



姫島火山に湧出する鉱泉「拍子水温泉」の地球化学的研究

大沢信二^{1)*}, 三島壮智¹⁾, 酒井拓哉²⁾, 長尾敬介³⁾

(平成 26 年 9 月 25 日受付, 平成 26 年 12 月 12 日受理)

Geochemical Study on the Mineral Spring, Hyoshimizu Hot Spring Discharged from Himeshima Volcano in the Northeastern Part of Kyushu, Japan

Shinji OHSAWA^{1)*}, Taketoshi MISHIMA¹⁾, Takuya SAKAI²⁾ and Keisuke NAGAO³⁾

Abstract

Chemical and/or isotopic analyses were performed on samples of water, accompanied bubble gas and hot spring deposit collected from the mineral spring, named Hyoshimizu Hot Spring, at the volcanic island, Himeshima located 4 km offshore of the north side of the Kunisaki Peninsula, north-east Kyushu, Oita Prefecture, Japan. Isotopic composition (δD and $\delta^{18}O$) of the Hyoshimizu water sample shows that it is practically of meteoric origin and incorporation of magma component (island-arc magmatic steam) was not observed. The bubble gas consists of mainly CO_2 and includes N_2 , Ar, CH_4 , etc. as trace gases. The isotopic data of He and CO_2 shows that they have an origin similar to those discharged from volcanoes and volcanic geothermal systems currently active. This implies that Himeshima Volcano is made to release magmatic gas even now after 2 or 3 hundreds of thousands of years from the start of volcanic activity. From analytical data by XRF, XRD and FT-IR analyses of yellowish brown hot spring deposit precipitated from Hyoshimizu spring water after discharging, the precipitate is mainly composed of amorphous ferric hydroxide $[Fe(OH)_3]$. This knowledge is consistent with a result of thermodynamic examination on relationship between aqueous iron ions and iron minerals using Eh-pH stability diagram.

Key words : Himeshima, Hyoshimizu, Geochemistry, Water, Gas

¹⁾ 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. ¹⁾ Beppu Geothermal Research Laboratory, Institute for Geothermal Sciences, Graduate School of Science, Kyoto University, Noguchibaru, Beppu, Oita 874-0903, Japan. *Corresponding author : E-mail ohsawa@bep.vgs.kyoto-u.ac.jp. TEL : 0977-22-0713, FAX : 0977-22-0965.

²⁾ 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. ²⁾ Geothermal Development Section, Resources Development Dept., Nittetsu Mining Co., Ltd., Yusen Building 6F, 3-2 Marunouchi 2-Chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8377, Japan.

³⁾ 東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1. ³⁾ Geochemical Research Center, Graduate School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan.

要 旨

九州地方、大分県の国東半島の北方沖合 4 km に位置する火山の島「姫島」にある拍子水温泉（姫島鉱泉）において採取した温泉水（鉱泉水）、温泉沈殿物、温泉遊離ガス（気泡）の化学・同位体分析を行った。温泉水の水の同位体組成 (δD と $\delta^{18}O$) は、水は天水に由来することを示し、マグマ起源の水（島弧のマグマ性水蒸気）の混入は認められなかった。遊離ガスはほとんど CO_2 からなり、副成分や微量成分として N_2 , Ar, CH_4 などが含まれていた。He や CO_2 の同位体データは、それらのガスが現在活動中の火山・地熱系から放出されるものとはほぼ同じ起源を有することを示し、火山活動開始から 20~30 万年を経た現在でもマグマ起源のガスを放出させていることが明らかとなった。温泉沈殿物試料の蛍光 X 線分析 (XRF)、粉末 X 線回折測定 (XRD)、フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) から、温泉水から析出する黄褐色物質は、主として非晶質の水酸化第二鉄 ($Fe(OH)_2$) からなり、鉄イオンの酸化還元状態を考慮した鉄系鉱物-溶存化学種の安定関係に関する水質データの熱力学的解析から予想される生成鉱物と合致した。

キーワード：姫島、拍子水、地球化学、水、ガス

1. はじめに

姫島は、大分県、国東半島の北方沖合およそ 4 km にある東西 7 km, 南北の最大幅 4 km の東西に長い総面積 6.87 km² の小さな火山の島である (Fig. 1)。姫島村は、この姫島を行政区域とする一島一村の村である。姫島は今から約 20~30 万年前に始まった珪長質マグマの噴火活動によって形成され、マグマ噴出箇所が異なる複数の単成火山より成り、姫島単成火山群とも呼ばれている (伊藤ほか, 1997)。姫島火山群の各火山は主に溶岩ドームを形成したが、火砕丘の形成や小規模な火砕流、火砕サージの噴出もあり、その証拠を海岸や沿岸海底の地形からも視認することができる。

この火山には、ガスを伴い自噴する、拍子水温泉あるいは姫島鉱泉と呼ばれる温泉（鉱泉）が存在するが、温泉分析書のデータ（大分県公害衛生センター, 1983；大分県薬剤師会検査センター, 2006）の他に、「 CO_2 の泡を伴って湧出する高い CO_2 分圧を示す炭酸泉である」と言うぐらいしか情報がなく（例えば、志賀ほか, 1982；河野, 2003）、理学研究という視点からはほとんど手つかずの状態にあった。

大分県下には、塚野鉱泉（大分市廻栖野）や六ヶ迫鉱泉（臼杵市藤河内）に代表される、ガスを伴い自噴する冷鉱泉が複数存在し、これまでに行われた調査研究によって、その地球化学的素性が明らかにされてきており（例えば、川野・森山, 1974；大沢, 2003；大沢ほか, 2005）、姫島火山の拍子水温泉でも同じ様に、現状で出来る限りの地球化学的情報の入手を目標として本格的な調査研究を行った。その結果、水や化学成分の起源、湧出後の溶存成分の挙動などいくつかの基礎的な知見が得られたので報告する。

2. 調査地域の地質や歴史、拍子水温泉について

「姫島」の名を全国的に知らしめているのは、肉眼的に他の産地のものと識別が容易であるとされる「黒曜石」であり、後期旧石器時代から弥生時代の後期まで東九州を中心として瀬戸内海一帯に剥片石器として広く供給されていた (下森, 2005)。層内褶曲、ゾウ化石や藍鉄鉱の産地、アサギマダラ蝶の休息地などとして古くから知られていたが、前出の黒曜石が 2007 年（平成 19 年）7 月 26 日に国の天然記念物に指定されたこともあり、姫島は地質標本の島として広く認知されるようになった。村民の自然景観への関心度はおしなべて高く、大分県の強力な支援の下、老人から小学生まで島民が一丸となった誘致活動が実り、2013 年（平成 25 年）9 月 24 日に「日本ジオパーク」

