

3.2.1.2 阿蘇カルデラの火山性流体調査

【実施内容】

阿蘇カルデラのマグマ供給系の空間的広がりやマグマ起源揮発性物質のフラックスを明らかにするため、昨年度に引き続き地下水、湧水、温泉水、河川水の地球化学的調査を実施した。その結果、地下水系を介して河川水系に供給されるマグマ起源物質の塩素、イオウのフラックス量を求めることが出来た。また、イオウ同位体比を検討した結果、マグマから放出された火山ガスにより高硫化系の熱水系が形成され、現在その一部がカルデラ内北部に湧出している可能性が指摘できる。さらに、主成分分析を用いたマグマ起源熱水組成の検討の結果、阿蘇カルデラの内部において、深層から CO₂ が供給されており、その流体上昇に地域特性があると考えられること等が分かった。このほか、カルデラ噴火を引き起こす珪長質マグマが地下に存在しているかどうかを判別するため、マントルから供給された苦鉄質マグマが結晶分化を行いつつ、珪長質マグマが生成する各過程において放出される熱水の組成（特に C/Cl 比）について単純なモデルを用いて計算を行っている。その結果、阿蘇カルデラの地下には、苦鉄質マグマが存在し、珪長質マグマは存在していない可能性を強く示唆している。

【研究成果】

はじめに

本年度は、以下の項目について検討を実施している。

1. 地下水・河川水調査によるマグマ起源熱水上昇の広域分布の解明、
2. マグマから放出される熱水流体の放出源の検討、
3. マグマ起源熱水の組成の検討、
4. 深部マグマの状態推定手法の検討、

(1) 地下水・河川水調査によるマグマ起源熱水上昇の広域分布の解明

1) カルデラ外側周辺部の河川調査

マグマ起源熱水上昇の広域分布の解明のための現地調査を、2017年12月7日～15日に阿蘇カルデラの外側周辺において行った。調査地点数は、白川、坪井川流域9ヶ所、菊池川流域21ヶ所、筑後川（大山川）流域20ヶ所、大野川流域25ヶ所、五ヶ瀬川流域18ヶ所、緑川流域39ヶ所、合計132ヶ所である。調査地点の選定にあたっては、阿蘇カルデラの北西側に位置するくじゅう連山方向から流下する溪流を選ばないように注意した。河川調査を行なった地点は、図3.2.1.2-1に示している。現地調査では、水温、pH、河川流量等の現地で計測可能な水文データを測定した。調査で採取した水試料について、主成分陽イオン、陰イオン組成の分析を行った。

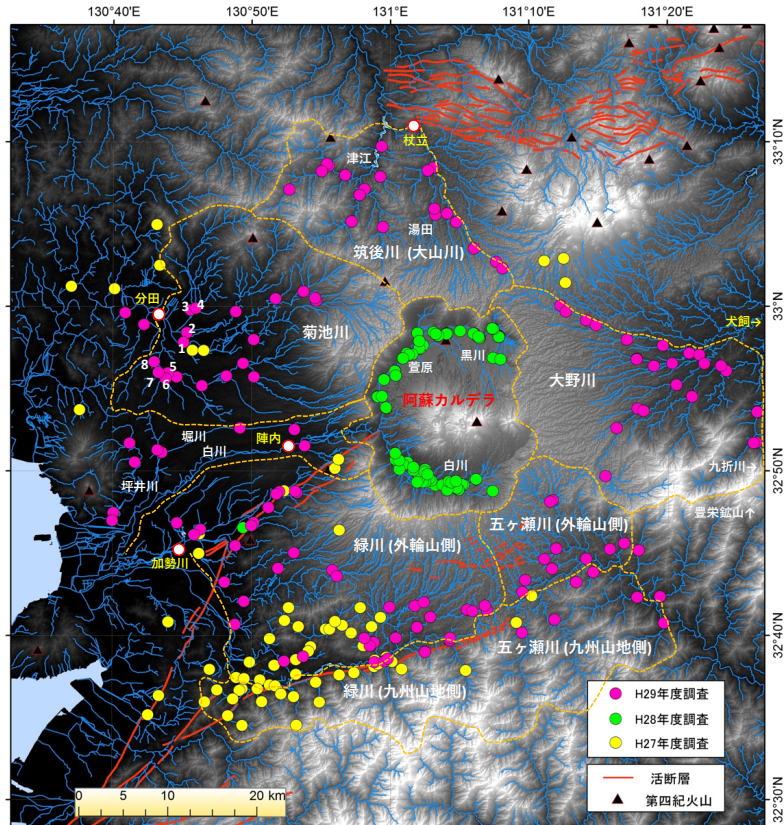


図 3.2.1.2-1 熊本県中部地域（九州山地の北部から熊本市および阿蘇カルデラ周辺の地域）における河川調査地点

○：国土交通省河川流量観測地，1～8：菊池川水系において流量検証を実施した河川（1：菊池川,2：迫間川,3：上内田川,4：木野川,5：合志川,6：上生川,7：夏目川,8：豊田川）。

1-1) 河川流量

マグマ起源物質の河川系への供給量を推定するためには、河川に含まれるマグマ起源成分濃度と河川流量値が必要である。一般に、河川は流量観測を行っても、伏没している流量が観測できないため、正確な流動量を推定するための検討を行なう必要がある。そのため、まず国土交通省の河川流量観測値（平均流量・平水流量・低水流量、<http://www1.river.go.jp/>）と降水量値（<http://nlftp.mlit.go.jp/ksj/index.html>）等を用いて検討を行った。本年度河川調査を行なった地点の近傍にある国土交通省の河川流量観測地点として菊池川の分田観測点（山鹿市下分田）がある。国土数値情報の降水量データから菊池川源流部から分田観測点付近までの降水量は2250mm/yearと推定される。蒸発散量を800mm（近藤ほか，1992）と仮定すると、菊池川およびその支流を合わせた分田観測点付近までの流域面積は551km²であることから、推定される年平均流量は25.4m³/secとなる。この推定値は、分田観測点における平均流量の1993年から2014年までの平均26.1 m³/secとよく一致している。つまり、仮定した年間蒸発散量800mmは、この地域において用いることができると考えられる。一方、観測期間中の河川流量は平均流量とは異なるため、調査期間中の河川流量を別途推定する必要がある。本年度の河川調査を分田観測点ま

で合流する菊池川、迫間川、上内田川、木野川、合志川、上生川、夏目川、豊田川（図 3.2.1.2-1 の 1～8 地点）において行ない、その合計の流量は $11.4 \text{ m}^3/\text{sec}$ であった。上記の 8 観測点はいずれも分田観測点から 5km 程度上流であること、分田観測点における平水流量と低水流量の 1993 年から 2014 年までの平均は $13.9 \text{ m}^3/\text{sec}$ と $10.8 \text{ m}^3/\text{sec}$ であることを考えると、本年度の河川調査の期間はおよそ平水流量に相当する時期であると推定される。平水流量値は 1 年のうち 185 日（およそ半年）はその流量を上回る流れがないという意味なので、この時期の河川水は浅層地下水を代表するものと考えて良い。また、平水流量と平均流量の比は、菊池川（分田）0.533、白川（陣内）0.708、筑後川（杖立）0.648、緑川（加勢川）0.800、大野川（豊後大野市犬飼、調査地域の東方）0.565 と計算でき、その平均は 0.651 となった。以上から、フラックス計算に用いる河川流量値は、年降水量、蒸発量および流域面積から年平均流量を求め、その 0.65 倍の量であったと仮定して次節で取り扱う。

1-2) 水質分析とその結果

マグマ起源の成分濃度を求めるには、人為起源や海塩起源の成分を差し引く必要がある。河川水試料の化学分析を行なったところ、 NO_3 、 NH_4 、 NO_2 各イオン濃度が高い地点が相当数見られた。 NO_3 、 NH_4 、 NO_2 各イオンはすべて人為起源であると考えられ、それらの起源の 1 つとして硫酸、塩酸、硝酸といった化学肥料があると考え、 NO_3 、 NH_4 、 NO_2 各イオンと関連する人為起源の Cl イオン、 SO_4 イオンが存在すると考えられる。

NO_3 、 NH_4 、 NO_2 各イオン濃度を合計した N 濃度が 0 となる時の Cl イオン濃度、 SO_4 イオン濃度を求めると、それぞれ 1.4mg/L 、 1.2mg/L となった。N/(Cl-1.4)比、N/(SO₄-1.2)比（いずれも重量比）を取ると、最大値は 1.456 および 0.907 となった。ここから、人為起源の Cl イオンおよび SO_4 イオンの濃度は N/1.456、N/0.907（重量比）で表すことができると考えられるので、その分を差し引き、残った分が人為的な影響がない Cl および SO_4 イオンであると考え、その分を差し引き、残った分が人為的な影響がない Cl および SO_4 イオンであるとする。人為的な影響を除去した Cl イオン濃度の分布を図 3.2.1.2-2 に、 SO_4 イオン濃度の分布を図 3.2.1.2-3 にそれぞれ示した。

河川水中に含まれる Cl イオンおよび SO_4 イオンの起源としては、マグマ起源物質以外にも、降水に含まれる可能性（例えば海塩起源）がある。宮本・古澤（2016）が熊本県の降水のモニタリングとして示した結果は、 Cl イオンおよび SO_4 イオンの濃度の平均として、宇土市で 0.68mg/L 、 1.1mg/L 、八代市で 0.77mg/L 、 2.3mg/L 、阿蘇市で 0.81mg/L 、 1.5mg/L であった。図 3.2.1.2-2 および図 3.2.1.2-3 から、人為的な影響を除去した Cl イオンおよび SO_4 イオンの濃度が 1.5mg/L あるいは 2.5mg/L 以下という非常に濃度の低い場所が見られることがわかる。このような低い濃度の河川水において、海塩起源の Cl イオンおよび SO_4 イオンの影響を無視することはできない。ここでは、調査地域の降水に含まれる Cl イオンおよび SO_4 イオン濃度は、宮本・古澤（2016）が宇土市、八代市および阿蘇市で観測した降水の Cl イオンおよび SO_4 イオン濃度の平均（ 0.75mg/L および 1.6mg/L ）であると仮定し、次節で取り扱うマグマ起源揮発物質のフラックス計算時に、降水に含まれる海塩起源の Cl イオンおよび SO_4 イオン濃度を用いて除去することとする。

降水の Cl イオンおよび SO_4 イオン濃度は 0.75mg/L および 1.6mg/L という非常に低濃度であ

るので、人為的な影響を除去している図 3.2.1.2-2 および図 3.2.1.2-3 で例えば Cl イオン濃度が 5mg/L 以上、SO₄ イオン濃度が 15mg/L 以上あるような河川調査地点が多数存在する地域は、マグマ起源の Cl あるいは S の供給地域であると考えられる。図 3.2.1.2-2 および図 3.2.1.2-3 でそのような地点を囲むと、Cl の上昇地域として阿蘇カルデラ内と菊池川流域、S の上昇地域として阿蘇カルデラ内、菊池川流域および筑後川（大山川）流域が考えられる。

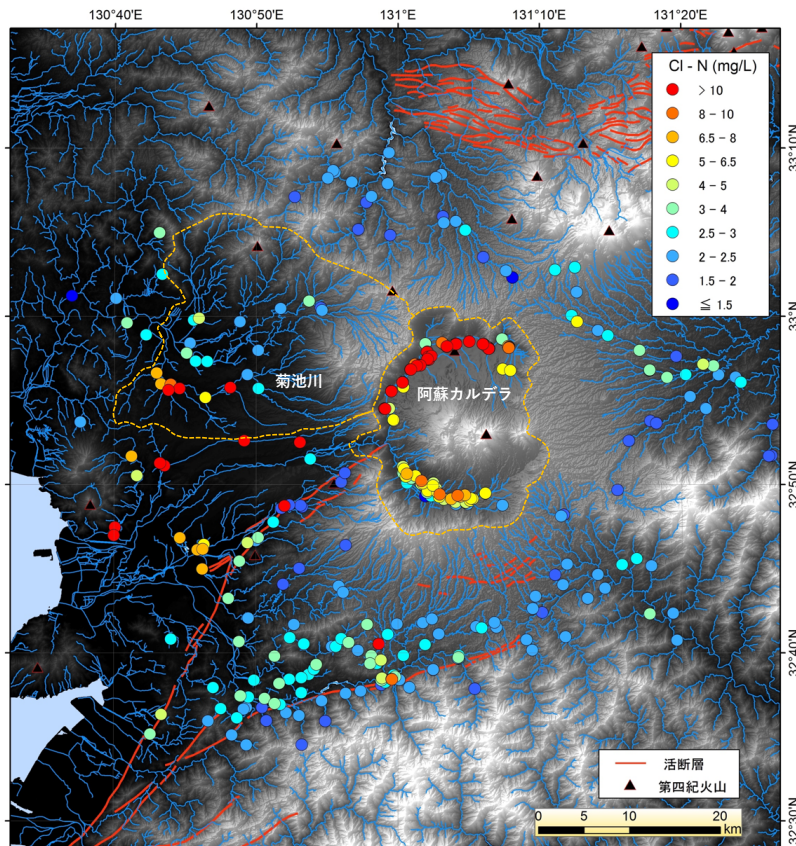


図 3.2.1.2-2 熊本県中部地域（九州山地の北部から熊本市および阿蘇カルデラ周辺の地域）の河川水の人為的な影響を除去した Cl イオン濃度の分布

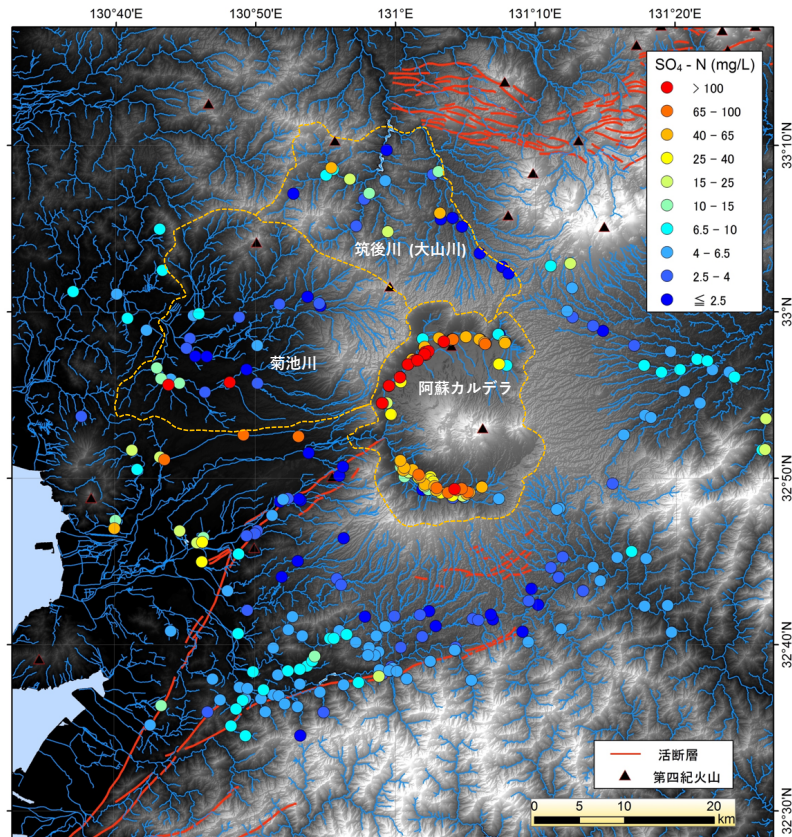


図 3.2.1.2-3 熊本県中部地域（九州山地の北部から熊本市および阿蘇カルデラ周辺の地域）の河川水の人為的な影響を除去した SO_4 イオン濃度の分布

2) マグマ起源熱水の上昇域の分布

図 3.2.1.2-4 に、本年度調査した河川水の人為的な影響を除去した Cl イオン濃度と SO_4 イオン濃度の関係を示した。図 3.2.1.2-4 には、玉名、菊池、熊本および八代地域の深層地下水と阿蘇カルデラ内北西部萱原付近で得られる深層地下水の Cl イオン濃度と SO_4 イオン濃度（高橋ほか、投稿中）の関係も同時に示した。

