-量を基準としてアルカリイオンの溶存量との比と岩石中の含有量比を対比することが最も適切であると考え、これらの比を表 4 に示す。

岩石と熱水の含有量比を比較すると、岩石の含有量比は熱水より大きく岩石中のアルカリ元素は Cl の溶出に比較して少なく岩石中に残存している。又図 3 でも明らかなように岩石中のアルカリ元素は溶出されずに残存するか或は溶出されても変質鉱物の生成により熱水中から離脱して残存する。したがって熱水中のアルカリイオンは全て岩石からの溶出で十分供給されていると推察される。

表 4 大岳・八丁原地区壁岩及び熱水の Cl に対するアルカリ元素の含有量比 (重量比)

| 種 別     | Na/Cl     | K/Cl       | Li/Cl                         | Rb/Cl                         | Cs/Cl                         |
|---------|-----------|------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 岩 石     | 66        | 56         | 0.029                         | 0.32                          | 0.0011                        |
| 熱 水     | 0.58~0.72 | 0.13~0.088 | $4.4 \sim 3.4 \times 10^{-3}$ | $2.3 \sim 1.4 \times 10^{-3}$ | $6.4 \sim 6.0 \times 10^{-4}$ |
| 岩石比/熱水比 | 114~92    | 431~635    | 6.6~8.5                       | 140~229                       | 1.7~1.8                       |

表 5 壁岩の含有量 (ppm)

| 岩 石 種 | Cl  | Na    | K     | Li | Rb  | Cs   |
|-------|-----|-------|-------|----|-----|------|
| 豊肥火山岩 | 340 | 22500 | 19100 | 10 | 110 | 0.39 |

岩石中から溶出して熱水中に溶存する割合を示す岩石比/熱水比を取ると、その順序は Cs > Li > Na > Rb > K となる。K, Rb は岩石中の含有量に比較して熱水中で少ない。これは K, Rb が雲母類や沸石などの変質鉱物の生成によって取り込まれ熱水中から離脱するからである。別府温泉や他の各地の熱水について大岳八丁原地区と同様な比を取ると表 6, 7, 8 の値になる。

別府温泉及び北海道の温泉では大岳八丁原地区の熱水と略同じ程度の値である。各地の熱水の内 3 地域で Cs/Cl のみ異状に大きい値を示した。特に Steamboat-Spring では八丁原地区の 3.4 倍である。壁岩の含有量が多量であれば供給出来るが資料がないので明確な断定は出来ない。壁岩は Granodiorite で一般的に多量に含まれる岩石で Li = 25 ppm, Rb = 120 ppm, Cs = 2 ppm の分析値があり<sup>(28)</sup>この程度の含有量であれば十分供給は可能である。



表6 別府温泉の壁岩及び熱水のClに対するアルカリ元素の含有量比(重量比)<sup>(25)</sup>

| 種別      | Na/Cl  | K/Cl    | Li/Cl       | Rb/Cl                | Cs/Cl                |                      |
|---------|--------|---------|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 岩石      | 80~68  | 42~18   | 0.031~0.011 | 0.125~0.021          | 0.0012~0.0005        |                      |
| 温泉      | 鉄輪地区   | 0.84    | 0.11        | $4.5 \times 10^{-3}$ | $1.6 \times 10^{-3}$ | $4.4 \times 10^{-4}$ |
|         | 亀川地区   | 0.63    | 0.092       | $3.9 \times 10^{-3}$ | $1.2 \times 10^{-3}$ | $3.0 \times 10^{-4}$ |
|         | 別府南部   | 0.96    | 0.12        | $5.2 \times 10^{-3}$ | $1.1 \times 10^{-3}$ | $3.3 \times 10^{-4}$ |
| 岩石比/温泉比 | 127~71 | 456~151 | 8.1~2.1     | 110~14               | 4.0~1.1              |                      |

表7 別府における壁岩の含有量(ppm)

| 岩石種別  | Cl  | Na    | K     | Li  | Rb   | Cs   |
|-------|-----|-------|-------|-----|------|------|
| 角閃安山岩 | 310 | 24900 | 13000 | 9.5 | 38.4 | 0.37 |
| 輝石安山岩 | 360 | 24500 | 6600  | 3.8 | 7.4  | 0.18 |