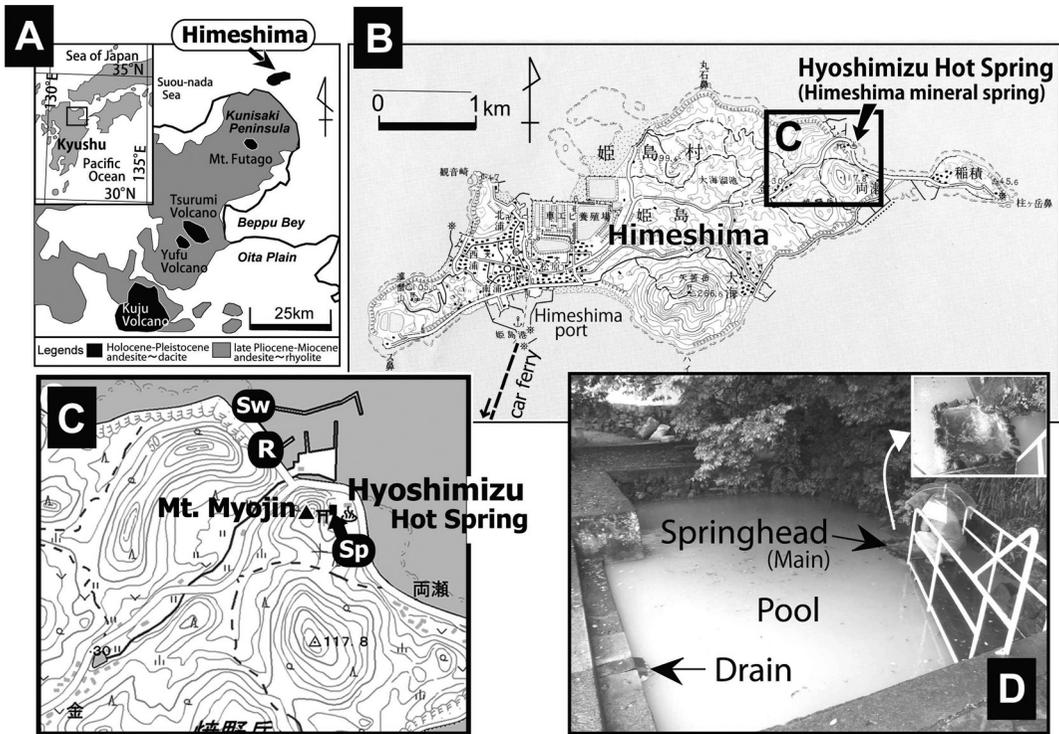


Fig. 1 Map showing locations of Himeshima Volcano and Hyoshimizu hot spring (Himeshima mineral spring) with sampling sites of rain (R) and seawater (Sw) [A, B, C]. After discharging the spring water, yellowish brown substance was precipitated from colorless and transparent spring water in the pool provided on the side of the springhead [D]. Latitude and longitude of Hyoshimizu hot spring are measured using a portable GPS receiver to be $N33^{\circ}44'07.98''$ and $E131^{\circ}41'00.18''$, respectively, and the altitude of the springhead is calculated to be ca. 5 m by using measured values of local pressure and temperature from the relationship between atmospheric pressure and altitude.

に認定されている。また、歴史上の重要な舞台となったことが少なからずあるからであろうか、島民の島の歴史への関心も強く、1986年に刊行された村史をはじめ、民間の手による郷土書も出版されている（例えば、高橋，1989；木野村，2011）。

歴史書での姫島の記述は古くは古事記にさかのぼり、日本書紀においては「垂仁天皇の御代、意富加羅国（おほからのくに）の王子、都怒我阿羅斯等（つぬがあらしと）が白い石から生まれたお姫様と結婚しようとしたが、姫はそれを逃れ、海を渡ってこの島に上陸し、比売語曾（ひめこそ）の神となった」とあり、姫島の名の由来はここから始まるとされている。拍子水温泉の名も、その姫にまつわる「お姫様がお歯黒を付けた後、口をゆすごうとしたが水がなく、手拍子を打って祈ったところ水が湧き出した」とする言い伝えに因っている。伊能忠敬の一行が1810年頃に来島し、拍子水温泉の存在を確認し記録しており（木野村，2011）、少なくとも200年もの間湧出し続けている。現在の拍子水温泉は、昭和54年（1979年）に海を埋め立てて一帯を公園化した際に整備されたもので（高橋，1989）、護岸工事がされる前は一帯が砂浜で、海底からも湧出ししていたらしい。

姫島鉱泉とも呼ばれるこの温泉は、単成火山のひとつである金火山を形成する両瀬溶岩に対応する明神山（標高約70m）のふもとにこんこんと湧出している（Fig. 1）。湧出口の脇には貯水プー

ルが設けられており (Fig. 1), 25°C を少し下回る温泉水 (鉱泉水) はこのプールを經由して反対側に設けられた排出口から流出している。その間に、無色透明だった温泉水は黄褐色に濁り (時として緑色に変化するとも言われている), その懸濁物質の一部がプールの底に沈殿している。Fig. 1 の D の写真には主たる湧出口が写っているだけだが, その両サイドにも小さな湧出口が複数存在することが, 清掃のためにプール内の水を抜いた際に確認できるらしい。なお, 湧出口からの鉱泉水は, 併設される姫島村健康管理センターで加温して浴用に供されている。

3. 調査・研究の方法

2011 年 5 月 28 日, 温泉水, 温泉沈殿物 (貯水プールの底に堆積したもの), 温泉付随遊離ガスの採取を行い, 参考試料として温泉付近で海水と, 降雨があったので雨水を建物の雨どいを通して採取した。

水試料 (温泉水, 雨水, 海水) の水素・酸素同位体比 (δD と $\delta^{18}O$) 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・保存した。溶存全炭酸 ($DIC = CO_{2(aq)} + HCO_3^- + CO_3^{2-}$: 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, 冷蔵庫内に保管した。その他の成分の分析用には一括して汎用的なポリ瓶に採取し, 分析まで冷蔵庫内に保存した。温泉水の採取は, 温泉沈殿物と対応関係を検討するために, 湧出口と貯水プール流出口の 2 ヶ所で行い, 試料採取の他に現地において水温, pH, 3.3 mol/L 塩化銀電極を比較電極とした酸化還元電位 (ORP) の測定を行った。ORP は, 標準水素電極と使用した比較電極の電位差を加えて Eh (標準水素電極の電位を 0 とした時の酸化還元電位) に変換した。

温泉付随遊離ガスは, 湧出口で温泉水とともに噴出する泡状のガスを, 次の 2 通りの方法で採取した。

【ガス試料の 1】多数の泡となって温泉水とともに湧出するガスを, ロートを使ってコック付きのビニール袋に集めた後, 現地で直ちにアルカリ溶液 (5 M KOH) を含むガス採取容器 (大型ガラス浣腸器) 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二酸化炭素ガス (CO_2) がアルカリ溶液に吸収されるため, 十分な容積の R ガス (アルカリ溶液に吸収されないガス成分) を実験室に持ち帰ることができる。

【ガス試料の 2】同じく気泡状のガスを, ロートを用いて両端にストップコックの付いたパイレックスガラス製採気ビンに採取した。

温泉水の貯水プール内での滞留時間と, 温泉湧出口における温泉水と遊離ガスの割合 (気液比) を知るために, 温泉水の湧出量, ガスの噴出量, プール内の温泉水の体積を求めた。プール内の温泉水の体積は, 貯水プールの縦, 横, 水深を測った。温泉水の湧出量は, 貯水プールの流出口でポリ袋に流出温泉水を受け, ストップウォッチによって受け時間を計測した後, ポリ袋内の温泉水の容量をメスシリンダーで測り, 容量と受け時間から計算した。ガス噴出量は, 気泡の全てを集められる程度の大きさのロートで遊離ガスを集め, 接続した容積既知のビニール袋が満杯になる時間をストップウォッチで計測して求めた。それらガス噴出量と温泉水湧出量の体積比をもって, 温泉湧出口における遊離ガスと温泉水の割合 (気液比) とした。

実験室に持ち帰った温泉水試料は, イオンクロマトグラフによって Na, K, Mg, Ca, Cl, SO_4 を, 吸光光度法 (オルソフェナントロリン法) によって全鉄 (ΣFe) を分析した。また, 全溶存炭酸 (DIC) 濃度を, 試料水を硫酸酸性にして試水中の炭酸成分 ($CO_{2(aq)}, HCO_3^-, CO_3^{2-}$) をすべて $CO_{2(aq)}$ に変換し, イオンメーターに接続した二酸化炭素電極を用いて絶対検量線法により測定した。 HCO_3^- 濃