産業技術総合研究所（2017）は、阿蘇カルデラ内を流れる白川と黒川の河川水の Cl イオンと SO_4 イオンはマグマ起源であることを示した。図 3.2.1.2-4 を見ると、本年度調査したほとんどの河川水の Cl イオン濃度と SO_4 イオン濃度の関係は、昨年度調査を行なった阿蘇カルデラ内を流れる白川と黒川の河川水の Cl イオン濃度と SO_4 イオン濃度の関係に類似することから、本年度調査を行なったほとんどの地点の河川の Cl イオンと SO_4 イオンの起源は阿蘇火山のマグマ起源であると考えて良いことを示唆している。

図 3.2.1.2-4 を見ると、本年度河川調査した地点で、阿蘇カルデラ内を流れる白川と黒川の河川水の Cl イオン濃度と SO_4 イオン濃度の関係に類似していない地点は、菊池川支流の 2 点、筑後川（大山川）支流の 4 点、および大野川支流の 1 点である。

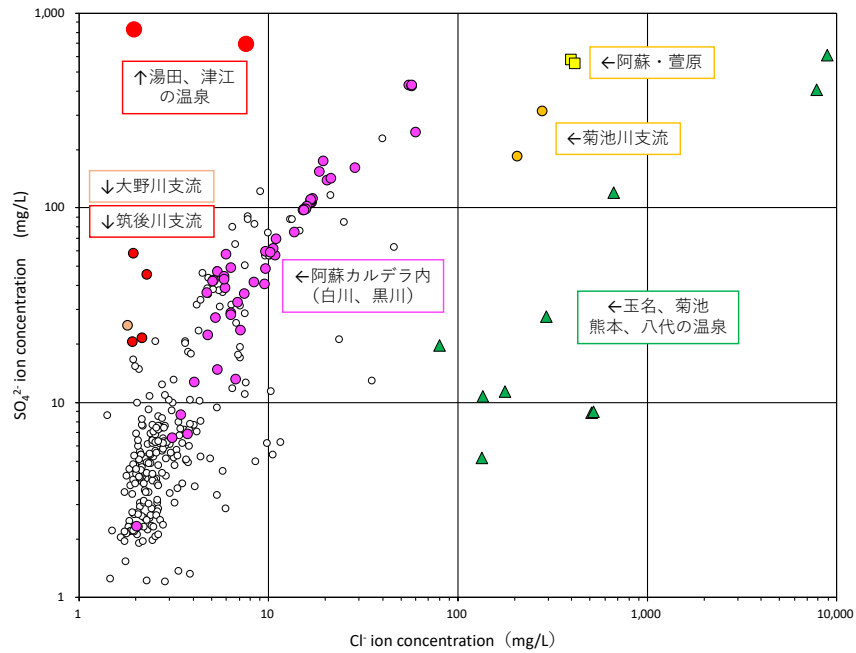


図 3.2.1.2-4 熊本県中部地域（九州山地の北部から熊本市および阿蘇カルデラ周辺の地域）の河川水の人為的な影響を除去した Cl イオン濃度と SO₄ イオン濃度の関係

菊池川支流の2点は、Cl イオン濃度と SO₄ イオン濃度がそれぞれ (279, 316mg/L) と (205, 184mg/L) というように、本年度河川調査を行なった地点の中で際立って高い濃度を示した。図 3.2.1.2-4 に示したように、菊池川支流の2点の Cl イオン濃度と SO₄ イオン濃度の関係は、阿蘇カルデラ内北西部萱原付近で得られる深層地下水の Cl イオン濃度と SO₄ イオン濃度の関係に非常に類似している。阿蘇カルデラ内本塚火山周辺から得られる赤水の SO₄ イオンの濃度と硫黄同位体比の関係から、端成分として阿蘇谷に広く分布する黒泥土中の黄鉄鉱の酸化溶解物を起源とする端成分 A、降水に含まれる火山ガス由来のエアロゾルを起源とする端成分 S および火山ガスに由来する二酸化硫黄 (SO₂) の自己酸化還元反応で生成した端成分 V の3者を認めた。阿蘇カルデラ内北西部萱原付近で得られる深層地下水の SO₄ イオンの濃度と硫黄同位体比の関係は、上述した端成分 A と端成分 V の混合線の近くにあり、マグマ起源であると考えられる。菊池川流域にも、Aso-1 火砕流に先立ち合志層、津森層、下陣層という河成礫層あるいは湖成層を堆積させた地溝性の凹地の存在 (町田ほか, 2001)、Aso-2 火砕流上部と Aso-4 火砕流に先立つ花房層という湖成層中にリモナイトの存在、および現実にリモナイト層を溶出することを観察できる現場が菊池川流域に存在する (田口, 2005) ことが知られている。これらのことは、本年度調査を行なった菊池川流域の河川の Cl イオンと SO₄ イオンの起源はマグマ起源であることを示唆している。

筑後川 (大山川) 支流の4点は Cl イオン濃度が 2mg/L 程度であるのに対し SO₄ イオン濃度が最高で 58mg/L にもなる地点である。南小国町資料によれば、調査地点と同じ流域にある湯田温泉では、Cl イオン濃度 2.1mg/L、SO₄ イオン濃度 825mg/L という温泉水が自然湧出している。同様に調査地域内 (津江) にある温泉でも、SO₄ イオン濃度が Cl イオン濃度に比べ非常に高い温泉水が得られる。これらのことを考え合わせると、筑後川 (大山川) の上流地域には、湯田川の

流域にある湯田温泉のような、Clイオン濃度に乏しく、SO₄イオン濃度が非常に高い深層地下水が他にも湧出している可能性が考えられる。図 3.2.1.2-5 に、熊本県中部地域（九州山地の北部から熊本市および阿蘇カルデラ周辺の地域）の河川水、湧水、井戸水等の浅層地下水の S/Cl 比の分布を示した。図 3.2.1.2-5 には、阿蘇カルデラの周辺において行われた河川水、湧水、井戸水等の浅層地下水に関する既存調査(永井ほか, 1986; 島野, 1994a, 1994b, 1997; 島野・永井, 1990, 1991; 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 1991)の結果も同時に示した。図 3.2.1.2-5 に示したように、筑後川（大山川）の上流地域では、阿蘇火山あるいは九重火山からも離れた場所に、河川水の S/Cl 比が高い場所が存在していることが示されている。大野川の1点（九折川）については上流部に豊栄（九折）鉱山が稼行していたという情報以外存在しないが、図 3.2.1.2-5 にも示したように九折川から分水嶺を越えた反対側の五ヶ瀬川の支流においても河川水の S/Cl 比が高いことを示す場所がある。本地域については、マグマ起源物質が付加されているのかについては現状では明らかではないので、さらに詳細な調査が必要であると考えられる。

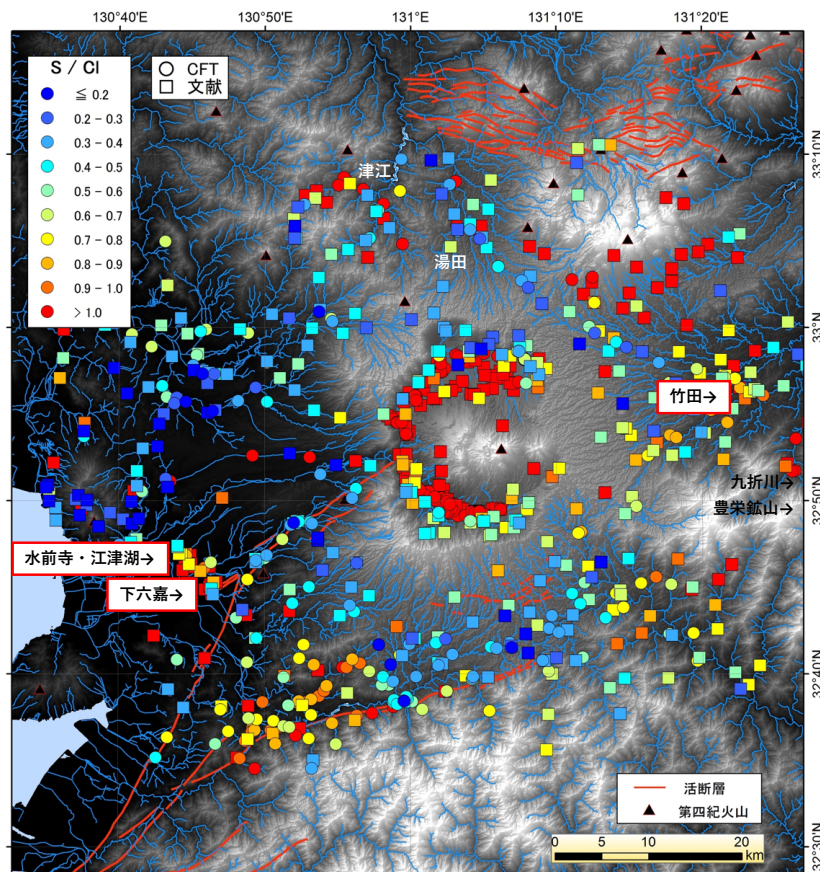


図 3.2.1.2-5 熊本県中部地域（九州山地の北部から熊本市および阿蘇カルデラ周辺の地域）の河川水、湧水、井戸水等の浅層地下水の S/Cl 比の分布

3) マグマ起源揮発性物質の地下水系へのフラックスの推定

マグマ起源ガスの地下水系へのフラックスを推定するため、カルデラ周辺の河川を、筑後川(大山川)、菊池川、大野川、緑川(外輪山側)、五ヶ瀬川(外輪山側)、緑川+五ヶ瀬川(九州山地側)の各水系に分け、河川を流下している Cl と S の量を推定した。計算は以下のように行なった。

- (1) 各河川において、人為的な影響および降水に含まれる海塩を除去した Cl および SO₄ イオン濃度を計算し、これをマグマ起源揮発物質濃度とする。
- (2) 各水系において、平水時の河川流量(平均流量 x 0.65) の推定値を求める。
- (3) 各水系における平水時の河川流量とマグマ起源 Cl と S 濃度を用いて各々の流域に上昇する Cl および S のフラックスを計算する。

図 3.2.1.2-6 に、各水系における Cl と S の上昇量(ton/day)を示した。

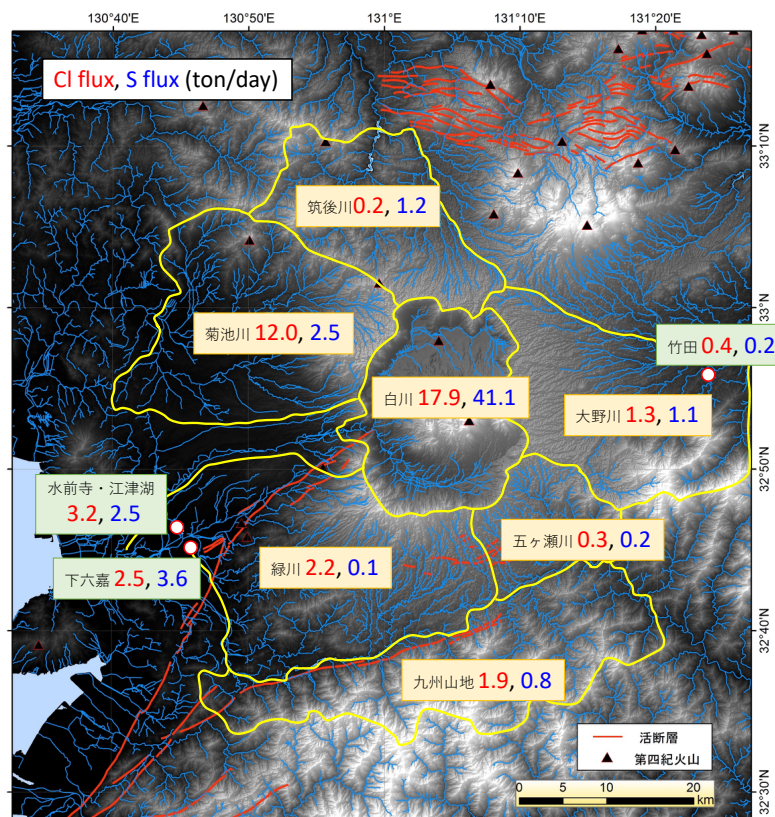


図 3.2.1.2-6 熊本県中部地域(九州山地の北部から熊本市および阿蘇カルデラ周辺の地域)の各水系における Cl, S のフラックス量

図 3.2.1.2-6 から、最大の Cl と S の放出が見られるのは白川(阿蘇カルデラ)であり、その量は Cl で 18ton/day, S で 41ton/day であることがわかる。その他の地域は、Cl に関しては菊池川で 12ton/day と白川の 2/3 割程度の放出量が推定されるが、それ以外の地域は 0.2-1.9ton/day と、多くても白川の 1/10 程度であると計算された。一方 S に関しては一番放出量大きい菊池川でも 2.5 ton/day と白川の 1/10 以下であり、その他の地域は 0.2-1.2 ton/day 程度と、多くても白川の 1/30 以下であると計算された。菊池川の Cl フラックスが高い理由が不明であるが、それ