表8 各地の熱水中のClに対するアルカリイオンの溶存比<sup>(26)(27)</sup>(重量比)

| 所在地                             | Na/Cl | K/Cl  | Li/Cl<br>$\times 10^3$ | Rb/Cl<br>$\times 10^3$ | Cs/Cl<br>$\times 10^4$ | 壁岩種                                |
|---------------------------------|-------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------------------|
| Hveragerdi<br>Iceland           | 1.08  | 0.14  | 6.6                    | 0.20                   | 1.0                    | Basalt                             |
| Salton Sea<br>U. S. A.          | 0.29  | 0.13  | 1.7                    | 0.5                    | 1.0                    | Rhyolite                           |
| Steamboat<br>Spring<br>U. S. A. | 0.75  | 0.084 | 6.5                    | 1.4                    | 2.2                    | Granodiorite<br>Andesite, Rhyolite |
| Matsao<br>Taiwan                | 0.41  | 0.067 | 1.9                    | 0.89                   | 7.2                    | Andesite<br>Sandstone              |
| Wairakei<br>New Zealand         | 0.58  | 0.10  | 6.3                    | 1.2                    | 11.0                   | Rhyolite<br>Andesite               |
| El Tatio<br>Chile               | 0.55  | 0.092 | 5.2                    | 0.95                   | 2.0                    | Rhyolite<br>Andesite               |
| 鹿部<br>日本<br>北海道                 | 0.72  | 0.054 | 1.3                    | 0.29                   | 1.0                    | —                                  |
| 濁川<br>日本<br>北海道                 | 0.55  | 0.12  | 2.9                    | 0.99                   | 6.6                    | —                                  |
| 二股<br>日本<br>北海道                 | 0.45  | 0.12  | 2.0                    | 1.8                    | 8.6                    | —                                  |

Wairakei では Ellis<sup>(29)</sup> の熱水中のアルカリイオンの研究があり、これらのイオンは高濃度の塩化物として溶存するマグマ起源の水が主要な供給源であるとしている。又壁岩である Rhyolite (Ignimbrite) の無変質のもの近似的な値として Cl=400ppm, Li=50ppm, Cs=0.5ppm 以下 As=3.5ppm が示されている。したがって Li/Cl = 0.125, Cs/Cl = 0.00125 以下 As/Cl = 0.0088 となり熱水の値と比較してアルカリイオンは岩石からの溶出とみてよいと思う。El-Tatio も Cs/Cl が大き値であるが壁岩がアルカリ元素が多い岩石であるので恐らく含有量が大きいと思う。

以上結果を総合すれば火山熱源による高温且つ高濃度のアルカリイオンを溶存する塩化物泉では溶存するアルカリイオンはすべて壁岩からの溶出で十分供給出来ると推察される。

4 As, Sbの起源について<sup>(30)</sup>

前述のように As, Sb もまた温泉水中には他の陸水と比較して多量に溶存し、又火山岩中の As Sb の含有量は極めて少ないことから Li, Cs と共にマグマ起源であると推論した。As は Hg と共に気化し易く、昭和新山の火山ガス中には  $As^{3+}=50\sim784$  ppb,  $As^{5+}=13\sim180$  ppb で  $As^{3+}+As^{5+}=487$  ppb (平均) が検出されている<sup>(31)</sup> 又別府温泉では噴気凝縮水中には  $54\sim20$  ppb と温泉水の溶存割合からすれば多量である<sup>(32)</sup> 温泉水中の As 量は  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Cs^+$  の溶存量と正の一次関係が成立する。地下の流動の過程での行動は同じではないとしても相関のあることから  $Cl^-$  やアルカリイオンが壁岩からの溶出であれば As も亦溶出であることが予想されるので大岳八丁原の岩芯について測定する共に壁岩の含有量、温泉水中の溶存量などの関係から起源について考察した。

表9は八丁原H6井及び大岳還元井(OR-2井)の岩芯分析による地下における As, Sbの含有量である。

表9 岩石中の As 及び Sb 含有量 (ppm)