度は、この DIC 濃度の測定値と水温、pH の値を用いて化学平衡の計算から求めた。水の水素・酸素の同位体比 (δD と $\delta^{18}O$) の測定を、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 (Stable Isotope Laboratory, GNS Science Limited) の質量分析計を用い、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。DIC の炭素安定同位体比 ($\delta^{13}C$) は、試料水に $Sr(OH)_2$ 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 を同研究所同研究室の質量分析計に導入し測定した。測定精度は $\pm 0.2\%$ である。

少量の温泉水とともにポリ瓶に採取した温泉沈殿物を実験室に持ち帰った後、アドバンテック社製ろ紙 (No. 5C) で直ちにろ過し、脱イオン水で水洗して風乾した。その風乾粉末状試料について、蛍光 X 線分析 (京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設 (以下、京大地熱研) に設置されている日本電子製エネルギー分散型エレメント・アナライザー JSX3220)、粉末 X 線回折測定 (京大地熱研設置のリガク製デスクトップ X 線回折装置 Miniflex)、赤外分光分析 (大分大学教育福祉科学部に設置の島津製作所製フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR8400S) を実施した。粉末 X 線回折測定と赤外分光分析においては、京大地熱研に保管されていた紫石温泉 (別府市) の鉄質温泉沈殿物を参照試料として同条件の下で分析した。

ガス試料の 1 から、二酸化炭素 (CO_2)、窒素 (N_2)、アルゴン (Ar)、ヘリウム (He)、水素 (H_2)、メタン (CH_4) および酸素 (O_2) の化学組成データを得た。 CO_2 はアルカリ吸収液から CO_2 電極法によって分析した。 N_2 , Ar , He , H_2 , CH_4 は京大地熱研設置の酸素ガスをキャリアーガスとしたガスクロマトグラフで分析し、 O_2 はそれらの分析値、R ガスの容積、実験室内の気温・気圧データを用いて気体の状態方程式から計算によって求めた。また、 CO_2 の炭素安定同位体組成 ($\delta^{13}C$) を求めるため、アルカリ吸収液中の全炭酸の $\delta^{13}C$ を、Stable Isotope Laboratory, GNS Science Limited (ニュージーランド) 保有の安定同位体質量分析計を用いて測定した。測定精度は $\pm 0.2\%$ である。ガス試料の 2 については、東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設の磁場型質量分析計 modified-VG5400 (MS-III) により、 He と Ar の同位体比および 4He , ^{20}Ne , ^{40}Ar , ^{84}Kr , ^{132}Xe の濃度を測定した。各同位体に対する装置の感度と Ar 同位体比測定における質量差別効果の補正係数は、定量した大気希ガスを測定して求めた。 $^3He/^4He$ 比は、ヘリウム同位体比標準ガス HESJ (He Standard of Japan) の $^3He/^4He = (28.88 \pm 0.14) \times 10^{-6}$ (Matsuda *et al.*, 2002) と比較して求めた。Table 3 に示す同位体比の測定誤差は 1σ 、また濃度の誤差は 10% 程度である。

Table 1 Chemical and isotopic data, and also water temperature, pH and ORP (Oxidation-Reduction Potential) of water samples collected from Himeshima Volcano : Hyoshimizu spring waters sampled at springhead (Sp1) and drain of pool (Sp2), rain (R) and seawater (Sw).

Sample Name / ID	Water temp. (°C)	pH	ORP (mv)	DIC (mg/L)	$\delta D H_2O$ (‰)	$\delta^{18}O H_2O$ (‰)	$\delta^{13}C DIC$ (‰)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	ΣFe (mg/L)	Cl (mg/L)	SO_4 (mg/L)	HCO_3 (mg/L)
hot spring water at springhead / Sp1	25.0	6.10	+63	2260	-46	-7.3	-8.4	117	7.2	211	235	7.0	146	210	1120
hot spring water at drain of pool / Sp2	24.3	6.18	+56	2020	n.a.	n.a.	n.a.	116	7.2	210	233	0.2	145	209	1120
rain water / R	n.m.	n.m.	n.m.	n.a.	-68	-9.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.3	n.a.	n.a.
seawater / Sw	16.3	8.05	n.m.	93.3	-2	-0.2	n.a.	11100	389	1220	443	n.a.	18600	2810	126

[Rem.]n.a.: not analyzed, n.m.: not measured

4. 結果と考察

4-1. 温泉水

採取温泉水の現地水質測定、化学および同位体分析データを、同じく現地で採取した雨水および海水試料のデータを含めて、Table 1 に示した。化学分析値については、今回の分析以前に 4 度の分析値が得られているので(志賀ほか, 1982; 大分県公害衛生センター, 1983; 河野, 2003; 大分県薬剤師会検査センター, 2006), ヘキサダイアグラムによって水質の経年変化を見たのが Fig. 2 である。1982 年から約 30 年間、アルカリ土類炭酸塩泉(当量濃度では $Mg > Ca$) であることに変わりはないが、今回(2011 年)採取した温泉水のデータを直近の 2006 年のそれと比べると、 HCO_3^- 濃度が約 4 割低下し、全溶存成分量としては 3 割程度減少している。今回の HCO_3^- 濃度値は溶存全炭酸濃度から pH と水温を用いて化学平衡関係から求めたものなので、実際には平衡状態になかったならば、それが濃度値を過小に算出してしまい、見かけ上の濃度減少になっていることもあり得る。幸いに志賀ほか(1982)には、溶存全炭酸(ΣCO_2 と表記されている。)と HCO_3^- 濃度の両方のデータが表示してあるので、計算値と分析値を比較してみた。計算値 1770 mg/L に対して分析値は 1860 mg/L で -6% ほどの差である。一方、 HCO_3^- 濃度値の 2006 年(1830 mg/L) と今回 2011 年(1120 mg/L) との差 -39% は明らかに大いため、実際の濃度低下をとらえているものと思われる。また試みに、1981 年と 2011 年(今回)について、溶存全炭酸濃度分析値から計算される $H_2CO_3^*$ 濃度と HCO_3^- 濃度を比べてみると、1981 年は $[H_2CO_3^*] = 2820$ mg/L と $[HCO_3^-] = 1770$ mg/L、2011 年は $[H_2CO_3^*] = 2040$ mg/L と $[HCO_3^-] = 1120$ mg/L となり、 HCO_3^- 濃度だけでなく $H_2CO_3^*$ 濃度も大きく減少している(差としては -28%) ことが見て取れる。

温泉水の水の同位体組成を、海水、雨水のそれとともに Fig. 3 に示す。温泉水のデータ

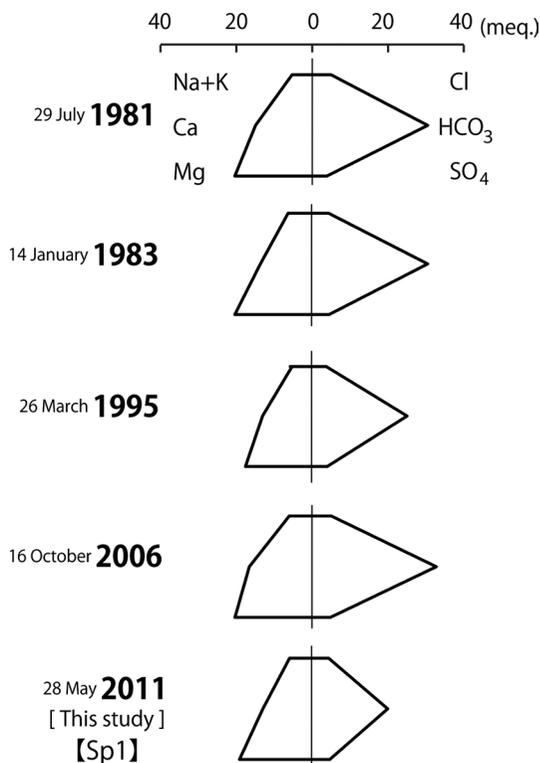


Fig. 2 Long-term change in chemical composition of Hyoshimizu spring water represented by the hexa-diagram. Original data of 1981, 1983, 1995 and 2006 were cited from Shiga *et al.* (1982), Kono (2002) and "Hot spring analysis reports" by Oita Prefectural Institute of Environmental Pollution and Public Health and Oita Pharmaceutical Association.