以外の地域では Cl, S フラックスともに非常に低く, 阿蘇火山からのマグマ起源ガスの地下水系への影響は, 白川(阿蘇カルデラ内)以外ほとんどないことが推定できる。

図 3.2.1.2-6 には, 熊本平野中央部にある水前寺・江津湖, および下六嘉湧水群, および竹田盆地にある竹田湧水群における Cl と S のフラックスを計算した。人為的な影響は上述(1)と同じ方法で除去した。水前寺・江津湖, および下六嘉湧水群の化学組成は島野(1994a)を, 竹田湧水群の化学組成は島野(1994b)をそれぞれ参照した。また, 湧水量は環境省の水環境総合情報サイト(<https://water-pub.env.go.jp/water-pub/mizu-site/>)の名水百選および平成の名水百選の情報ページを参照して, 水前寺・江津湖湧水群: 40 万 m³/day, 下六嘉湧水群 35 万 m³/day, 竹田湧水群 7 万 m³/day とした。図 3.2.1.2-6 から, 竹田湧水群の Cl と S のフラックスは 0.4ton/day および 0.2ton/day であり, 大野川の Cl と S のフラックス, 1.3ton/day, 1.1ton/day の一部であると考えることが可能である。一方, 水前寺・江津湖湧水群の Cl と S のフラックス 3.2 ton/day および 2.5ton/day, および下六嘉湧水群の Cl と S のフラックス 2.5 ton/day および 3.6ton/day は湧水群が位置している緑川水系からでは全く供給することができないことがわかる。

次に, 図 3.2.1.2-5 からわかることとして, 水前寺・江津湖湧水群, および下六嘉湧水群はいずれも相対的に S のフラックスが多いことがわかる。図 3.2.1.2-5 と図 3.2.1.2-6 から, 地理的に見て水前寺・江津湖湧水群, および下六嘉湧水群に影響を及ぼすことができる相対的に S フラックスが多い流域は白川(阿蘇カルデラ)流域のみであることがわかる。また, 詳細に見ると, 水前寺・江津湖湧水群では下六嘉湧水群にくらべ相対的に Cl フラックスが多いこともわかる。これは水前寺・江津湖湧水群が相対的に Cl の多い地域からも影響を受けている可能性を示唆している。熊本県・熊本市(2005)には熊本平野への地下水流動系として, ①阿蘇外輪山西部(菊池台地)→白川中流域の地下水プール→高遊原台地→江津湖付近で南部の緑川方向からの地下水流と合流→有明海という戸島山の南側を通る経路と, ②菊池台地北部(菊池市旭志, 泗水町, 植木町)→熊本平野という弁天山と群山および金峰山, 竜田山と小山山との間を通る経路があることが示されている。菊池ほか(2012)には, 熊本平野の第二地下水の流線軌跡図が示されており, 上述した①の経路の地下水流動系は江津湖と下六嘉湧水群に, ②の経路の地下水流動系は水前寺湧水群に繋がっていることが推定されている(図 3.2.1.2-7)。

これらのことは, 図 3.2.1.2-5 と図 3.2.1.2-6 から推定された主たる影響が白川からであることと, 水前寺・江津湖湧水群が相対的に Cl の多い地域(北方の菊池川流域)からも影響を受けている可能性があることを支持していると考えられる。これらのことは, 各水系におけるフラックスを考察するときに, 熊本平野と竹田盆地に存在する湧水群については, 上流域で伏没した地下水が起源になっており, 別の独立した系としてフラックスを考慮する必要がないことを意味している。

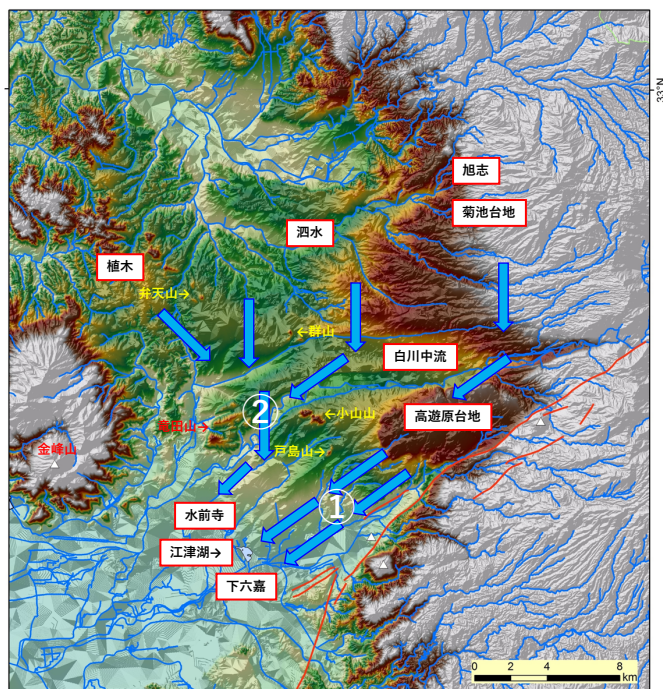


図 3.2.1.2-7 菊池盆地から熊本平野にかけての地下水流動系の概念図

以上をまとめると、阿蘇カルデラの外側における河川系へ供給されるマグマ起源物質の Cl, S フラックス量は、菊池川、筑後川（大山川）、大野川、五ヶ瀬川および緑川の各流域において考えられ、合計 16.1 ton/day および 5.1 ton/day と見積もられた。阿蘇カルデラ内の河川を通して流下する Cl, S フラックス（それぞれ 17.9 ton/day および 41.1 ton/day）と比較すると、Cl フラックスはほぼ同量、S フラックスは約 1/8 の量である。阿蘇カルデラの周辺地域では、河川系に供給される S フラックスは阿蘇カルデラ内が全体の約 90% であり、カルデラの外側への S の供給は少ないことがわかる。また、Cl フラックスは阿蘇カルデラ内が 53%、カルデラの外側では菊池川流域が 35% であったが、その他の地域は小さい。菊池川流域は阿蘇カルデラから 10-20km 離れており、阿蘇火山に関連した活動であるかどうかは検討する必要がある。菊池川流域内に上昇するマグマ起源の Cl の原因については、現時点ではよくわからないが、フラックス(12ton/day) がかなり大きいことから、地下に熱水を供給するマグマ活動が存在する可能性がある。

(2) マグマから放出される熱水流体の放出源の検討

1) 阿蘇谷の本塚火山の稠密地下水調査によるマグマ起源成分の放出源の検討

本塚火山は、本塚、北塚、灰塚の 3 つの小丘からなる独立したひとつの火山の火口跡であり、最後のカルデラ噴火（阿蘇 4）の後に活動した中央火口丘群に分類される。その溶岩の K-Ar 年代は約 4 万 6000 年前であり（渡辺，2001），各塚の基部には、阿蘇谷が一時的に湖であったことを示す細かい節理の発達した多孔質岩塊の累積からなる水中溶岩が点々と露出している（小野・渡辺，1985）。

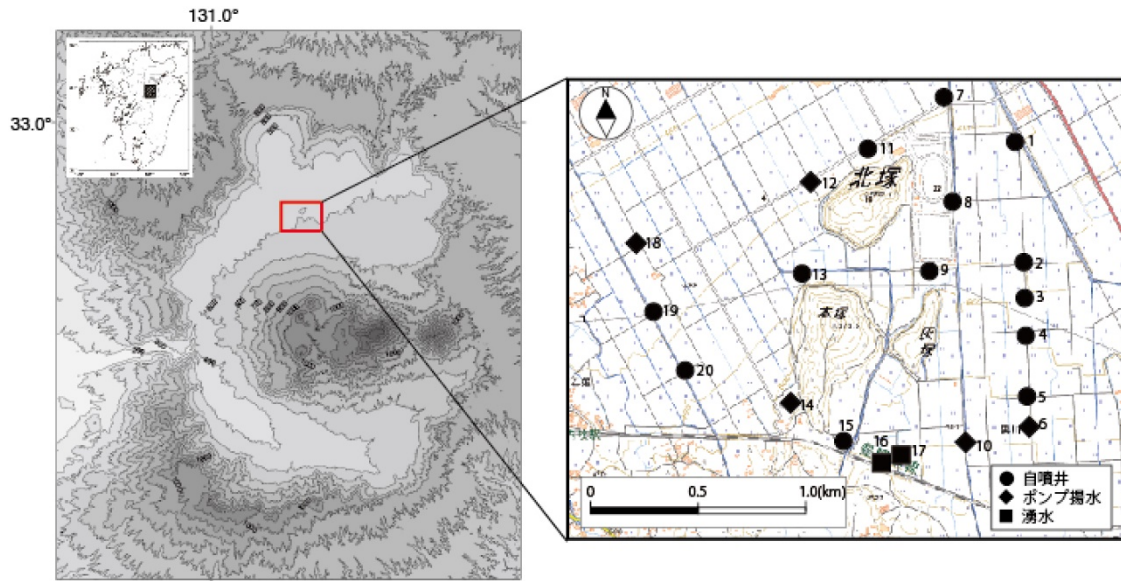


図 3.2.1.2-8 試料採取地点. 黒丸 (●) は自噴井地下水試料, 黒菱形 (◆) はポンプ揚水地下水試料, 黒四角 (■) は湧水試料を採取した地点を表す.

また、この地域の年間降水量は、3,400mm に達するほどであり、透水性の高い中央火口丘群や外輪山に降る雨水は山体斜面上を流れることなく地下に涵養され、カルデラ底に湧水や地下水として現れる。このカルデラ内の豊富な地下水や湧水は、これまでも地球化学的調査が行われ、本節で調査した本塚火山周辺域の水は、永井ほか (1986) にて“赤水型地下水”に分類されている。この“赤水型地下水”は、Ca-SO₄型の水質で、阿蘇カルデラ内の他の地下水に比べて、相対的に酸性度と水温が高いことが報告されている (田中, 2000)。また、小川ほか (2006) により、硫黄同位体を指標として水質形成のメカニズムを明らかにしようと試みられているが、明確な説明を得るには至っていない。鍵山ほか (2012) は、VLF-MT 調査によって本塚火山の3つの火山体に囲まれた地域において 1000 μ S/cm 以上の高い電気伝導度を検出しており、火山体の深部から温度は高くないが溶存成分を多く含む水が供給されていると考えているが、その由来については不明な点が多い。本稿では、本塚火山エリアの地下水の成り立ちに関して検討を行い、地下水の主成分を形成するイオウ種についてイオウ同位体比を用い、その起源の検討を行った。

表 3.2.1.2-1 本塚火山および周辺地域の地下水・湧水の化学・同位体分析データ

試料採取日	水温 (°C)	pH	(mg/L)								HCO ₃	SO ₄	NO ₃	Cl	Ca	Mg	DIC	δ ¹³ C_DIC (%)	δ (‰)	
			Na	K	Ca	Mg	Cl	NO ₃	SO ₄	HCO ₃									δD	δ ¹⁸ O
1	2017/1/24	15.7	7.09	54.6	5.7	88.7	38.9	45.1	n.a.	387.3	46.57	-7.97	11.6	-56.1	-8.79	15.1				
2	2016/10/24	17.1	6.55	51.2	11.1	111.0	56.7	69.4	0.4	426.2	43.33	-9.23	14.29	-54.7	-8.59	12.5				
3	2017/1/24	17.8	5.79	112.2	12.9	270.0	137.6	152.1	n.a.	1114.9	18.83	-5.21	22.5	-56.3	-8.80	13.6				
4	2017/1/24	18.3	5.96	83.8	13.0	167.0	89.9	101.6	0.6	731.1	15.3	-4.92	17.7	-54.8	-8.58	13.8				
5	2016/11/29	16.4	6.63	30.6	7.8	48.7	26.4	24.4	1.9	236.7	13.94	-5.25	9.83	-53.7	-8.37	13.1				
6	2016/8/24	16.3	5.5	28.9	7.2	50.7	25.5	27.9	2.0	215.4	7.14	-5.49	10.91	-53.5	-8.51	12.9				
7	2017/1/24	22.8	6.96	166.6	13.3	175.7	105.2	116.3	n.a.	879.1	105.35	-6.28	29.0	-54.9	-8.56	15.8				
8	2017/1/25	17	6.43	85.3	12.6	114.6	58.4	56.2	n.a.	554.9	42.52	-8.65	12.3	-56.0	-8.67	15.8				
9	2017/1/26	17.2	6.31	49.3	9.5	91.3	38.6	34.8	n.a.	391.8	56.13	-13.91	22.2	-51.0	-7.85	-0.4				
10	2017/1/25	18.4	6.36	138.5	22.6	334.9	151.0	161.9	n.a.	1376.0	50.25	-4.20	20.1	-55.5	-8.65	15.6				
11	2017/1/24	26.9	6.84	269.5	19.0	194.1	120.7	145.1	n.a.	1082.5	167.72	-6.34	40.5	-54.2	-8.54	15.3				
12	2016/8/26	26.1	6.97	276.3	21.8	251.4	148.3	168.6	n.a.	1255.7	111.84	-7.73	30.44	-54.4	-8.44	13.8				
13	2017/1/26	20.7	6.44	203.7	41.1	324.4	174.2	189.7	n.a.	1611.8	65.02	-5.69	21.2	-54.8	-8.43	16.2				
14	2017/1/25	18.4	5.95	92.5	15.4	184.0	80.5	97.1	n.a.	792.2	19.2	-2.98	15.6	-56.0	-8.76	14.7				
15	2016/12/2	15.4	5.60	19.0	6.0	29.0	15.2	16.6	2.8	131.6	8.8	-7.81	11.03	-53.6	-8.33					
16	2017/1/24	16.7	6.66	12.1	7.6	20.1	7.5	8.2	9.6	47.5	47.5	-15.51	13.3	-50.2	-7.73	9.1				
17	2017/1/26	17	5.7	42.3	11.0	80.1	39.9	34.1	n.a.	406.4	16.04	-17.64	22.8	-48.8	-7.66	12.3				
18	2017/1/25	12.1	5.44	62.7	11.8	116.9	57.3	76.1	n.a.	513.8	13.3	-3.66	11.8	-55.1	-8.61	15.8				
19	2017/1/26	16	6.32	29.8	6.7	37.7	21.9	23.4	0.4	195.9	20.18	-5.14	11.4	-53.5	-8.47	13.2				
20	2017/1/26	13.9	6.72	32.8	4.7	38.0	24.6	23.8	n.a.	206.2	24.66	0.07	5.7	-53.7	-8.42	13.5				