| 採取場所   | 深度    | As  | Sb  | pyriteの有無 | 採取場所  | 深度    | As  | Sb   | pyriteの有無 |
|--------|-------|-----|-----|-----------|-------|-------|-----|------|-----------|
| 八丁原    | 22.5  | 2.9 | —   | なし        | 大岳    | 22.3  | 0.2 | —    | なし        |
| 生産6号井  | 76.0  | 3.0 | —   | あり        | 還元2号井 | 75.5  | 15  | —    | あり        |
|        | 101.4 | 0.4 | —   | なし        |       | 102.0 | 2.8 | —    | 〃         |
|        | 159.0 | 27  | 0.3 | あり        |       | 128.5 | 2.8 | 0.2  | 〃         |
|        | 205.5 | 46  | 0.5 | 〃         |       | 180.5 | 18  | 0.6  | 〃         |
|        | 253.0 | 33  | 0.6 | 〃         |       | 246.3 | 16  | 0.2  | 〃         |
|        | 276.0 | 35  | —   | 〃         |       | 272.3 | 31  | —    | 〃         |
|        | 326.0 | 5.1 | —   | 〃         |       | 324.6 | 22  | 0.4  | 〃         |
|        | 350.3 | 44  | —   | 〃         |       | 377.7 | 24  | 0.5  | 〃         |
|        | 402.5 | 51  | —   | 〃         |       | 385.0 | 15  | —    | 〃         |
|        | 453.0 | 4.0 | —   | 〃         |       | 404.1 | 29  | —    | 〃         |
|        | 502.0 | 26  | —   | 〃         |       | 450.0 | 17  | 10.7 | 〃         |
|        | 549.0 | 2.1 | —   | なし        |       | 469.5 | 39  | 0.4  | 〃         |
|        | 605.5 | 0.7 | —   | あり        |       | 500.0 | 14  | 1.4  | 〃         |
|        | 673.0 | 1.5 | —   | なし        |       | 豊肥火山岩 | 0   | 2.3  | 0.2       |
| 732.0  | 1.7   | —   | 〃   | ミソコブシ溶岩   | 0     | 0.7   | —   | —    |           |
| 773.5  | 1.1   | —   | 〃   | 黒岩溶岩      | 0     | 1.6   | —   | —    |           |
| 850.0  | 2.1   | —   | あり  |           |       |       |     |      |           |
| 906.7  | 4.5   | —   | 〃   |           |       |       |     |      |           |
| 952.3  | 2.0   | —   | 〃   |           |       |       |     |      |           |
| 1005.8 | 2.2   | —   | なし  |           |       |       |     |      |           |
| 1051.3 | 3.9   | 0.7 | あり  |           |       |       |     |      |           |
| 1102.7 | 3.9   | 0.4 | 〃   |           |       |       |     |      |           |
| 1150.0 | 3.1   | —   | なし  |           |       |       |     |      |           |
| 1200.0 | 3.9   | —   | あり  |           |       |       |     |      |           |
| 1212.0 | 18    | —   | なし  |           |       |       |     |      |           |

注 検出限界は As, Sb 共に 0.2 ppm

地下における As 量を壁岩である豊肥火山岩と比較すると八丁原では地下159~502 m で多量の集積があり、これ以深では溶出した層が多く、最深部では再び幾分の集積がある。大岳では浅部から深部まで殆どどの層で多量の集積がある。

一方 Sb は八丁原では As の集積したところに幾分の集積があり、その他の層では溶出しているようであるが、壁岩の含有量が少ないので明確ではない。大岳では八丁原と異なり、深部に多量の集積があつて浅部に行くに従つて少なくなり、As の集積状態とは異なり注目される。

高橋<sup>(33)</sup>の硫化鉍物中の微量成分についての研究によれば、東北地方の浅熱水性の鉍床では硫化物中には As, Sb が多量に含まれることが報告されている。特に黒鉍々床に多量に集積し、鉍物としては黄鉄鉍や黄銅鉍中に多量に取り込まれている。黄鉄鉍は熱水変質地帯では普遍的に存在する変質鉍物であり岩芯について X 線回折によつて調べた結果表 9 に示すように As や Sb の集積した地層には常にこの変質鉍物がある。したがつて As や Sb は黄鉄鉍中に取り込まれたと思う。

大岳においては As の集積した地層と Fe の集積した地層とは略一致するが、八丁原地区は一致しない<sup>(34)</sup>この原因は八丁原地区では As は蒸気によつて運び出されたのに対し、大岳では熱水によつて運び出されたと思う。高橋<sup>(35)</sup>は又黒鉍々床は深部の高温な熱水が浅部に流出して生成されたもので、その集積状態は集積する金属の塩化物の沸点に関係し沸点の低い金属程浅層部に集積していることを示した。大岳における As, Sb の集積状態は上記見解を支持している。

大岳、八丁原地区の熱水、別府温泉について As と Sb の関係では図 4, 5 のように、大岳八丁原地区では As = 2 ppm 以上、別府温泉では Sb の溶存量が少ないので幾分の乱れはあるが As = 1.5 ppm 以上で Sb は略一定の値になる。このような関係も亦上述の見解を示唆している。