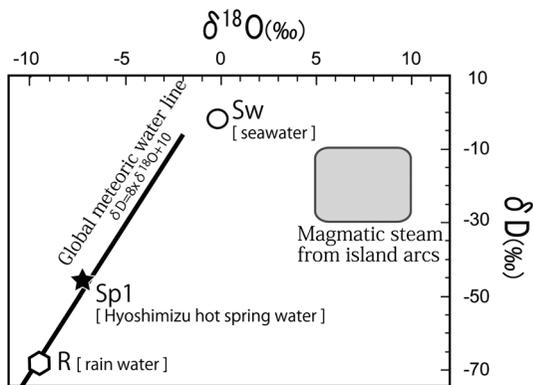


Fig. 3 Plot of δD vs. $\delta^{18}O$ of collected water samples (Hyoshimizu spring water, rain water and seawater) from Himeshima Volcano with global meteoric water line.

ポイントは、雨水試料のデータポイントを通る凡地球的天水線 ($\delta D = \delta^{18}O + 10$) の上にほぼ乗っており、水自体は天水に由来することを示している。水質データから予想できたことではあったが、海岸から 50m も離れていない場所に湧出点があるにもかかわらず、全く海水の寄与が見られないことが明らかになった。一方、Table 1 に表した溶存全炭酸 (DIC) の炭素安定同位体比 ($\delta^{13}C$) は、火山性の CO_2 のそれを取る範囲 ($-2.5\% \sim -12\%$: Fischer *et al.*, 1997) にあるが、土壌 CO_2 と海成炭酸塩に由来する CO_2 が適当な割合で混ざっても拍子水温泉の DIC の様な $\delta^{13}C$ 値を表し得るので、断言はできない。また、遊離した CO_2 との間で同位体分別を起し、DIC の $\delta^{13}C$ 値は遊離 CO_2 のそれより多少なりとも重く (値が高く) なっているはずなので、厳密には気液分離による補正を施す必要がある。これらについては、後ほど、対処とその結果について記述する。

4-2. 温泉沈殿物

前にも述べたように、湧出直後の温泉水は無色透明であるが、湧出口脇の貯水プール内の温泉水は黄褐色の析出物で濁っており、それが沈降したものと考えられる同色の物質がプールの底に沈殿している。ここでは、まず最初に、化学熱力学による溶液化学種組成の計算から、沈殿し得る鉱物にあたりをつけてみた。用いたコンピュータ・プログラムは Web-phreeq (Saini-Eidukat and Yahin, 1999) で、インターネットを通して利用することができ (<http://www.ndsu.nodak.edu/webphreeq/>)、水質の計測・分析データを入力することによって知りたい温度での試料水のイオン強度、各種溶液化学種の活量・活量係数が自動的に計算され、指定温度における各種鉱物に対する試料水の活量積 (IAP : ion activity product), 飽和指数 (SI : saturation index) などが即座に算出される。Table 1 に示した湧出口における温泉水、貯水プール流出口で採取した温泉水それぞれの分析データを用いて計算した結果を、Table 2 に示した。飽和指数 SI が正の値となる鉱物は、温泉水がその鉱物に過飽和であることを表し、温泉水からその鉱物が析出してくる可能性があるとして予想される (実際に析出してくるかどうかは、反応速度が関わってくるので完全に予言することはできない)。湧出口で SI が正の値のものは、非晶質水酸化第二鉄 ($Fe(OH)_3$)、針鉄鉱 ($FeO(OH)$)、赤鉄鉱 (Fe_2O_3)、菱鉄鉱 ($FeCO_3$) であり、熱力学的に見て湧出温泉水から析出してくる可能性の

Table 2 Saturation Index [SI=Log(IAP/KT)] of several iron minerals in the Hyoshimizu spring water calculated by collecting samples at springhead (Sp1) and drain of pool (Sp2). SI, IAP (Ion Activity Product) and KT (solubility product) for selected minerals at measured water temperatures (see Table 1) were calculated using an aqueous geochemical modeling program : Web-phreeq (Saini-Eidukat and Yahin, 1999).

Mineral species	at springhead [Sp1]			at drain of pool [Sp2]		
	Log IAP	Log KT	SI	Log IAP	Log KT	SI
aragonite ($CaCO_3$)	-9.02	-8.34	-0.68	-8.91	-8.33	-0.58
calcite ($CaCO_3$)	-9.02	-8.48	-0.54	-8.91	-8.48	-0.43
dolomite ($CaMg(CO_3)_2$)	-17.86	-17.09	-0.77	-17.64	-17.07	-0.56
$Fe(OH)_3$ (amorphous)	18.32	17.91	0.41	-16.91	17.93	-1.02
goethite ($FeO(OH)$)	18.32	12.02	6.30	16.91	12.06	4.85
gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	-5.77	-4.58	-1.19	-5.78	-4.58	-1.19
hematite (Fe_2O_3)	36.64	22.03	14.61	33.82	22.12	11.70
jarosite ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$)	26.44	29.85	-3.41	21.97	29.95	-7.98
siderite ($FeCO_3$)	-10.79	-10.89	0.10	-12.23	-10.89	-1.35

ある鉱物はこれらであると言える。また、貯水プール流出口で正の値を示さなくなっているのは、それらの内、非晶質水酸化第二鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) と菱鉄鉱 ($\text{FeO}(\text{OH})$) であり、流出口で温泉水が沈殿物を析出させる能力を失っているとすれば (プール流出口の温泉水は懸濁状の温泉沈殿物と一緒に採取したので、採取後に新たな沈殿が生成したか否かは確認できなかった。)、貯水プール内で析出・沈殿・堆積している可能性のある温泉沈殿物は非晶質水酸化第二鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) または菱鉄鉱 (FeCO_3) となる。

貯水プール内に堆積した温泉沈殿物の蛍光 X 線分析, 粉末 X 線回折測定, 赤外分光分析の結果をそれぞれ Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 に示す。Fig. 4 は沈殿物を構成する化学成分 (元素) の情報を与えており、色合いから予想されるように鉄 (Fe) が主要な成分であり、カルシウム (Ca) やケイ素 (Si) がわずかに検出されている。分析に用いた装置は水素 (H)、酸素 (O)、炭素 (C) に感度を持たないので Fe と対になる陰イオン種が OH^- なのか CO_3^{2-} なのかは分からないが、色合いからして硫化鉄 (Fe-S) 系の鉱物ではないことは間違いない。Fig. 5 は、X 線回折パターンであり、参照のために測定した色合いの似た別府の柴石温泉産の鉄質沈殿物のデータを下段に示した。柴石温泉産試料 (下段) には小さな X 線回折ピーク (Gt) が得られており、結晶性は悪いが針鉄鉱 ($\text{FeO}(\text{OH})$) が含まれることが示されている。これに対して、上段の姫島・拍子水温泉の温泉沈殿物はピークが得られていないので、どんな鉱物かは特定できないが非晶質であることを示している。Fig. 6 は、赤外吸収スペクトルで、下段の別府・柴石温泉の温泉沈殿物には X 線的にも検出された針鉄鉱 ($\text{FeO}(\text{OH})$) のピーク (Gt) が得られているが、上段の姫島・拍子水温泉の温泉沈殿物には、それとは異なる、X 線では検知できなかった水酸化第二鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) の強いピーク (Fh) が得られており、上述の化学熱力学的に析出が予想された鉱物の中にあつたものである。