1-1) 水質の把握と水の由来の特定

この地域の地下水のほとんどは井戸水で、夏期に農業用水としてポンプによる揚水を行なっているが、冬期の農閑期に揚水を止めると、その多くは自噴井となる。特に標高が 500m よりも低い地点の井戸が自噴しており、またその水量も多い傾向がみられた。本調査では、調査地域全体を網羅するように、自噴する井戸水（自噴井）を中心に、揚水を止めている時期にも自噴しないいくつかの井戸についてもポンプで揚水した地下水（ポンプ揚水）を採水した。また、湧水もいくつか確認できたので、それらも採取した。採取日は、2016年8月24日、8月26日、10月24日、11月29日、12月2日、2017年1月24日～26日であり（表 3.2.1.2-1 に記載）、採取地点を図 3.2.1.2-8 に示す。

採取したそれぞれの試料について、一般水質 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- の各濃度)、各種安定同位体比測定 (水の δD と $\delta^{18}\text{O}$, 全溶存炭酸 (DIC) の $\delta^{13}\text{C}$, 硫酸イオン (SO_4) の $\delta^{34}\text{S}$) を下記に示す方法によって行った。分析・測定の結果を表 3.2.1.2-1 に示す。

1-2) 水質の特徴と起源

この地域の地下水・湧水は、濃度に幅があるが、溶存化学成分のうち陽イオン、陰イオンのそれぞれで卓越するものは、 Ca と SO_4 であり、 Ca-SO_4 型の水質を示した (図 3.2.1.2-9)。この特徴は、パイパーダイアグラム上にも表れている (図 3.2.1.2-10)。この地域にあって唯一例外的な存在は湧水の 16 であり、他に比べて陰イオンに占める HCO_3 の比率が大きい。また、3つの小丘を囲むように溶存成分の多い地下水が分布している傾向のあることも見て取れる (図 3.2.1.2-9)。

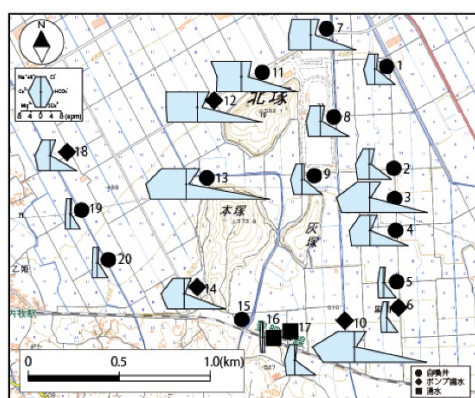


図 3.2.1.2-9 本塚火山地域の地下水・湧水のへキサダイアグラム

黒丸 (●) は自噴井地下水試料, 黒菱形 (◆) はポンプ揚水地下水試料, 黒四角 (■) は湧水試料を採取した地点を表す。

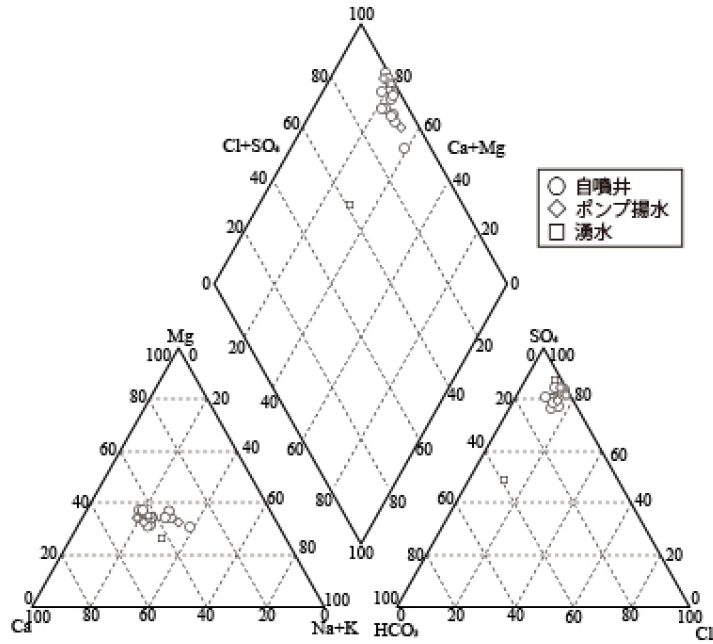


図 3.2.1.2-10 本塚火山地域の地下水・湧水のパイパーダイアグラム

丸 (○) は自噴井地下水試料, 菱形 (◇) はポンプ揚水地下水試料, 四角 (□) は湧水試料を表す.

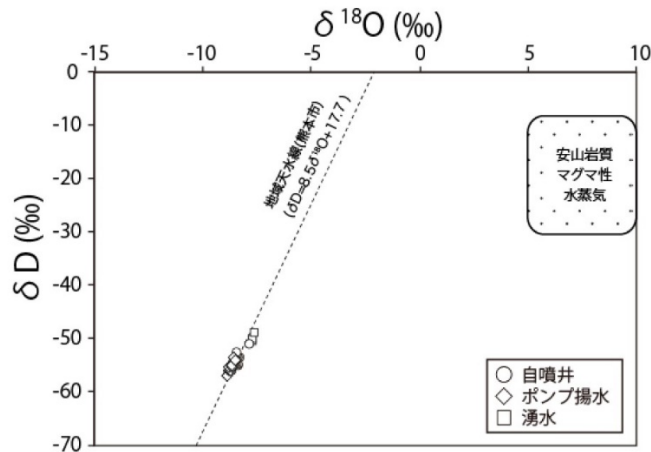


図 3.2.1.2-11 地下水・湧水の水素・酸素同位体組成 (δD-δ¹⁸O)

丸 (○) は自噴井地下水試料, 菱形 (◇) はポンプ揚水地下水試料, 四角 (□) は湧水試料, 点線は熊本市の降雨より求められた地域天水線 (田上, 2009), ドットの角丸四角は安山岩質マグマ性水蒸気を示す同位体比の範囲 (Giggenbach, 1992) を示す.

この地域の地下水・湧水の水素・酸素同位体組成 (δD-δ¹⁸O), 熊本市の降雨より求められた地域天水線 (田上, 2009), 安山岩質マグマ性水蒸気を示す同位体比の範囲 (Giggenbach, 1992) を図 3.2.1.2-11 に示した. 天水起源の水にマグマ性の水蒸気が混入した地下水・湧水の場合, 天水と安山岩質マグマ性水蒸気を示す同位体比を結ぶ直線上にプロットされるが, この地域の水試

料は、ほぼ天水線上にプロットされた。これは、今回採取したこの地域の地下水・湧水の起源は天水であり、降雨が涵養したものであることを示している。また、湧水の同位体組成は、井戸水のそれより高い値を示すことが際立った特徴である。この関係は、湧水を形成する地下水の方が井戸から流出する地下水よりも低い標高で涵養されたより浅層を流動する地下水であることを表していると考えられる。

1-3) “赤水” を特徴づける溶存化学成分の地球化学的検討

本塚火山地域の地下水の最大の特徴は、鉄 (Fe) をともなう、いわゆる「赤水」であることである。そこで、その化学分析ならびに Fe との関係が予想される硫酸イオン(SO₄)の硫黄同位体測定($\delta^{34}\text{S}$)を行うための試料採取を、表 2.1-1 の 20 試料に加えて 10 試料を追加で採取した (図 3.2.1.2-12)。

溶存成分として多量の Fe をともなう有利な水質は、一般に、強い酸性である。阿蘇谷の赤水型地下水は、阿蘇カルデラ内の他の地下水に比べて相対的に酸性度が高い (田中, 2000) とされるが、図 3.2.1.2-13 に示されるように、本調査で採取した Fe に富む地下水試料の pH は 5 より大きく、酸性度はあまり高くない。

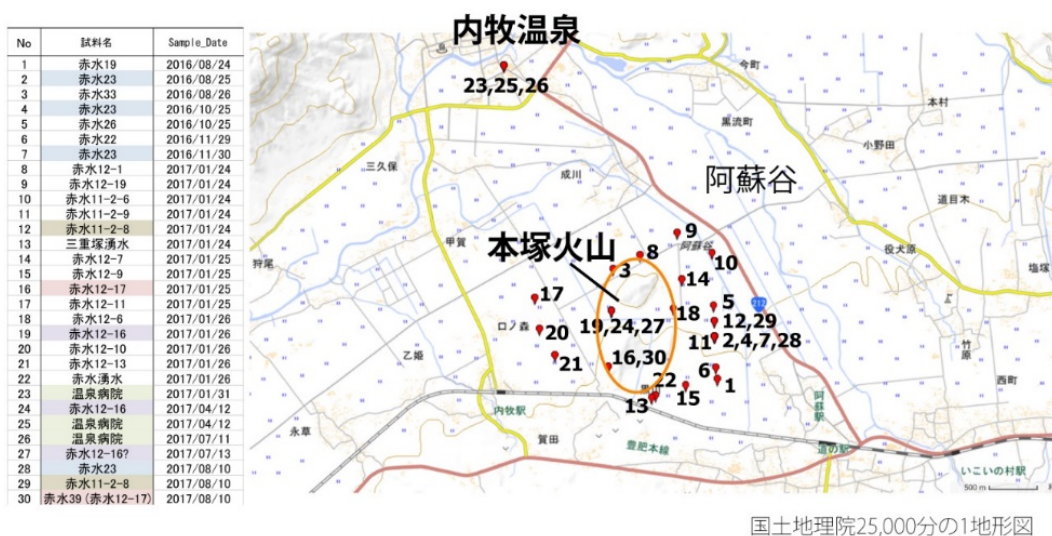


図 3.2.1.2-12 試料採取地点

地図左側の試料リストのうち、同じ地点で別日に採取した試料は同じ色に塗布してある。

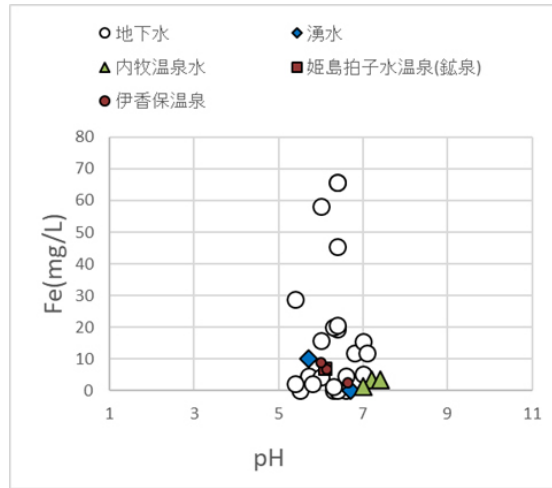


図 3.2.1.2-13 pH と Fe 濃度の関係

比較のために、本塚火山地域の地下水と同様に地表湧出後に鉄質鉱物を析出させている姫島拍子水温泉と伊香保温泉の文献値（大沢ほか，2015；鈴木ほか，1994）もプロットした。

豊富な Fe をもたらす水質因子として次に考えられるものは、炭酸成分である。炭酸成分は地下の還元的・高 CO_2 分圧条件下では Fe^{2+} と安定な化学種を形成し、安定して溶存しているが、地表湧出後、酸化的条件に置かれ CO_2 の脱ガスが進むと、Fe の酸化数が +2 価から +3 価となり赤色の沈殿物を生成する（例えば、姫島拍子水温泉での詳しい研究結果（大沢ほか，2015）を参照）。地下水中の炭酸成分による Fe^{2+} の安定化と湧出後の鉄質沈殿物の形成が見られる姫島拍子水温泉（大沢ほか，2015）と伊香保温泉（鈴木ほか，1994）のデータプロットと比較すると（図 3.2.1.2-14）、本地域の地下水の炭酸成分(DIC：全溶存炭酸)濃度は、姫島拍子水温泉や伊香保温泉に比べて（桁違いに）低く、本塚火山地域の地下水の高濃度の Fe 濃度を炭酸成分の関与で説明するデータとなっていない。

一方、赤水型地下水の主要な陰イオンである硫酸イオン (SO_4) の濃度と Fe の関係を見てみると（図 3.2.1.2-15 の左側の図）、一応の相関性が認められ、硫酸酸性による岩石からの Fe の溶出を示唆するが、図 3.2.1.2-15 の右側の図のように、硫酸イオン濃度の増加とともに pH が低下するという関係は見られない。