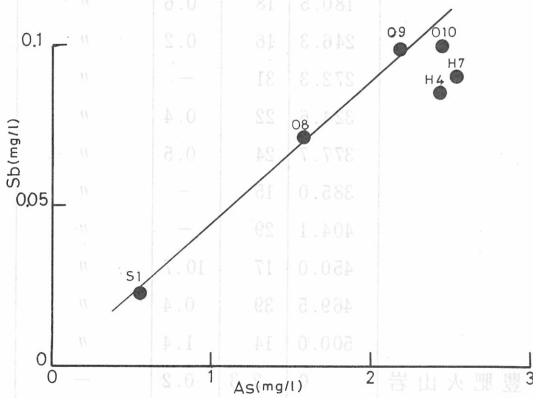


図 4 大岳、八丁原地区熱水の As と Sb との関係

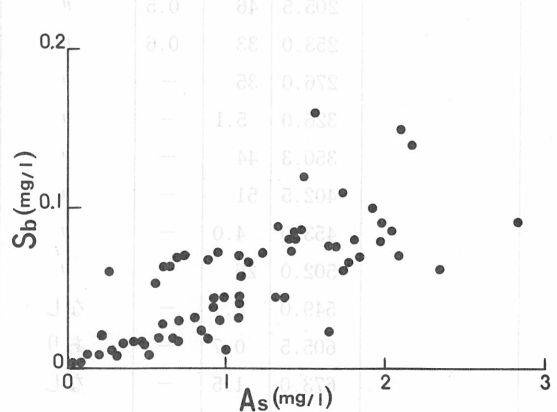


図 5 別府温泉における As と Sb との関係

大岳、八丁原地区、別府温泉における壁岩及び熱水の As, Sb の含有量と Cl 及びアルカリ元素の量との比を取ると表10~12のようになる。

熱水中の As とアルカリイオン、Cl<sup>-</sup>との溶存比において表10の地熱活動の強勢な八丁原地区で小さく、大岳で大きい値を示す。同様な関係は表11の別府温泉でもこれらの間の関係が地域によって異なり、地熱活動の強勢な鉄輪地区で小さく、亀川北石垣地区で大きい値を示している。このような関係は表 9 でも述べたように地下における温度や熱水の動向により As の行動に違いのあることが原因である。

各溶存比では別府と大岳、八丁原では殆どが略同じ値を示している。これを岩石の含有量比と比較すると As/Rb では熱水の方が大きく As/Li では略等しいが、As/Cs, As/Cl では岩石の方

表10 大岳, 八丁原地区熱水及び壁岩の含有量比 (重量比)

| 含有量比                    | 大岳 9 号井 | 大岳10号井 | 八丁原 4 号井 | 豊肥火山岩 |
|-------------------------|---------|--------|----------|-------|
| As/Li                   | 0.44    | 0.46   | 0.25     | 0.23  |
| As/Rb                   | 0.98    | 1.05   | 0.64     | 0.021 |
| As/Cs                   | 2.2     | 2.4    | 2.1      | 5.9   |
| As/Cl × 10 <sup>3</sup> | 1.37    | 1.44   | 1.37     | 6.8   |

表11 別府温泉における熱水及び壁の含有量比 (重量比)

| 含有量比                    | 角閃安山岩 | 輝石安山岩 | 鉄輪地区 | 亀川北石垣地区 | 別府南部 |
|-------------------------|-------|-------|------|---------|------|
| As/Li                   | 0.17  | 0.34  | 0.25 | 0.34    | 0.21 |
| As/Rb                   | 0.042 | 0.18  | 0.80 | 1.23    | 1.20 |
| As/Cs                   | 4.3   | 7.2   | 2.6  | 3.9     | 2.1  |
| As/Cl × 10 <sup>3</sup> | 5.2   | 3.6   | 0.91 | 1.3     | 1.4  |