以上の多角的な各種検討から、姫島拍子水温泉の黄褐色温泉沈殿物は、非晶質水酸化第二鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) であると特定された。湧出前の温泉水中の鉄イオンは通常は 2 価の状態にあり (Fe^{2+})、そ

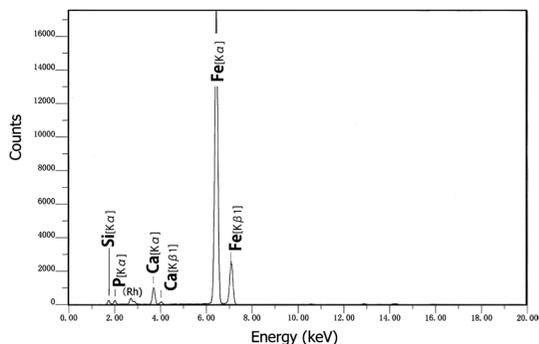


Fig. 4 Result of X-ray fluorescence (XRF) analysis of the yellowish brown hot spring deposit sample collected from the pool on the side of the springhead of Hyoshimizu mineral spring.

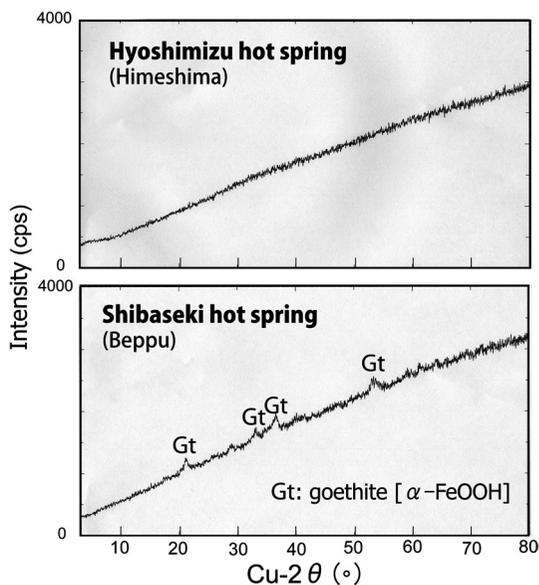


Fig. 5 Result of powder X-ray diffraction (XRD) analysis of the yellowish brown hot spring deposit sample collected from the pool on the side of the springhead of Hyoshmuzu mineral spring with that of similar color collected from Shibaseki hot spring in Beppu preserved in BGRL, Kyoto University for reference.

れが湧出後に酸化的大気環境下（酸素分圧約0.2気圧）に置かれるために、 Fe^{2+} は酸化されて3価に変化し（ Fe^{3+} ）、溶解度の小さな水酸化第二鉄（ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ）として析出したと説明できる。

この一連の化学現象が起こり得る状態にあったかどうかを検討するのに便利な地球化学判定図に電位（Eh）-pH図がある（例えば、一國, 1972）。拍子水温泉の湧出口と貯水プール流出口の温度と鉄イオン濃度条件の下で温泉水のpH, EhデータをEh-pH図上にプロットしたのが、Fig. 7である。その内、上側の図は湧出口のもので、データポイントのプロット位置は Fe^{2+} を7mg/Lも含む温泉水中ではむしろ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の方が安定であることを示しており、後に水酸化第二鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を析出させるポテンシャルをもつことを示している。一方、下側の図は貯水プール流出口のもので、データポイントは Fe^{2+} と $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の安定領域の境界線上にほぼ乗っており、 Fe^{2+} を含む温泉水に水酸化第二鉄（ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ）が懸濁している実際の状態をうまく表現していると言える。

計測された温泉水の流出量（30.6L/分）と湧出口脇の貯水プール内の温泉水の体積（ $16.9 \text{ m}^2 \times \text{深さ} 0.87 \text{ m} = 14.7 \text{ m}^3 = 14700 \text{ L}$ ）から温泉水のプール内での平均滞留時間を見積もると、8時間程度と計算され、 25°C 程度の低温であるにも関わらず、この程度の短時間に非晶質水酸化第二鉄（ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ）は生成していることを示している。地質学的現象としては極めて低い温度であるにも関わらず、実際に起っている鉱物化学反応を熱力学的に解析・記述ができるのは、湧出温泉水中で Fe^{2+} から $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が生成する反応（ $\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}$ ）の速度が相当に早いからと考えられる。また、無定形（非晶質）の水酸化第二鉄（ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ）は時間の経過とともに脱水結晶化が起こり、オキシ水酸化鉄（ FeOOH ）に変化するとされることから（田村ほか, 1997）、温泉沈殿物を構成する $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が非晶質であることも沈殿が生成してから間もないことを指示していると考えられる。

4-3. 温泉付随遊離ガス

ガス組成分析、成分の同位体測定の結果と、計測によって割り出したガス/水比（体積比）を、Table 3に示す。なお、表中にデータは表示しなかったが、試料採取時の空気汚染を示すと考えられる酸素（ O_2 ）は、水蒸気を除くガス組成の中で0.008%を占めるに過ぎなかった。

拍子水温泉の湧出口で見られる遊離ガスは、志賀ほか（1982）にも記載されている温泉水の平衡 CO_2 分圧から予想されるように、主として二酸化炭素（ CO_2 ）であることが確認できた。この CO_2 と反応性に富む成分である水素（ H_2 ）とメタン（ CH_4 ）、それに加えて水蒸気（ H_2O ）を除いたガス成分である N_2 , Ar, Heに着目し、姫島に最も近い位置にある活動的火山地熱地域である別府の噴

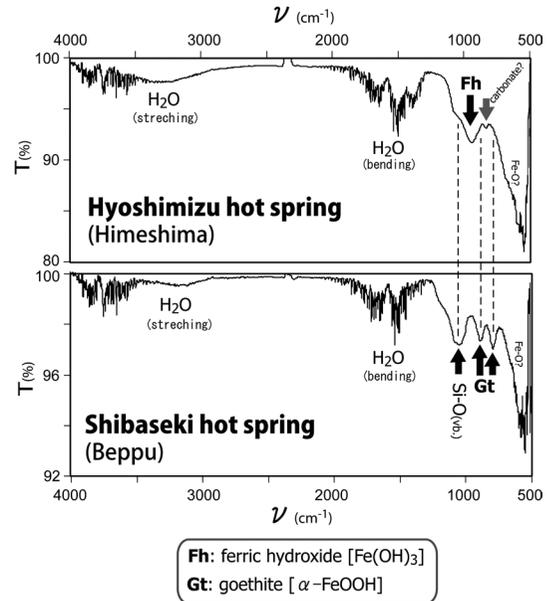


Fig. 6 Result of FT-IR analysis of the yellowish brown hot spring deposit sample collected from the pool on the side of the springhead of Hyoshimuzu mineral spring with that of similar color collected from Shibaseki hot spring in Beppu preserved in BGRL, Kyoto University for reference.