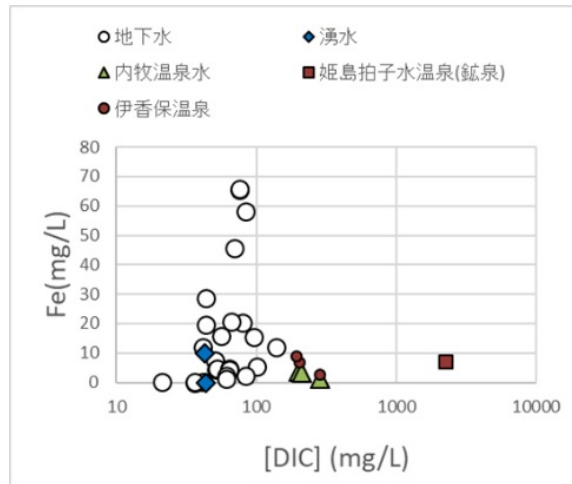


図 3.2.1.2-14 炭酸成分(DIC：全溶存炭酸)と Fe 濃度の関係

姫島拍子水温泉と伊香保温泉のデータポイントは、文献値（大沢ほか，2015；鈴木ほか，1994）から引用。

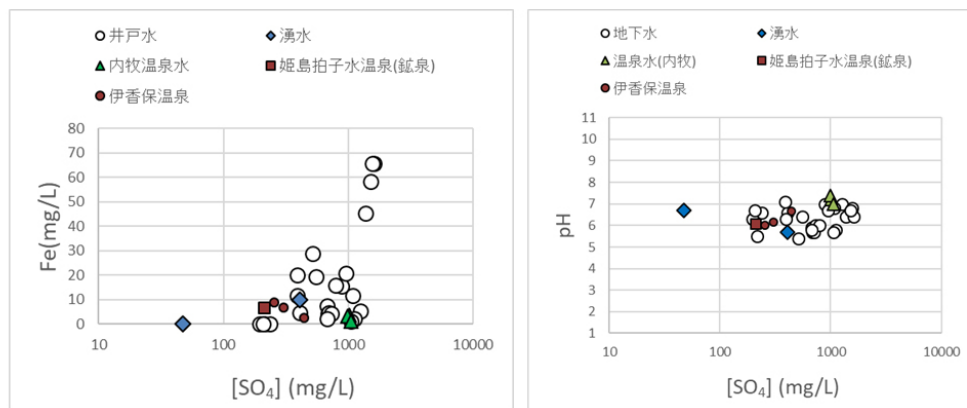


図 3.2.1.2-15 [左]硫酸イオン濃度 (SO₄) と Fe 濃度の関係と，[右] SO₄濃度と pH の関係

1-4) 硫酸イオンの硫黄同位体比からみえる“赤水”の成因

前述のように「地下水中の高濃度の Fe の原因が硫酸酸性水質である」とする明確なデータは化学分析（水質）から得られないが，Fe 濃度と正相関を示した硫酸イオン (SO₄) の起源が手掛かりになる可能性があるため，SO₄の硫黄同位体データを用いた地球化学的な解析を行った。

図 3.2.1.2-16 の左側の図は，試料水の硫酸イオンの濃度と硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$) の関係を示したものである。濃度は逆数でプロットしてあるが，濃度の逆数と同位体比の間に直線関係が見られれば，関係直線の両端の濃度・同位体比をもつ端成分による混合関係の存在を示す。この図から，本塚火山地域の地下水は，3つの異なった起源の端成分 (V,S,A) の混合物であることが推定され，それらの濃度と同位体比（推定値）を表 3.2.1.2-2 にまとめた。

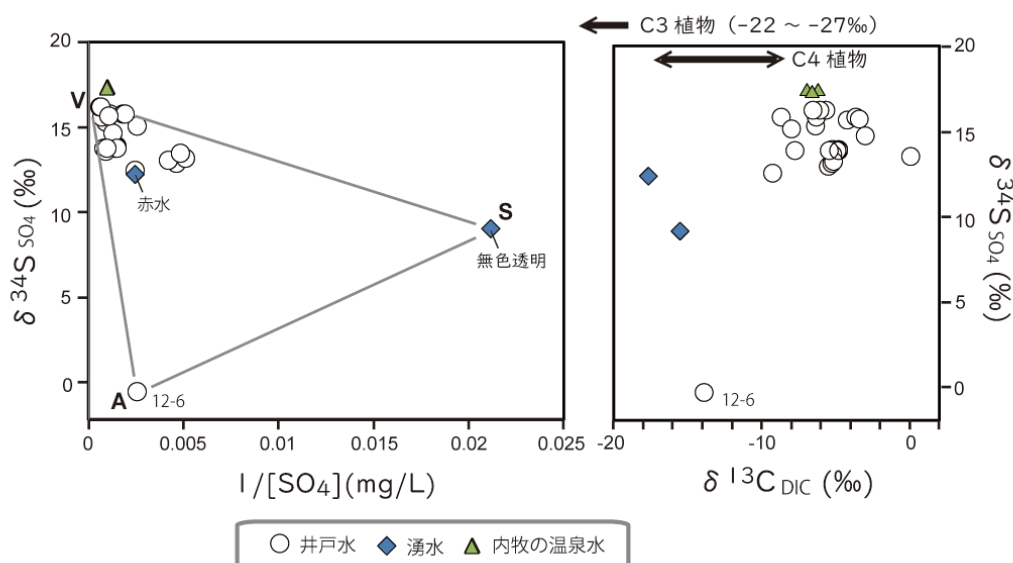


図 3.2.1.2-16 本塚火山地域の地下水および内牧の温泉水の硫酸イオン濃度 (SO₄) の濃度と硫黄同位体比 (δ³⁴S) の関係 (左) と SO₄ の δ³⁴S と溶存全炭酸(DIC)の炭素同位体比 (δ¹³C) の関係 (右)

表 3.2.1.2-2 本塚火山地域の地下水の硫酸イオンの混合端成分の硫黄同位体比 (δ³⁴S), 濃度および推定される起源

端成分	δ ³⁴ S (‰)	1/[SO ₄] (L/mg)	起源 (推定)
S	9.1	0.021	通常の土壌
A	-0.4	0.0026	酸性硫酸土壌(黄鉄鉱?)
V	16.0	0.000015	火山ガス

図 3.2.1.2-16 の右側に SO₄ の δ³⁴S と溶存全炭酸 (DIC) の炭素同位体比 (δ¹³C) の関係図を併記したが、本塚火山地下水の硫酸イオン端成分 S および A に対応する地下水試料の DIC の δ¹³C が他に比べて相対的に低いという関係が目を引く。一般に火山地域の地下水において高い δ¹³C 値を示す DIC はマグマ起源の CO₂ の影響を受けており、他方、低い δ¹³C 値を示す DIC は土壌 CO₂ に由来するとされ、阿蘇火山においても同様な調査研究結果が得られている (Yamada et al., 2011)。このことから、硫酸イオンの端成分 S と A はともに土壌に由来すると推定され、これは前述の水の同位体組成に見られた特徴の「湧水の同位体組成は井戸水のそれより高い値を示し、湧水を形成する地下水の方が井戸から流出する地下水よりも低い標高で涵養されたより浅層を流動する地下水であることを表している」と整合的であり、この整合性は水の同位体組成 (δD, δ¹⁸O) と硫酸イオンの硫黄同位体比 (δ³⁴S) の関係図に良く投影されている (図 3.2.1.2-17)。

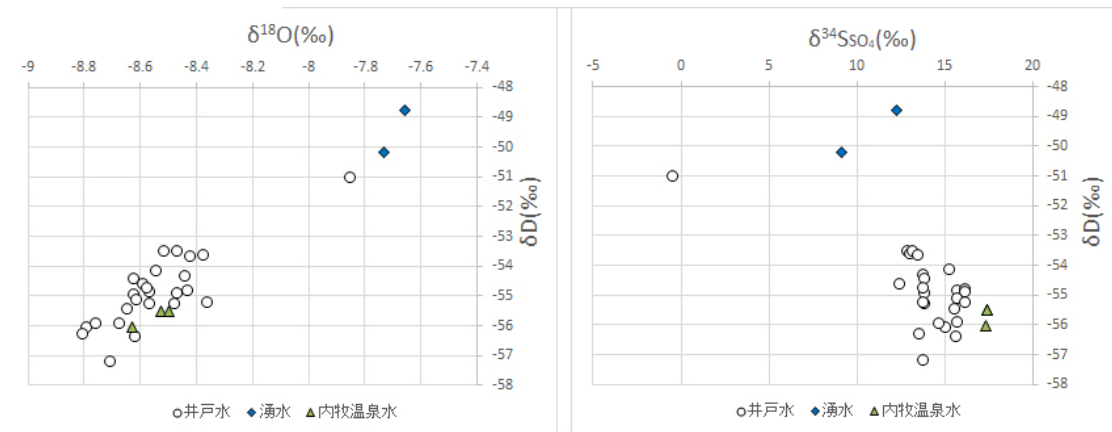


図 3.2.1.2-17 本塚火山地域の地下水の [左] 水の同位体組成 (δD vs. $\delta^{18}O$), [右] 硫酸イオン (SO_4) の硫黄同位体比 ($\delta^{34}S$) と水の δD の関係

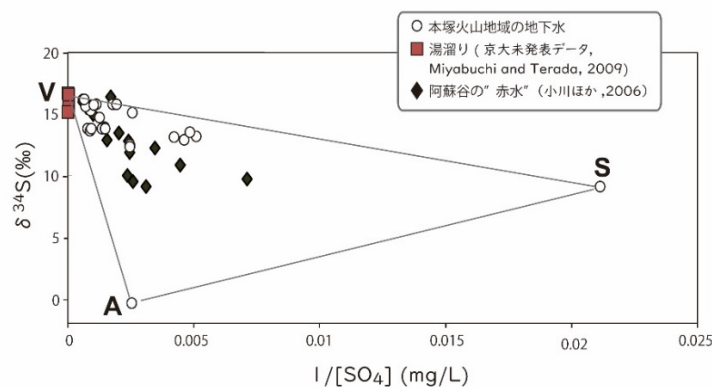


図 3.2.1.2-18 本塚火山地域の地下水を含む阿蘇谷の“赤水”および中岳火口湖「湯溜り」の硫酸イオン濃度 (SO_4) の濃度と硫黄同位体比 ($\delta^{34}S$) の関係

図 3.2.1.2-18 は阿蘇谷の赤水型地下水を対象に行われた先行研究 (小川ほか, 2006) のデータを一緒にプロットした硫酸イオン濃度 (SO_4) の濃度と硫黄同位体比 ($\delta^{34}S$) の関係図であり, 先行研究データも本研究で示された 3 つの端成分による混合関係の範囲内にある. 小川ほか (2006) は, 赤水型地下水の硫酸イオンの起源物質として阿蘇谷に広く分布する黒泥土中の黄鉄鉱の酸化溶解物を端成分として認知していないが, 本研究で認識した端成分 A がそれに当たると思われる. また, 降水に含まれる火山ガス由来のエアロゾルを濃度が低く同位体比は中程度の端成分だと考えており, これが本研究で示した端成分 S に相当し, 浅層地下水に起源を有するとする本研究の見解と矛盾しない. 図 3.2.1.2-18 には, 未公表の中央火口丘群の中岳第一火口内に形成されている強酸性火口湖「湯溜り」の硫酸イオンのデータもプロットしてあるが, 端成分 V は, 表現は違うが, 小川ほか (2006) にも示されているように火山ガスに由来する二酸化硫黄 (SO_2) の自己酸化還元反応で生成した重い硫黄に富んだ硫酸イオンと考えて問題ないだろう.

本塚火山地域の地下水の硫酸イオンが、以上のような3つの端成分の混合によって成り立っているとすると、以下に示す物質および同位体比の保存の式を連立させて解くことによって端成分の混合率を求めることができる。

$$x + y + z = 1 \quad \text{-----} \quad [1]$$

$$\delta^{34}\text{S}_m = \delta^{34}\text{S}_S \times x + \delta^{34}\text{S}_A \times y + \delta^{34}\text{S}_V \times z \quad \text{-----} \quad [2]$$

$$1/[\text{SO}_4]_m = 1/[\text{SO}_4]_S \times x + 1/[\text{SO}_4]_A \times y + 1/[\text{SO}_4]_V \times z \quad \text{-----} \quad [3]$$

ここで、 x, y, z はそれぞれ端成分 S, A, V の混合率、添え字 m は測定値を意味する。

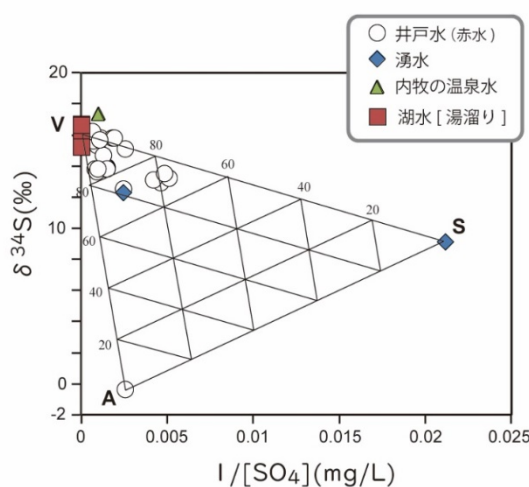


図 3.2.1.2-19 本塚火山地域の地下水を含む阿蘇谷の“赤水”および中岳火口湖「湯溜り」の硫酸イオン濃度 (SO_4) の濃度と硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$) の関係

図 3.2.1.2-19 は、上式 [1] ~ [3] に表 2 に示した各端成分の SO_4 濃度と同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$) を代入して解いて求めた混合率 x, y, z を図 3.2.1.2-16 左図に重ねて表したものである。この図上のデータポイントの位置から、本塚火山地域の地下水の大半が火山ガス由来の SO_2 の自己酸化還元反応によって生成する硫酸イオンを 70%以上（多くは 80%以上）も含むことが表され、この地域の地下水が生成当初は強い酸性であったとするのは妥当であり、赤水型地下水の高い Fe 濃度の原因は硫酸酸性による岩石からの溶出であることを指し示していると言えよう。なお、火山ガス由来の端成分 V の混合率が 80%に満たない地下水湧出地点を地図上に落とすと、図 3.2.1.2-20 の○のようになり、本塚火山の周辺部に分布する傾向があるように見える。

2-1) 火山ガス中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比

火山ガス中の ^{36}Cl 量は正確には決まっていないものの、ほぼ検出限界に等しいほど微量にしか存在しないという報告がある (Snyder et al., 2002). ^{36}Cl は塩素同位体の中でもごく微量にしか存在しない半減期 30.1 万年の放射性核種である. $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の低い天然の試料として海水が上げられるが、研究室ごと・試料前処理を変えて測定された結果、 $0.5\sim 3 \times 10^{-15}$ の範囲が推定された (Mahara et al., 2004). Fifield et al. (2012)では、より厳密に海水の値を確定するために厳格な装置調整のもとで $0.71 \pm 0.08 \times 10^{-15}$ という値を得ている. この数値は、Snyder et al. (2002)が行った火山ガスの検出限界以下よりも低い値で、当時の技術においては火山ガスの精密なデータが得られていないのが現状である. 現段階では、火山ガスなどの ^{36}Cl 濃度の非常に低い試料については、さらに今後の技術開発が必要とされる.