角閃安山岩 As = 1.6 ppm, 輝石安山岩 As = 1.3 ppm, Sb は両石共 0.2 ppm 以下

表12 大岳・八丁原及び別府における熱水並に壁岩の含有量比 (重量比)

|            |          | Sb/Li   | Sb/Rb   | Sb/Cs | Sb/Cl × 10 <sup>4</sup> | Sb/As  |
|------------|----------|---------|---------|-------|-------------------------|--------|
| 別府         | 熱水       | 0.017   | 0.067   | 0.18  | 0.11                    | 0.062  |
|            | 壁岩       | 0.052以下 | 0.028以下 | 1.1以下 | 5.5以下                   | 0.13以下 |
| 大岳、<br>八丁原 | 大岳 9 号井  | 0.018   | 0.045   | 0.10  | 0.63                    | 0.046  |
|            | 大岳 10 号井 | 0.019   | 0.043   | 0.098 | 0.59                    | 0.041  |
|            | 八丁原 4 号井 | 0.012   | 0.023   | 0.076 | 0.49                    | 0.031  |
|            | 豊肥火山岩    | 0.020   | 0.0018  | 0.531 | 5.88                    | 0.087  |

が大きい。これは前に述べたアルカリイオンの行動と As の行動から理解される。溶存比の関係から As の熱水中の溶出状態を比較すると Cl > Cs > As ≒ Li > Rb の順となり As はアルカリイオンと共に岩石からの溶出で十分供給出来ることを示している。

次に熱水中の Sb とアルカリイオンや Cl<sup>-</sup> の関係では Sb の溶存量が少ないためか、これらの成分間の相関には As 程の明瞭な一次関係は示さない。(図 5 参照) 表12の溶存比は別府では As のような地域的な特性は示さないが大岳と八丁原地区との比較では As と同様に大岳地区がすべての溶存比で大きい。大岳と八丁原地区におけるこのような関係は既に述べた両地における地層中の両者の溶出や集積状態から推測出来る。又このような As と Sb との挙動の相違は別府温泉における柴石温泉とこれに隣接する血の池地獄の鉄華中に沈積した両者の含有量からも見いだされた。表13は鉄華中の As, Sb の分析値である。

柴石温泉における鉄華は自然湧出線の湧出口付近に沈積している。一方血の池地獄では湧出口付近で温泉水中から沈積したのではなく地下 25~30 m の地層中に沈積した微細な粒子を流出したものであり、両地の沈積地点の相違とその地点の温度が As, Sb の沈積量に大きい差を生じた原因である。柴石温泉は深部で Sb が沈積した熱水が地表面近くで浅層水の混入により酸性が低下し鉄の沈積と共に As も沈積し温泉水中の溶存量は両者共に少なくなっている。一方血の池では 25 m 以深からの湧出で熱水の酸性は低下せずしたがって鉄の沈積が生じないので As は残存し

表13 血の池・柴石における鉄華及び温泉水の As, Sb 量

|     | 泉名  | As (ppm) | Sb (ppm) | Sb/As  |
|-----|-----|----------|----------|--------|
| 鉄華  | 柴石  | 8900     | 36       | 0.004  |
|     | 血の池 | 4070     | 180      | 0.044  |
| 温泉水 | 柴石  | 0.11     | 0.005以下  | pH=3.2 |
|     | 血の池 | 1.12     | 0.005以下  | pH=2.5 |

ている。

綿抜<sup>(36)</sup>は玉川温泉水の流下に伴う As, Sb の減衰状態の調査では Sb は急激に減少するが, As は減衰が小さく下流にまで残存する。このように地下における両者の挙動は地表水においても認められた。

以上の結果から温泉水中の Sb は岩石中の As の流出に比較して更に少なく, したがって壁岩からの溶出で十分供給が可能である。

## 5 要 約

Craig らによる温泉水の水素及び酸素の同位体の研究によって大部分の温泉は天水起源の水であることが示され, 従来の温泉水の起源についての考え方が大きく変革された。しかし尚熱水中の特種溶存成分について疑問が提起された。別府温泉及び九州電力大岳, 八丁原地区地熱発電井の熱水と流動過程における壁岩について溶存成分の動向を研究した結果, 特別に高温火山ガスを噴出する周辺の限られた熱水を除き, 温泉水の溶存成分はマグマや海塩の供給がなくても岩石からの溶出で十分供給が可能であり, 熱水の流動過程における溶存成分の動向は熱水の流動, 熱の授受, 熱水の賦存状態など物理的研究にも関聯する問題であり, 今後の研究が期待される。