気ガス (大沢, 2000) と見比べると, 姫島の N₂-Ar-He ガス相対組成は, 別府の噴気ガスのデータがプロットされる, 西南日本のマグマ性ガス (Kita *et al.* 1993; 北, 1995), 大気, 大気が平衡する水 (ASW) の混合領域内にあり (Fig. 8), 温泉水の溶存全炭酸の炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) から予想されたのと同じように, この遊離ガスが火山性であることを示唆している。

Fig. 9 は, ヘリウム同位体組成図 ($^3\text{He}/^4\text{He}$ 比 vs. $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比) 上に拍子水温泉付随遊離ガスのデータを, 別府の噴気ガスデータ (大沢, 2000) ならびに西南日本のマグマ性ガス (Kita *et al.* 1993; 北, 1995) とともに表したものである。ダイアグラム上のデータポイントは, 温泉付随ガスへのマントル成分に富んだマグマ性 He の混入があることを示しており, 現在のマグマ活動の産物である別府温泉の噴気ガスとよく似た性質を有することが表されている。また, 高い $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比 (約 100) は, 温泉付随ガスに浅所での大気の混入が無いことを示している。

ここではさらに, Shimizu *et al.* (2005) に準じ, 下式を用いて起源ヘリウムの混合割合を推定してみる。

$$C + (^3\text{He}/^4\text{He})_A \cdot A \quad [1]$$

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

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

ここに, S, M, C, A はそれぞれ試料, マントル, 地殻, 大気を, 大文字はそれらの ^4He の混合率を表し, そして添字をもってそれぞれの $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比と $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 比を表わす。

それぞれのパラメータに, Shimizu *et al.* (2005) に表

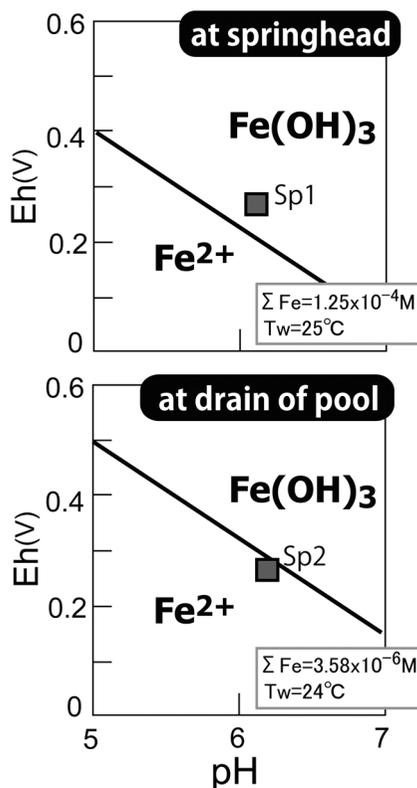


Fig. 7 Eh-pH diagram for explaining precipitation of amorphous ferric hydroxide [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] from ferrous ion (Fe^{2+}) in Hyoshimizu spring water in the pool on the side of the springhead.

Table 3 Chemical and isotopic data of sampled gases associated by Hyoshimizu spring water with gas/water ratio for estimating concentration and isotope composition of total carbonate component in the spring water before separating gas phase.

	Gas composition						$\delta^{13}\text{C CO}_2$ (‰)	Gas/water		
	CO ₂ (%)	N ₂ (%)	H ₂ (ppm)	Ar (ppm)	He (ppm)	CH ₄ (ppm)				
sample	98.4	1.56	n.d.	230	14	42	-9.1	0.84		
【Rem.】 n.d.: not detected, H ₂ O (%) was calculated to be 2.97 from water vapor pressure at 25°C										
	⁴ He	²⁰ Ne	³⁶ Ar	⁴⁰ Ar	⁸⁴ Kr	¹³² Xe	³ He / ⁴ He	³ He / ⁴ He	³⁸ Ar / ³⁶ Ar	⁴⁰ Ar / ³⁶ Ar
	ppm						10 ⁻⁶	Ra		
sample	17.0	0.162	1.06	324	0.0549	0.00322	7.44 ± 0.14	5.35 ± 0.10	0.1878 ± 0.0005	306.7 ± 0.4
air	5.24	16.5	31.5	9300	0.649	0.0234	1.4	1	0.1880	296.0

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, マントル起源ヘリウムが 67% (11 ppm⁴He), 地殻起源ヘリウムが 33% (6 ppm⁴He), 大気起源ヘリウムが 0.3% と計算され, マントル成分の寄与が大きいことが示された.

Fig. 10 には, [4] 式で定義される ³⁶Ar で規格化した希ガス存在度パターン (Nagao *et al.*, 1980; Nagao *et al.*, 1981) を示した.

$$F(^mM) = (^mM/^{36}\text{Ar})_{\text{sample}} / (^mM/^{36}\text{Ar})_{\text{air}} \quad [4]$$

ここで, ^mM は希ガス同位体 ⁴He, ²⁰Ne, ⁸⁴Kr および ¹³²Xe を示す. Fig. 10 には比較のために, 上部マントル起源 He を高濃度を含む海嶺玄武岩 (MORB), 海水溶存希ガスの寄与が大きい海洋地殻と海底堆積物, 大気希ガスが平衡溶存する水のパターンも示す. 同位体比からマントル起源であることが明らかな高濃度の He ($F(^4\text{He}) = 97$) を除く希ガスは, 水に溶解した大気希ガスのようなパターンである. この希ガスは, 天水起源の地下水に溶存した大気希ガスが温泉水とともに湧出したと考えられる. しかし, He 以外にも ⁴⁰K の壊変で生成する radiogenic (放射起源) ⁴⁰Ar の存在が, Table 3 に表されているように, ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比が大気の 296.0 よりわずかに高い 306.7 で示されており, この放射起源 ⁴⁰Ar の濃度は 12 ppm [(306.7 - 296.0) × 1.06 ppm³⁶Ar] となる. 上で求めた地殻起源 ⁴He 濃度 6 ppm と, この ⁴⁰Ar 濃度との比 ⁴He/⁴⁰Ar は 0.5 となり, 地殻物質中での平均生成比である 5 程度に比べると一桁ほど低い. ⁴He は U や Th の α 壊変で生成するので, 温泉水とガスを供給する姫島地下帯水層中の (U + Th)/K 比がグローバルな地殻物質の平均値に比べて低いことを反映しているとも考えられる.

温泉の炭酸成分の起源を探る場合, $\delta^{13}\text{C}$ は有用な情報源であるが, 起源炭素のひとつであるマントル CO₂ の $\delta^{13}\text{C}$ 値 (-10‰ ~ -4‰) と同じ値が同じく起源炭素である海成炭酸塩起源の CO₂ ($\delta^{13}\text{C}$ = 約 0‰) と堆積性有機物起源の CO₂ ($\delta^{13}\text{C}$ = 約 -25‰) の混合で作り出せ, 炭素安定同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}$) だけでは両者を区別できないという欠点がある (例えば, 酒井・他, 2011). そのため, 二酸化炭素の起源を議論する場合, $\delta^{13}\text{C}$ 以外の情報を合わせて見る必要があることが多く, その解決法として提案されたものが ³He を併用した $\delta^{13}\text{C}$ と $\Sigma\text{C}/^3\text{He}$ 比の関係から起源炭素の混合関係・寄与率を推定する方法である (Sano and Marty, 1995). ここでは, その解析法を利用する.