さらに、核実験由来の ^{36}Cl (bomb- ^{36}Cl)により、1950~60 年当時はトリチウムとともに降水中の ^{36}Cl 濃度が数桁上昇したが現在は核実験前のレベルに下がっている. トリチウムが検出される試料については、核実験由来の ^{36}Cl ($>10^{-13}$)・天水起源中の ^{36}Cl ($10^{-13}\sim 10^{-14}$ 程度 ; Tosaki et al., 2012; Togo et al., 2014)が混入することにより高い値にずれる可能性がある. これらの点を含めて、現時点での適用性可能性について以下のように検討する.

2-2) 阿蘇カルデラ内外の深層地下水における $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$

前年度に引き続き阿蘇カルデラ内の湧水・深層地下水、および比較のため九重火山周辺の湧水・深層地下水について $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ のデータを取得した. 放射性塩素同位体の分析には、天水起源の Cl の寄与が比較的少ないと思われる Cl 濃度の高い地点を選定した. 表 3.2.1.2-3 に放射性塩素同位体のデータとともに水質、各種同位体の結果を示す.

^{36}Cl の測定には Cl 濃度の高い地点を選定したものの、阿蘇カルデラ内の深層地下水の Cl 濃度は、 $120\sim 340 \text{ mg/L}$ と阿蘇カルデラ外の深層地下水に比べて低い. この Cl の起源は Li/Cl や Br/Cl によって明瞭に区別される (表 3.2.1.2-3). Br・Cl とも濃度が低く Br/Cl の誤差は大きいと考えられるものの、阿蘇カルデラ内の深層地下水の Br/Cl は $0.5\sim 2.1 \times 10^{-3}$ (重量比)と海水の値 (3.4×10^{-3}) に比べて明らかに低く、火山ガスの値に近い (Böhlke, and Irwin, 1992). これは、海水の寄与が多いと思われる熊本市内の深層地下水と対照的である (産業技術総合研究所, 2017). 本年度、九重火山周辺のデータを追加したが、こちらも Li/Cl が高く、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ も高い(最大で 6.6 Ra). ただし、いずれもトリチウムが検出されており、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の解釈には注意が必要である.

$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の結果を図 3.2.1.2-21 に示す. 阿蘇カルデラ内の多くの試料は 1×10^{-15} (図中の赤い●), 例外的に高い数値が一地点あるが、これには 1.2 T. U.のトリチウムが含まれる. それを除くとすべてが 1.7×10^{-15} 以下であり、平均値は $8.4 \pm 4.6 \times 10^{-16}$ となる. これに対し九重火山周辺は 2×10^{-15} 以上であり、明らかに $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ は阿蘇カルデラ内とは異なる. ただし、九重周辺の湧水・深層地下水はほとんどの試料 (4/5) でトリチウムが検出されており、天水起源の ^{36}Cl の寄与の結果、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ が高くなった可能性もある (図 3.2.1.2-21)

表 3.2.1.2-3 阿蘇カルデラ内外および九重火山，熊本市周辺における $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ，トリチウムおよび化学組成結果．添え字を付してある試料は，同一地点において異なる時期に採取した試料の分析値を意味する．

	水温 (°C)	pH	Li (mg/L)	Cl (mg/L)	Br (mg/L)	Li/Cl (重量比)	Br/Cl (重量比)	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}^*$	^3H (TU)	$^3\text{He}/^4\text{He}$ (cor Ra) ^s	reference
阿蘇カルデラ内											
A-1	43.2	7.4	0.19	142.9	0.19	1.32E-03	1.36E-03	9.26E-16 ± 5.90E-16	<0.03	3.91	産業技術総合研究所(2017)
A-2	45.0	7.0	0.20	151.8	0.22	1.31E-03	1.48E-03	1.14E-15 ± 5.35E-16	<0.03	3.94	同上
B	45.8	7.2	0.17	168.7	0.25	1.03E-03	1.48E-03	1.62E-15 ± 7.10E-16	<0.03	3.91	同上
C-1	23.6	6.7	0.11	125.4	0.20	8.95E-04	1.63E-03	9.50E-16 ± 5.34E-16	<0.03	5.63	同上
C-2	23.9	7.1	0.08	137.0	0.21	6.12E-04	1.55E-03	1.12E-15 ± 5.17E-16	<0.03	5.58	同上
D-1	38.1	6.9	0.30	225.5	0.36	1.33E-03	1.61E-03	2.70E-16 ± 4.20E-16	<0.03	3.93	同上
D-2	38.0	6.9	0.23	226.1	0.34	1.01E-03	1.52E-03	8.27E-16 ± 5.38E-16	0.06 ± 0.02		同上
E	16.7	7.1	0.04	161.0	0.08	2.60E-04	5.21E-04	5.85E-15 ± 9.14E-16	1.20 ± 0.03		同上
F	46.5	6.9	0.44	334.0	0.51	1.31E-03	1.53E-03		<0.03	7.24	同上
G	58.0	6.9	0.53	181.2	0.26	2.94E-03	1.41E-03	7.80E-16 ± 4.78E-16	<0.03	5.05	同上
H	54.7	7.2	0.50	165.2	0.25	3.03E-03	1.50E-03	8.68E-16 ± 6.00E-16	<0.03	5.13	同上
P	44.5	7.0		193.1	0.39		2.00E-03	7.37E-16 ± 5.76E-16	<0.03	4.71	本調査
Q	20.8	6.7		197.6	0.42		2.12E-03	-2.15E-16 ± 4.48E-16	0.31	6.46	同上
熊本平野，九重火山周辺等											
I-1	32.7	7.6	0.30	8813.2	29.71	3.41E-05	3.37E-03	1.55E-15 ± 5.17E-16	<0.03	4.35	産業技術総合研究所(2017)
I-2	33.4	6.9	0.44	8875.3	28.82	4.94E-05	3.25E-03	-1.04E-16 ± 4.67E-16	<0.03	4.58	同上
J-1	42.0	7.4	1.60	6322.3	14.99	2.54E-04	2.37E-03	6.51E-15 ± 9.05E-16	<0.03	3.25	同上
J-2	39.9	7.4	1.85	6497.6	14.89	2.85E-04	2.29E-03	5.36E-15 ± 8.78E-16	<0.03	3.22	同上
K	45.6	6.8	5.09	3343.1	9.75	1.52E-03	2.92E-03	3.09E-15 ± 7.02E-16	<0.03	5.28	同上
L	23.6	7.2	0.01	7833.1	26.35	1.77E-06	3.36E-03	5.14E-16 ± 4.70E-16	<0.03	4.49	同上
M	40.1	8.4	0.57	679.1	1.52	8.32E-04	2.24E-03	9.37E-15 ± 1.13E-15	<0.03	2.61	同上
N	96.7	8.2	3.95	1386.2	3.15	2.85E-03	2.27E-03	9.77E-16 ± 5.11E-16	0.10 ± 0.02	4.94	同上
O	98.7	8.4	1.17	878.5	1.86	1.34E-03	2.12E-03	2.07E-15 ± 6.01E-16	<0.03		同上
R	33.9	6.3	0.64	222.0	0.49	2.87E-03	2.22E-03	7.39E-15 ± 1.17E-15	<0.04	4.78	本調査
S	62.3	6.9	0.94	243.3	0.65	3.84E-03	2.65E-03	4.05E-15 ± 9.10E-16	0.28	6.23	同上
T	55.1	6.8	0.63	173.6	0.47	3.63E-03	2.70E-03	3.08E-15 ± 7.94E-16	0.49	6.60	同上
U	43.8	6.7	0.46	135.7	0.38	3.36E-03	2.81E-03	6.03E-15 ± 1.04E-15	0.74	5.75	同上
V	47.8	6.6	0.56	194.9	0.26	2.88E-03	1.33E-03	1.75E-15 ± 7.41E-16	0.07	6.70	同上

* 空欄の試料は，妨害元素 (^{36}S) の影響が大きかったため数値を削除した。

^s $^3\text{He}/^4\text{He}$ は大気のを差し引いた値 (corrected 値) を記している。1Ra = 1.4×10^{-6}

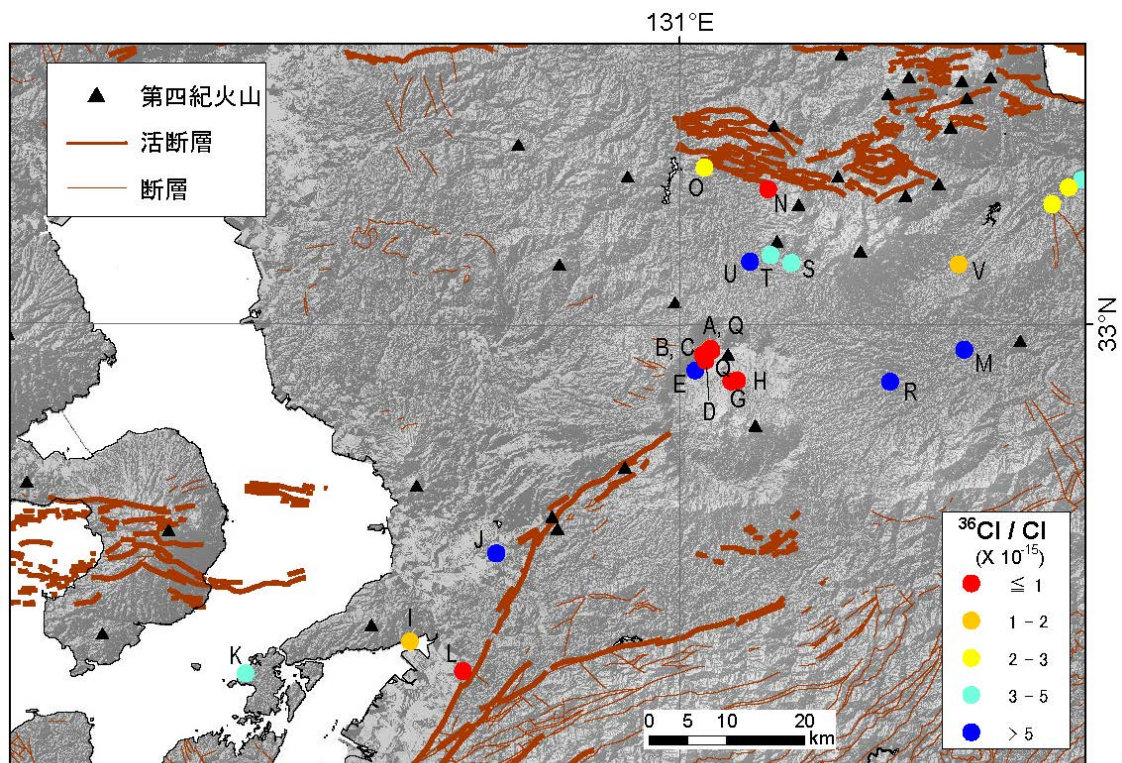


図 3.2.1.2-21 阿蘇カルデラおよび九重火山，熊本市周辺における湧水・深層地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$

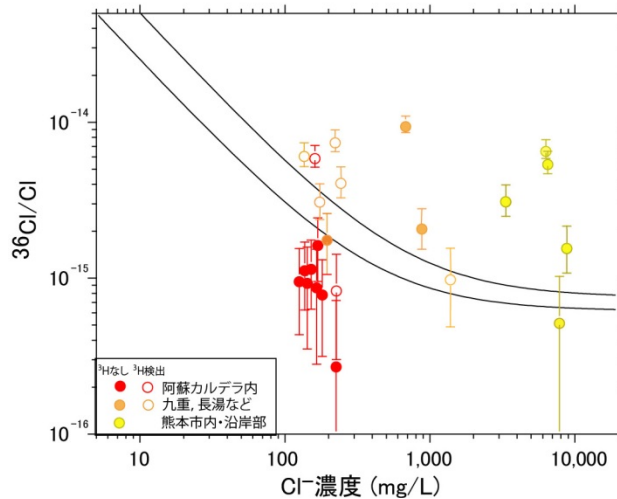


図 3.2.1.2-22 阿蘇カルデラおよび九重火山，熊本市周辺における湧水・深層地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ と Cl 濃度の関係

2-3) マントルにおける流体上昇中の Cl の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ およびマグマ滞留中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の変化

本節では，湧水・深層地下水中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ が，マグマの組成同定のための指標となり得るかにについて検討する． ^{36}Cl は地下においては ^{35}Cl と熱中性子との反応によって生成され，その生成量は， $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ として表す場合，以下の時間の関数として表され，約 150 万年程度で放射平衡に達し一定の値になる：

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln \frac{R_e - R_{mag}}{R_e - R_i}$$

ここで， λ は ^{36}Cl の壊変定数 ($2.30 \times 10^{-6} \text{ yr}^{-1}$)， R_e ， R_{mag} ， R_i はそれぞれ $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 放射平衡値，現在のマグマ中の ^{36}Cl ，マグマ起源 Cl の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の初期値を示す．

放射平衡値は岩石・流体の化学組成，特に $\text{U} \cdot \text{Th}$ 濃度に依存する．放射平衡値の計算は Snyder and Fabryka-Martin (2007) に従った．

マグマ起源 Cl の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の初期値に関して，理論的にはある程度の推定は可能である（産業技術総合研究所深部地質環境研究コア，2013）．マントルにおける $\text{U} \cdot \text{Th}$ の含有量は非常に小さいと推定されており， ^{36}Cl の生成につながる中性子の発生量は小さいものと考えられる．例えば，Workman and Hart (2005) による DMM (depleted MORBs mantle) の $\text{U} \cdot \text{Th}$ の濃度は，それぞれ 3.2 ppb ・ 7.9 ppb である．その他の化学組成もあわせて見積もった場合， $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の放射平衡値は 5×10^{-17} となる（産業技術総合研究所深部地質環境研究コア，2013）．なお，実際のマグマは DMM の部分溶融により $\text{U} \cdot \text{Th}$ をやや濃縮した苦鉄質マグマであり，マグマが下部地殻まで上昇中に時間に応じて $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ は変化している．放射平衡値 (5×10^{-17}) は初期値としては最小値と見ておいた方がよい．