## 参 考 文 献

- (1) I. Iwasaki, T. Ozawa, M. Yoshida, T. Katsura, B. Iwasaki, M. Kamada, M. Hirayama, Volcanic gases in Japan, Bull. Tokyo Inst. Tech., No. 47, 1962
- (2) 岩崎岩次, 桂 敬, 坂戸直行, 平山光衛, 本邦火山の地球化学的研究, (その41), 火山岩中の塩素, 日化・78, 1, 1957
- (3) Craig, Harmon, Boato, Giovanni, White, D. E., Isotopic geochemistry of thermal water, [ Chap. ] 5 of Nuclear processes in geologic Settings; Natl. Research Council Comm. Nuclear Sci., Nuclear Sci. Ser. Rept. 19, 1956
- (4) H. L. Barnes, Geochemistry of hydrothermal ore deposits, John Wiley & Sons, 2nd Edition, 1979
- (5) White, D. E., Hydrology, Activity and Heat Flow of the Steamboat Springs Thermal System, Geological Survey Professional Paper, 458-C, 1968
- (6) 山下幸三郎, 森 忠敬, 別府市亀川温泉の水系, 大分県温泉調査研究会報告, 17, 1966  
吉川恭三, 別府温泉の地下構造, 全上, 24, 1973
- (7) (2)に同じ
- (8) 瀬野錦蔵, 別府に於ける「地獄」に関する若干の考察, 全上, 6, 1955
- (9) K. Yamashita, The Chemical character of the boiling-spring in the Beppu hydrathermal field,

Contr. Geophys. Inst. Kyoto Univ., No. 5, 1965

- (10) 山下幸三郎, 大岳地熱発電井の湧出機構, 温泉科学, 21, 1, 1970
- (11) 山下幸三郎, 九重火山地域における温泉の水素(II), 九重町湯坪地区における岩石と温泉水との化学成分の関係, 大分県温泉調査研究会報告, 20, 1969
- (12) 山下幸三郎, 九重火山地域における温泉の水素(I), 九電大岳発電井の化学成分について, 全上, 19, 1968
- (13) 山下幸三郎, 大分県玖珠郡飯田村温泉群調査について, 全上, 4, 1953
- (14) 松本往夫, 八丁原大岳地区の地質調査の結果について, 九州電力総合研究所における講演
- (15) 山下幸三郎, 八丁原地熱地帯の概況, 九電研究期報, Vol. 50, 1978
- (16) 松葉谷治, 水素及び酸素の同位体比からみた温泉水の起源, 温泉科学, 31, 3, 1981
- (17) 小田敏之, 高速中性子放射化分析法による別府温泉水中の $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ 比の測定, 大分県温泉調査研究会報告, 20, 1969
- (18) 小田敏之, 別府温泉水中の $^{14}\text{C}$ の測定, 全上, 22, 1971
- (19) (4)に同じ
- (20) 北岡豪一, 温泉水中のトリチウム濃度, 全上, 32, 1981
- (21) (1)に同じ
- (22) (15)に同じ
- (23) 山下幸三郎, 九重火山地域における温泉水系(IV), 温泉水中のアルカリ元素について, 大分県温泉調査研究会報告, 24, 1973
- (24) 山下幸三郎, 八丁原, 大岳地区熱水の生成機構, (1)八丁原における地下岩石中の硫酸塩鉱物からみた熱水の動向, 大分県温泉調査研究会報告, 24, 1973
- (25) 山下幸三郎, 別府温泉のアルカリイオンについて, 温泉科学, 25, 1, 1974
- (26) (4)に同じ
- (27) 太泰康光, 那須淑子, 温泉水中のルビジウム, セシウム, 日化・84, 9, 1963
- (28) K. H. Wedepohl and Others, Handbook of Geochemistry, II-1, 1970
- (29) A. J. Ellis, The geochemistry of alkali metal ions in the Wirakei hydrothermal system, N. Z. J. Geology and Geophys., Vol. 3, No. 4, 1960
- (30) (15)に同じ
- (31) (28)に同じ
- (32) 山下幸三郎, 別府温泉の化学的特性, 温泉水中のAsの起源について, 大分県温泉調査研究会報告, 26, 1975  
 山下幸三郎, 別府温泉の化学的特性, 温泉水中のSbについて, 大分県温泉調査研究会報告, 26, 1977
- (33) 高橋 清, 硫化鉱物の微量成分の地球化学的研究, 地質調査所報告, 199, 1963
- (34) 山下幸三郎, 大岳, 八丁原地区熱水の生成機構, 地下岩石の化学成分からみた地熱地帯における熱水の動向, 九電研究期報, Vol. 42, 1974
- (35) (33)に同じ
- (36) 綿拔邦彦, その他, 酸性熱水中のヒ素とアンチモンの存在度とその挙動, 地熱, Vol. 13, No. 4, 1976