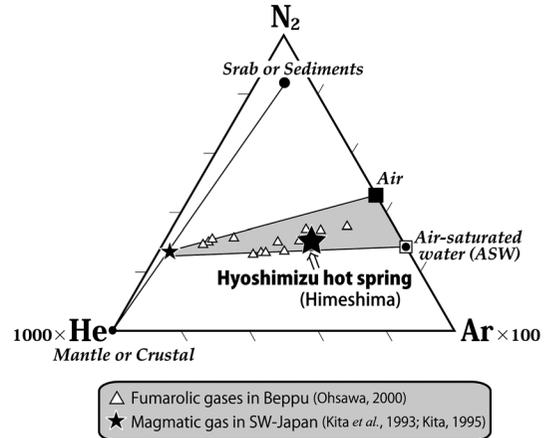


Fig. 8 Relative N₂-He-Ar content of sampled gases associated with hot spring waters with data points of fumarolic gases in Beppu and magmatic gas in SW-Japan. End members for slab, sediments, mantle and crustal are cited from Goff and Janik (2002).

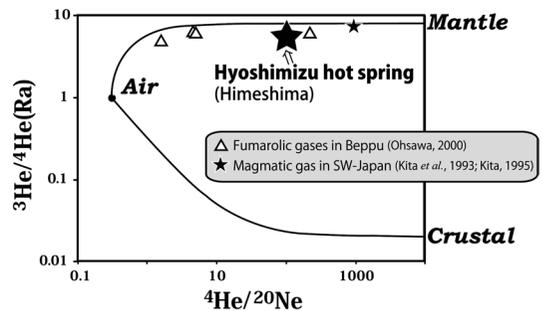


Fig. 9 ³He/⁴He vs. ⁴He/²⁰Ne plot for bubble gas associated by the Hyoshimizu spring water with fumarolic gases and magmatic gas in Beppu (Ohsawa, 2000; Kita *et al.*, 1993; Kita, 1995). The upper line represents a mixing line between air and upper mantle components; the lower one is a mixing line for air and crustal components.

気泡と温泉水の割合 (Table 3 の Gas/water 比) を使い, 下式を用いて気液分離以前の全炭酸成分の濃度 (ΣC) と $\delta^{13}C$ 値を求めた.

$$\delta^{13}C_{\Sigma C} = \delta^{13}C_{CO_2} \cdot X_{CO_2} + \delta^{13}C_{DIC} \cdot X_{DIC} \quad [5]$$

$$X_{CO_2} + X_{DIC} = 1 \quad [6]$$

ここで $\delta^{13}C_{\Sigma C}$ は分離前の $\delta^{13}C$ 値, $\delta^{13}C_{CO_2}$, $\delta^{13}C_{DIC}$ はそれぞれガス相 (温泉遊離ガス) の CO_2 および水相 (温泉水) の溶存全炭酸 (Dissolved Inorganic Carbon : DIC) の $\delta^{13}C$ 値, X_{CO_2} , X_{DIC} はそれぞれガス相の CO_2 および水相の DIC のモル分率を示し, このモル分率はガス/水比とガス相および水相の CO_2 濃度から求められる. その補正値を $\delta^{13}C_{\Sigma C} - \Sigma C / ^3He$ 比図上 (Sano and Marty, 1995) に別府の噴気ガスのデータ (大沢, 2000) とともに表した (Fig. 11). 拍子水温泉のデータは, プレート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 となって火山・地熱活動を通して再び地表に噴出しているとされている別府温泉の噴気ガスに近接する辺りにプロットされた.

この解析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, さら

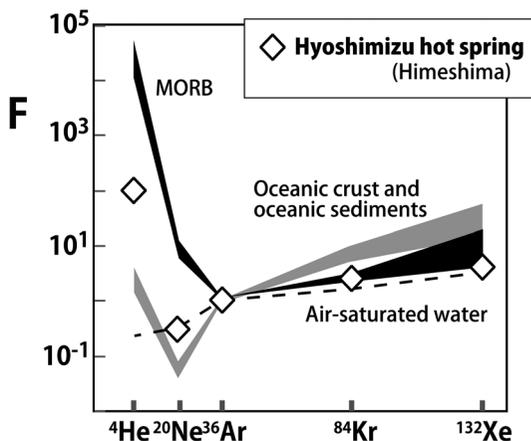


Fig. 10 Noble gas abundance pattern for bubble gas sample from the Hyoshimizu spring. Notation of F value is given in the text. Noble gas abundance pattern of air-saturated seawater shown as a broken line, and those of MORB and old oceanic crust and oceanic sediments shown as striped and dotted areas, respectively, are cited from Shimizu *et al.* (2005).

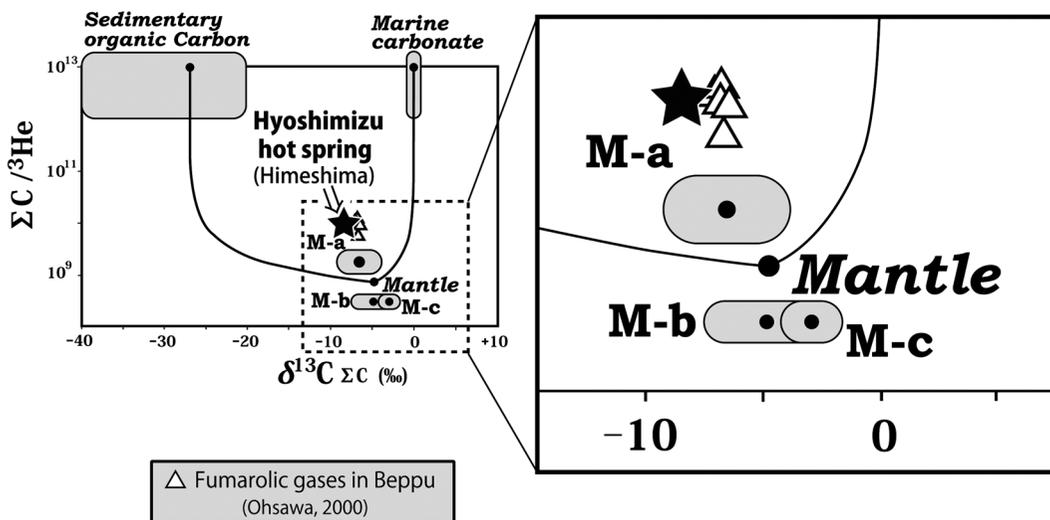


Fig. 11 Correlation between $\Sigma C / ^3He$ and $\delta^{13}C$ of Hyoshimizu spring waters before separating gas phase. Data of fumarolic gases in Beppu are cited from Ohsawa (2000). Model end members for mantle (M-a : Sano and Marty, 1995 ; M-b : Denis, 2002 ; M-c : Nishio *et al.*, 1998), marine 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.

に下式を用いて起源炭素の混合率が推算できる (Sano and Marty, 1995).

$$\delta^{13}\text{C}_s = \delta^{13}\text{C}_M \cdot M + \delta^{13}\text{C}_C \cdot C + \delta^{13}\text{C}_O \cdot O \quad [7]$$

$$1/(\Sigma\text{C}/^3\text{He})_s = 1/(\Sigma\text{C}/^3\text{He})_M \cdot M + 1/(\Sigma\text{C}/^3\text{He})_C \cdot C + 1/(\Sigma\text{C}/^3\text{He})_O \cdot O \quad [8]$$

$$M + C + O = 1 \quad [9]$$

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, 大文字はそれらの混合率を表し, 添字をもってそれぞれの $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\Sigma\text{C}/^3\text{He}$ 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) にあるマントル起源炭素, 海成炭酸塩, 堆積性有機物の値を引用し, そ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, マントル CO_2 が 4%, 海成炭酸塩が 65%, 堆積性有機物が 32% と計算され, 海成炭酸塩起源の CO_2 の寄与が大きく, 現在活動中の火山・地熱系にともなうマグマ性 CO_2 と同様な起源を有する, 地球の表層と内部間を行き来するリサイクル炭素からなることが示された.