苦鉄質マグマ及び珪長質マグマの $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の時間変化を計算するために，日本島弧の玄武岩・流紋岩のデータを収集し，そこから放射平衡値を計算した．データ・ソースとしては GeoRoc (2018) より収束境界 (Convergent Margin) 地域から Kuril 弧・本州弧・伊豆弧・琉球弧におい

て、放射平衡値の計算に必要な主要化学組成、Li・U・Th・REE等のデータがすべてそろっているデータを抽出した。玄武岩は218件、流紋岩は70件のデータが存在する。放射平衡値を計算した結果、図3.2.1.2-23のように玄武岩 ($3.4 \pm 3.0 \times 10^{-15}$) と流紋岩 ($2.2 \pm 0.8 \times 10^{-14}$) では明確に区別される。珪長質マグマが生成されている場合は、マグマの滞留とともに $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ は高くなることを意味する。

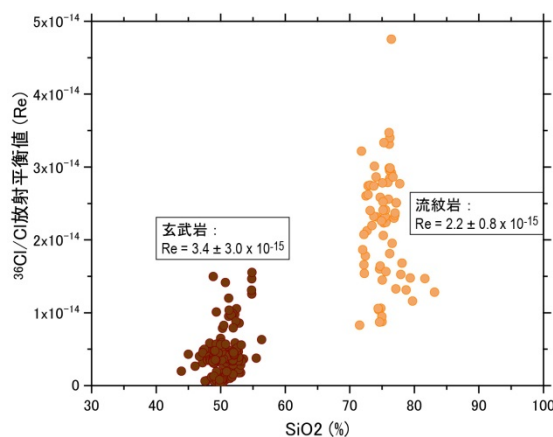


図 3.2.1.2-23 玄武岩及び流紋岩組成のマグマにおける $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 放射平衡値

上記の放射平衡値およびマグマ中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 初期値を用いて、マグマ中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の時間変化および玄武岩と、珪長質マグマによってどの程度 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の進化が異なるかを図3.2.1.2-24(a)に示した。ここではマグマ滞留の初期値として上記の最小値(DMMの値)を使用した。阿蘇カルデラにおける前回のカルデラ噴火が約9万年であることをふまえて、新たにマグマが供給されている時間スケールを仮に9万年とすると、苦鉄質マグマ中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ は $6.6 \pm 5.6 \times 10^{-16}$ まで上昇する計算となり、珪長質マグマが9万年経過すると $4.2 \pm 1.4 \times 10^{-15}$ となる。放射平衡値の不確実性・地下水の分析値の誤差が大きいものの、マグマ中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の進化を考えると阿蘇カルデラ内の湧水・深層地下水は、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の平均値が $8.4 \pm 4.6 \times 10^{-16}$ であるので、苦鉄質マグマを反映しているように見える。次に、図3.2.1.2-24(a)での流紋岩の計算はマグマだまりにマグマが供給された時点で、既に流紋岩が存在するという簡略化した計算であるので、まず苦鉄質マグマがマグマだまり中に蓄積され、その後珪長質に変化した場合の計算を行った。図3.2.1.2-24(b)では苦鉄質マグマが蓄積後、1~7万年経過後に珪長質マグマへと進化した場合の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 進化曲線を示した。珪長質マグマの生成後、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ は急激に上昇する。この場合も、阿蘇カルデラ内の湧水・深層地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ は苦鉄質マグマの傾向に近いが、珪長質マグマの形成がより後期(たとえば図3.2.1.2-24(b)は7万年後ぐらい)の場合、苦鉄質マグマと途中から珪長質マグマが形成された場合とでは区別は付きにくくなる。

今回は簡略化のために、前回の阿蘇カルデラ噴火後、直ちに苦鉄質マグマがマグマだまりに供給されたという仮定の下で計算している(実際はカルデラ噴火後、徐々にマグマが蓄積され、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比はその積算値となるため、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の上昇は図3.2.1.2-24よりも低い可能性がある)。また、初期値としてDMMの値を使っているが、実際はウェッジマントル内でメルトが生成され、

それが地殻まで上昇するため、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 初期値の計算には苦鉄質メルトを使用する必要もある（この場合 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ はやや高くなることが予想される）。現時点では、メルトの生成・上昇、地殻内におけるマグマの蓄積・結晶分化の各段階を反映した $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の進化を正確に見積もることは困難である上に、現時点の分析技術では地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の誤差が大きく苦鉄質マグマであるか珪長質マグマであるかを完全には区別できない。ただし、本調査での阿蘇カルデラ内の湧水・深層地下水のデータは、マグマ中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ に関する精密なデータが得られ始めたという点で重要であろう。

九重火山周辺の湧水・深層地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ は若干高く ($3.2 \pm 1.3 \times 10^{-15}$)、珪長質マグマの傾向に近いように見える。ただし、これらの試料はトリチウムが検出されており、天水起源の高い $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を持つ塩化物イオンの混入により深層地下水のデータそのものを反映しているとは限らない。九重火山については現在の所、解釈はできない。

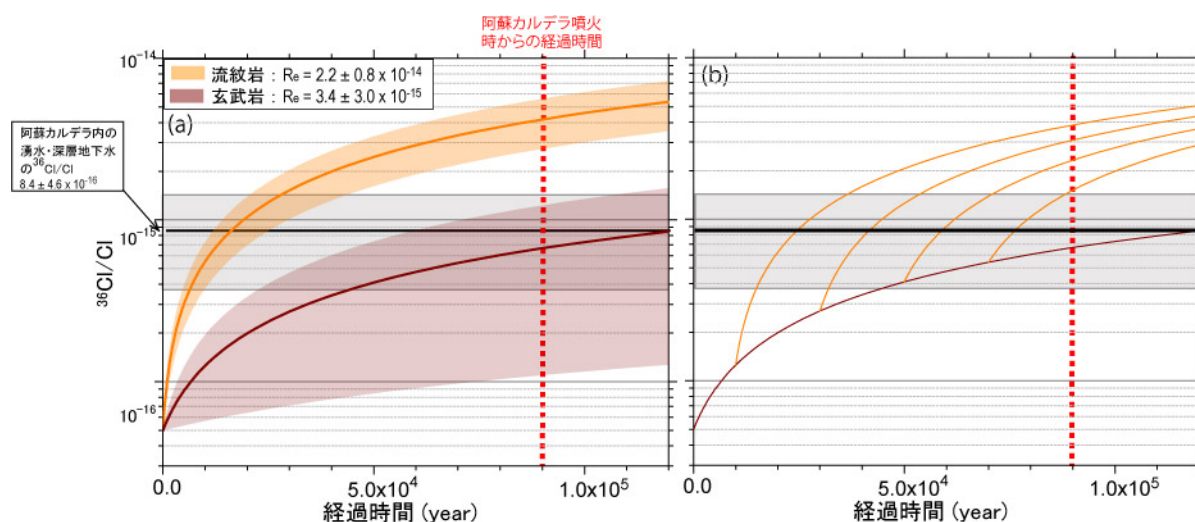


図 3.2.1.2-24 玄武岩および流紋岩組成のマグマ滞留中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の進化曲線

(3) マグマ起源熱水の組成の検討

1) 統計的手法によるマグマ起源熱水の組成の検討

温泉や湧水等に対するマグマ起源熱水の寄与とその組成を検討するために、統計的手法として主成分分析による解析を実施した。主成分分析はデータ群をいくつかの主成分により説明するもので、あらかじめ説明成分の実体がよくわかっていない場合でも解析が可能であり、得られた個々の主成分について解析後に解釈を行うものである（永田・棟近，2001）。主成分分析を含む統計解析は MathWorks 社の MATLAB (R2014b) および同プログラムのアドインである Global Optimization Toolbox, Optimization Toolbox, Statistics and Machine Learning Toolbox を利用して計算を実施し、そのためのスクリプトは本解析のために新規に作成した。主成分分析では、化学組成等のデータの標準化処理を行い、累積寄与率が 0.8 を超えることを目安とした。

表 3.2.1.2-4 統計的手法によるマグマ起源熱水の組成の検討に使用した温泉水等の説明変量データ

* : 8成分の解析 (図 3.1-2) で浅層地下水成分の寄与が高いと考えられた試料 (2回目の5成分の

試料番号	地域	pH	Cl (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Li (mg/L)	F (mg/L)	Br (mg/L)	Cds (mg/L)	d-value
1*	北東側	8.1	14.8	33.7	0.08	16.1	0.02	78.9	11.7
2	北東側	7.6	27.2	203.9	0.04	0.9	0.04	22.1	16.0
3	北東側	7.1	62.0	325.9	0.80	1.1	0.09	133.6	12.5
4	北東側	7.2	165.2	942.8	0.50	0.2	0.25	108.5	12.4
5	北東側	7.2	98.6	642.9	0.21	0.6	0.14	73.1	12.9
6	北東側	6.9	181.2	1033.7	0.53	0.2	0.26	126.3	12.3
7*	内牧	7.7	53.6	172.7	0.07	6.4	0.09	19.4	9.8
8	内牧	7.4	58.1	334.8	0.09	1.5	0.09	12.0	15.5
9	内牧	7.2	168.7	1042.7	0.17	2.4	0.25	38.1	10.8
10	内牧	7.1	161.4	1016.1	0.21	2.5	0.23	38.5	11.2
11	内牧	7.0	151.8	975.1	0.20	2.8	0.22	37.0	10.5
12	内牧	7.4	142.9	953.4	0.19	2.9	0.19	31.7	11.0
13*	内牧	7.5	45.7	315.9	0.14	1.3	0.07	29.3	11.8
14*	内牧	7.2	90.8	560.3	0.00	1.3	0.13	28.6	12.3
15	赤水	6.9	225.5	1407.8	0.30	0.5	0.36	38.0	13.7
16	赤水	6.9	226.1	1394.3	0.23	0.5	0.34	36.8	10.3
17	赤水	6.7	125.4	875.4	0.11	5.6	0.20	22.3	14.8
18	赤水	7.1	137.0	944.8	0.08	5.6	0.21	23.0	12.7
19	赤水	6.6	136.0	949.2	0.08	5.8	0.20	22.9	13.5
20	赤水	7.0	136.4	954.7	0.10	5.6	0.20	22.2	12.7
21	赤水	6.8	126.5	870.8	0.14	5.6	0.17	22.5	12.4
22	赤水	7.1	161.0	420.9	0.04	12.7	0.08	22.8	13.1
23	赤水	6.6	177.9	420.2	0.04	12.7	0.08	24.4	14.4
24	赤水	6.9	171.3	411.7	0.06	12.9	0.07	24.2	13.6
25	赤水	6.9	114.1	408.9	0.04	13.0	0.07	23.8	12.7
26	赤水	6.7	58.8	478.8	0.04	12.7	0.09	26.1	15.3
27	赤水	6.5	415.4	548.8	0.06	9.0	0.14	24.4	14.0
28	赤水	6.5	396.9	579.3	0.07	12.9	0.16	25.3	14.6
29	赤水	6.9	334.0	2086.3	0.44	0.8	0.51	55.5	12.0
30	西側	7.4	98.2	675.8	0.18	0.4	0.13	99.6	12.9
31*	西側	7.3	28.8	175.4	0.13	0.5	0.04	87.2	10.6
32	南側	7.4	6.1	0.1	0.40	0.9	0.01	201.0	13.3
33	南側	7.3	6.4	0.1	0.41	0.9	0.01	204.3	14.6
34	南側	7.3	6.5	0.1	0.38	0.9	0.02	204.7	14.9
35	南側	7.6	5.9	0.2	0.41	1.0	0.01	199.2	13.3
36	南側	7.3	35.4	35.2	0.18	1.1	0.09	169.2	12.2
37*	南側	8.4	5.3	0.9	0.02	2.7	0.01	59.3	13.7
38*	南側	8.8	2.7	6.6	0.02	1.6	0.00	37.8	14.0
39*	南側	8.8	2.7	6.6	0.02	1.6	0.00	35.5	15.8

阿蘇カルデラの外輪山の内側で採取した温泉水や湧水等を対象として解析を実施した。これらは、産総研の既存試料および新規採取を行ったものである (図 3.2.1.2-25)。このうち溶存成分濃度が非常に低い試料 (Na と Cl の濃度がどちらも 20mg/L 以下) は解析から除外して、解析用のデータセットとした (表 3.2.1.2-4)。まず、これまでに深部熱水の指標として利用されてきた成分を含む pH, Cl, SO₄, Li, Br, F, Cds, d 値 (産業技術総合研究所, 2017) を説明変量とした主成分分析を行った。Cds は水試料中に含まれる溶存無機炭素 (DIC) のうち、地表付近の生物活動に起因する炭素成分を取り除いたもので、 $\delta^{13}\text{C}$ を指標に用いて計算している。ここでは、深部起源 (deep source) の炭素の $\delta^{13}\text{C}$ を $-4\pm 3\%$ 、生物起源炭素を $-20\pm 5\%$ と仮定している。本節の解析対象地域では、地下水へのマグマ起源炭素の供給が報告されており (Yamada et al., 2011)、ここで示す Cds は、マグマ起源炭素の濃度を示すと考えられる。d 値は、水の安定同位体組成から計算される ($8\text{D}-8\times\delta^{18}\text{O}$)。阿蘇地域の地下水の d 値は 10~15 程度であるのに対して、マグマ

起源熱水の d 値は非常に低い (-100 前後) ため、マグマ起源熱水の混入により d 値が大きく変化する事が予想される。また、地下水のもとになった天水の起源が同じであれば、 δD や $\delta^{18}O$ が変化しても、d 値は変化しないため、マグマ起源熱水の混入の指標としては、 δD や $\delta^{18}O$ よりも d 値の方が適している。