5. おわりに

本研究によって, 姫島拍子水温泉の水は天水起源, 温泉に付随する遊離 CO_2 ガスはマグマ由来であることが判明した. また, 湧出後に鉱泉水から析出してくる黄褐色の温泉沈殿物は, 非晶質の水酸化第二鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) からなり, 鉄イオンの酸化還元状態を考慮した鉄質鉱物-溶存化学種間の熱力学的安定関係から予想される結果と一致することがわかった.

姫島拍子水温泉の天水由来の温泉水の湧出量 $30.6 \text{ L/分} = 16083 \text{ m}^3/\text{年}$ をまかなう集水面積を, 「蒸発, 表面流出, 地下浸透がそれぞれ同じくらい」というモンスーン気候帯の一般的な水収支 (例えば, 志賀・由佐, 2003) がここ姫島でも成り立つと仮定し, 姫島における平均年間降水量およそ 1300 mm (軸丸, 2008) を使って求めると, 推定される集水面積は 37115 m^2 となり, およそ 200 m 四方の狭いエリアに相当する. これは拍子水温泉の背後の小山「明神山」(Fig. 1 を参照) の平面的に見たサイズに対応し, そこに降った雨が地下に浸透し, それに対して地下からやってくるマグマ起源の CO_2 が溶け込み, 麓に冷たい炭酸泉として湧き出しているのが拍子水温泉であると推定される.

このように拍子水温泉は非常に単純な生成機構をもっていると結論できるが, マグマ起源と結論された CO_2 がいつの時代に活動したマグマに由来する CO_2 で, 地下の火山体のどこにどのような形で貯留されているのかという新たな疑問が生じる. これは水理地質学的に非常に興味深い問題で, 姫島 (火山) における将来のひとつの重要な研究課題となろう. また, 姫島には生活用水を確保するために掘削された井戸が存在し, 一般家庭用に使われていた (あるいは今も使われている?) 浅井戸も存在するという情報を得ているので, これらを利用した地下水調査から取り組んでみようと考えている.

謝 辞

現地調査と試料採取は, 姫島村村長のご理解ならびに姫島村役場水産・観光商工課の方々のご協力のもとに円滑に行うことができた. 水素, 酸素, 炭素の安定同位体測定は, ニューゼーランド地質核科学研究所の安定同位体研究室 (Stable Isotope Laboratory, GNS Science Limited) から支援をいただいた. 温泉沈殿物の FT-IR 測定は大分大学教育福祉科学部の大上和敏准教授にお願いし, 現地調査では大分県立大分舞鶴高校スーパーサイエンス・ハイスクール (SSH) の先生方, 生徒諸君の協力を得た. また, 原稿の改善に際して, 2名の匿名査読者からは有益なご意見・ご助言をいただいた. ここに記して感謝申し上げる.

引用文献

- Deines, P. (2002) : The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. *Earth-Science Reviews*, **58**, 247-278.
- Fischer, T.P., Sturchio, N.C., Stix, J., Arehart, G.B., Counce, D. and Williams, S.N. (1997) : The chemical and isotopic composition of fumarolic gases and spring discharges from Galeras Volcano, Colombia. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **77**, 229-253.
- 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.
- 一國雅巳 (1972) : 化学堆積物. 「無機地球化学」(無機化学シリーズ 14), 71-105, 培風館, 東京.
- 伊藤順一, 星住英夫, 巖谷敏光 (1997) : 姫島地域の地質. 地域地質研究報告 (5 万分の 1 地質図幅), 74 p, 地質調査所, 茨城.
- 軸丸勇士 (2008) : 離島生徒の学力向上のための新たな挑戦—5 年間の支援事業を通して—. 大分大学生涯学習教育研究センター紀要, **8**, 23-40.
- 河野 忠 (2003) : 大分県北部地域における湧水・地下水の水文学的研究. 大分県温泉調査研究会報告, **54**, 73-84.
- 川野田実夫, 森山善蔵 (1974) : 大分市塚野地区の鉱泉および地質調査. 大分県温泉調査研究会報告, **25**, 27-30.
- 北逸郎 (1995) : 別府-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.
- 木野村孝一 (2011) : 姫島の歴史—ロマンあふれる島への誘い—. 162 p, プランニング大分, 大分.
- Matsuda, J., Matsumoto, T., Sumino, H., Nagao, K., Yamamoto, J., Miura, Y.N., Kaneoka, I., Takahata, N. and Sano, Y. (2002) : The $^3He/^4He$ ratio of the new internal He standard of Japan (HESJ). *Geochem. J.*, **36**, 191-195.
- Nagao, K., Takaoka, N. and Matsubayashi, O. (1981) : Rare gas isotopic compositions in natural gases of Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **53**, 175-188.
- Nagao, K., Takaoka, N., Matsuo, S., Mizutani, Y., and Matsubayashi, O. (1980) : Change in rare gas composition of the fumarolic gases from the Showa-shinzan volcano. *Geochem. J.*, **14**, 139-143.
- Nishio, T., Sasaki, S., Gamo, T., Hiyagon, H. and 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.
- 大分県公害衛生センター (1983) : 温泉分析書, 公衛温第 1221 号.
- 大分県薬剤師会検査センター (2006) : 温泉分析書, 大薬検第 7R-18100032 号.
- 大沢信二, 網田和宏, 杜建国, 山田 誠 (2005) : 大分県南部地域の温泉の同位体地球化学的調査—臼杵市の六ヶ迫鉱泉—. 大分県温泉調査研究会報告, **56**, 5-9.
- 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, **54**, 7-14.
- 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.
- 田村紘基, 高橋謙一, 永山政一 (1977) : Fe^{2+} イオンの空気酸化反応に対する種々のオキシ水酸化

- 鉄(Ⅲ)の影響. 北海道大学工学部研究報告, **85**, 93-100.
- Saini-Eidukat, B. and Yahin, A. (1999) : Web-phreeq : a WWW instructional tool for modeling the distribution of chemical species in water. *Computers and Geosciences*, **25**, 347-353.
- 酒井拓哉, 大沢信二, 山田 誠, 三島壮智, 吉川 慎, 鍵山恒臣, 大上和敏 (2011) : 九州中央部の非火山地域に湧出する温泉の炭酸成分の起源. *温泉科学*, **60**, 418-433.
- Sano, Y. and Marty, B. (1995) : Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. *Chem. Geol.*, **119**, 265-274.
- 志賀史光, 由佐悠紀 (2003) : 水環境 (第2章), 「別府市誌 第5編」, 20-35, 別府市, 大分.
- 志賀史光, 川野田実夫, 江口芳彦 (1982) : 国東半島の温鉱泉の化学組成. 大分県温泉調査研究会報告, **33**, 77-80.
- 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.
- 下森弘之 (2005) : 姫島産の黒曜石とガラス質安山岩について～縄文時代早期の大分県地域を中心として～. *史学論叢*, **35**, 84-94.
- 高橋与一 (1989) : 姫島 その歴史と文化. 138 p, 大分合同新聞社, 大分.

本論文は, 大分県温泉調査研究会の委託事業として行った調査研究の報告2編に一部加筆し, まとめて研究論文としたものである. 大分県温泉調査研究会報告, 64号, 5-16, 平成25年(2013)年7月. 大分県温泉調査研究会報告, 65号, 16-24, 平成26(2014)年7月.