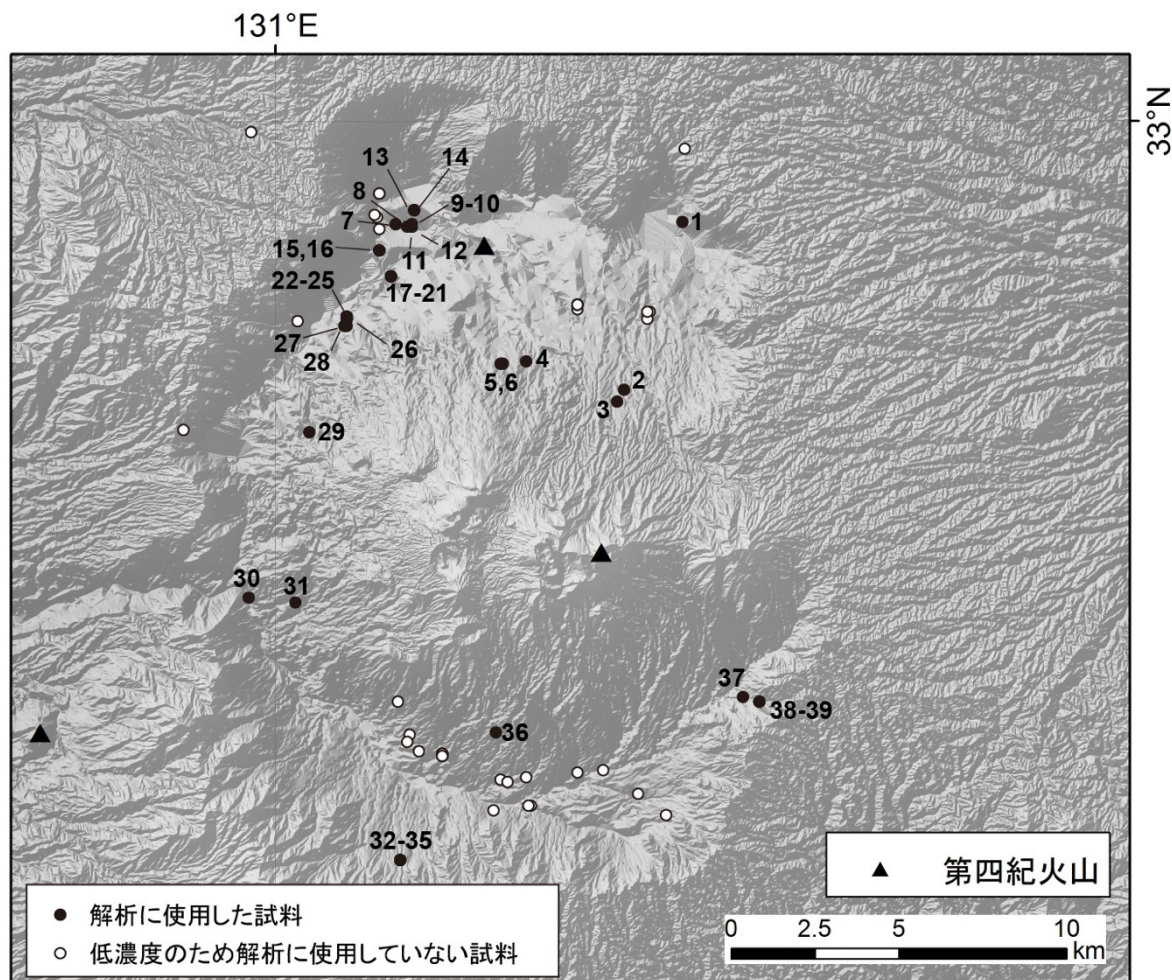


図 3.2.1.2-25 統計的手法によるマグマ起源熱水の組成の検討に使用した温泉水等の採取地点。

図 3.2.1.2-26a～c に上記の 8 成分を説明変量とした主成分分析の結果を示す。累積寄与率は、第 1 主成分で 0.42，第 2 主成分までで 0.69，第 3 主成分までで 0.82 であり、目安となる 0.8 を超えるためには第 3 主成分までが必要となる。各主成分の特徴は以下の通りである。第 1 主成分は、pH, Cl, SO₄, Br と関連が強く、他の化学成分とも相関が高い。第 2 主成分は Li, F, Cds を代表している。第 3 主成分は pH, Li, F, d 値, Cds と関連があるが、相関はそれほど高くない。図 3.2.1.2-26 中に示している矢印は、説明成分と主成分との相関を示しており、矢印が長いものほど相関が高い。例えば、図 3.2.1.2-26a の Li は、第 1 主成分との相関は高くなく、第 2 主成分との相関が高いことを示しており、Li 濃度が高い試料ほど、図 3.2.1.2-26a では上方にプロ

ットされる。一方、Fは下方に矢印が延びており、Li濃度が高い試料では、F濃度が低い傾向にあることがわかる。

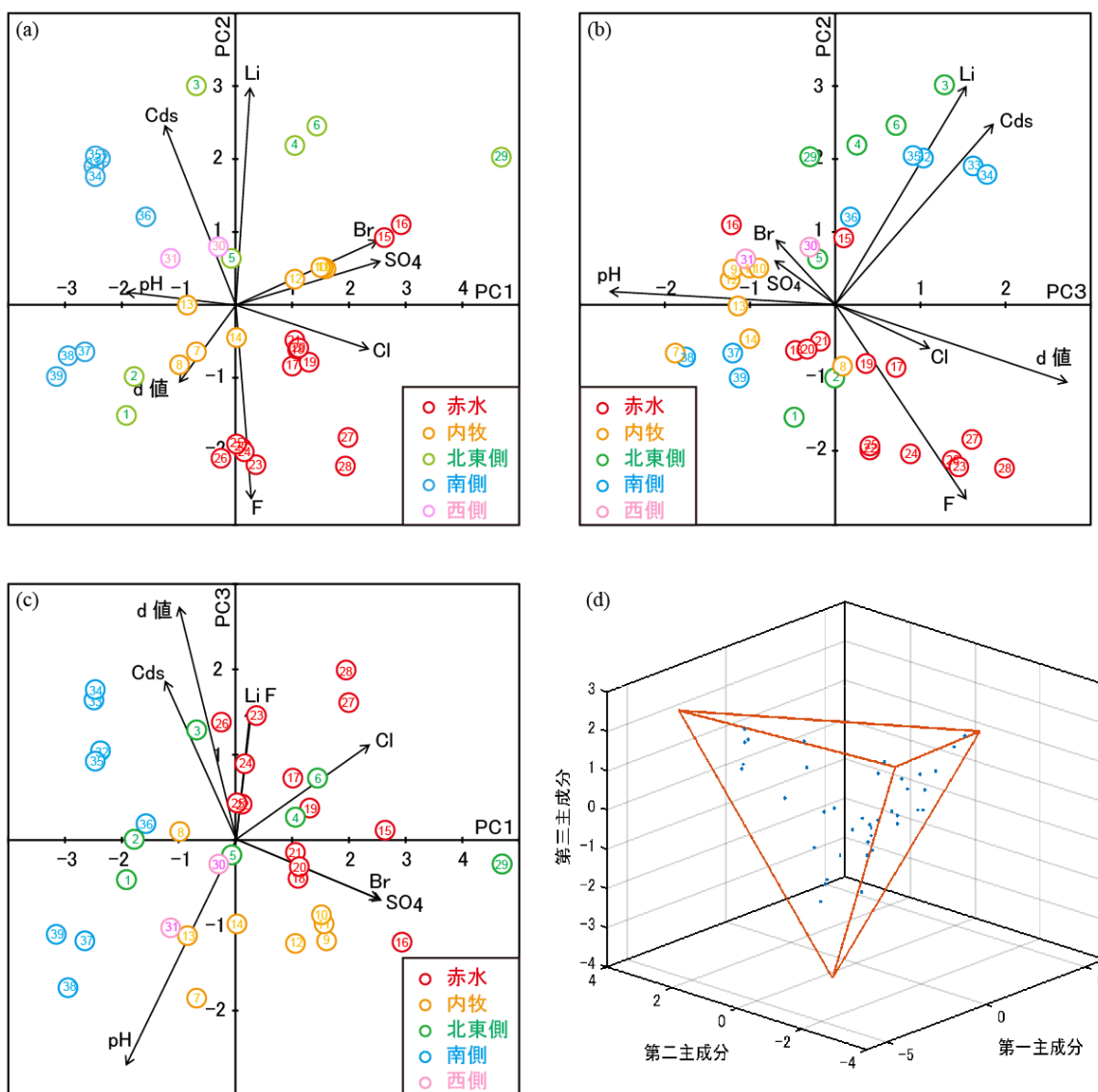


図 3.2.1.2-26 阿蘇カルデラ内の温泉水等の主成分分析の結果 (a : 第 1 主成分と第 2 主成分 b : 第 2 主成分と第 3 主成分 c : 第 1 主成分と第 3 主成分) と仮想端成分の設定 (d : 赤い実線の頂点が最小二乗法で想定された仮想端成分) a~c の番号は図 3.2.1.2-25 と表 3.2.1.2-4 に対応している

複数の説明成分と主成分を関連付けて解釈するために、各試料の第1から第3主成分までの主成分得点の分布を内包する三角錐の頂点を仮想的な端成分として仮定した(図 3.2.1.2-26d)。このとき、求める三角錐の体積ができるだけ小さくなるように最小二乗法によって計算を行い、得られた仮想端成分の主成分得点を用いて、各試料に対する寄与率を計算した。さらに、求めた寄与率とそれぞれの試料の分析値を利用した最小二乗法によって仮想端成分の化学組成の計算を試みた。得られた端成分組成については、主成分分析の累積寄与率が1に達していない分や最小二乗による計算誤差等の不確定要素が大きいと、具体的な数値として扱うのではなく、それぞれの端成分の特徴を示す情報として利用することとした。

ここでは、4つの仮想端成分を便宜的にA~Dの記号で区別していく。化学組成の特徴として、Aは非常に高いSO₄濃度とやや高いLi濃度、Bは高いF濃度とAよりも一桁小さいSO₄濃度、Cは高いCdsおよびAよりも高いLi濃度を示した。また、AとBでCl濃度の寄与があった。Dでは多くの化学成分の濃度が非常に低く、浅層地下水による希釈成分と考えられる。マグマ起源熱水の組成解析を進めるために、Dの浅層地下水成分が卓越する試料は解析から除外すべきだと考えられる。解析に用いた説明成分について吟味すると、次に述べる理由から、pH、Br、d値を除外すべきだと考えられる。解析対象としている試料のpHの範囲が6.5~7.6と狭く、わずかな違いが主成分分析の結果に影響する可能性が高い。また、火山ガスの影響を強く受ける強酸性の温泉水等が解析対象の試料にはないことから、pHの変化もマグマ起源熱水の混入以外の要因によるものと考えられる。BrについてはSO₄との相関が非常に高く、図 3.2.1.2-26 に示した主成分分析の結果においても両者の差が小さい。Brについては、次節で述べるが、赤水の生成(リモナイトの生成)とBr濃度の変化が関係していることから、起源解析にBrを用いるのは適当でない可能性がある。多変量解析では相互相関の高い成分を同時に解析対象と扱うべきではないこともあり、主要成分であるSO₄のみを解析に用いることが妥当と判断される。温泉水等の起源として、どれも天水起源であることが安定同位体組成からわかる。したがって、d値はマグマ起源熱水の混入により変化していないと言え、解析に用いるべきではないと考えられる。

上記の考察を踏まえて、解析対象とする試料と説明成分を再設定し、再度、主成分分析を行った(図 3.2.1.2-27)。このときの説明成分は、Cl、SO₄、Li、F、Cdsの5つである。また、累積寄与率が第2主成分までで0.82となったため、第1主成分と第2主成分を利用して解釈を行うこととした。この場合、3つの仮想端成分を仮定することになる。図 3.2.1.2-26 の例では三角錐を仮定したが、今回は三角形を仮定して、仮想端成分を推定した(図 3.2.1.2-27)。

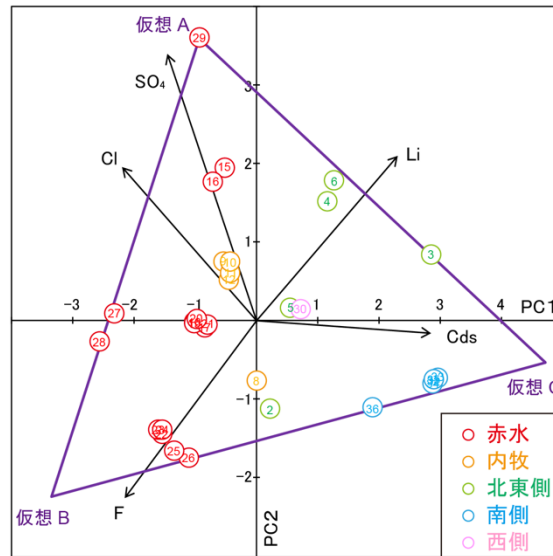


図 3.2.1.2-27 阿蘇カルデラ内の温泉水等に対する主成分分析の結果（第1主成分と第2主成分）と仮想端成分（A～C）. 図中の番号は図 3.2.1.2-25 と表 3.2.1.2-4 に対応している

仮想端成分 A～C の特徴は、図 3.2.1.2-27 の各成分の矢印と仮想端成分 A～C の位置関係に表されている。A は SO_4 、B は F、C は Cds で特徴付けられ、Cl は A と B、Li は A と C に分配されている。最小二乗による端成分の化学組成推定の結果では、A は非常に高い SO_4 濃度とやや高い Li 濃度、B は高い F 濃度、C は高い Cds 濃度と A よりも若干高い Li 濃度を示した。Cl 濃度は A で B の 2 倍程度高く、C では非常に低い結果であった。この結果と図 3.2.1.2-27 の矢印で示した化学組成の特徴は矛盾しない。第 1～第 3 主成分の主成分得点を用いて、仮想端成分を 4 つにした場合について検証してみると、第 4 の成分として、図 3.2.1.2-26 に示した主成分分析で推定した仮想端成分 D のように、ほとんどの化学成分の濃度が低いような浅層地下水に相当するような端成分は推定されなかった。この第 4 の成分は SO_4 や F、その他のいくつかの化学成分の濃度がある程度高く、それに対応して、仮想端成分 A～C で推定された濃度の低下が見られた。これにより、3 成分による解析で明瞭に特徴付けられていた化学組成がぼやけてしまった。前述のように化学成分の濃度が低く、浅層地下水成分が卓越する試料を除外していることもあり、図 3.2.1.2-27 に示したような 3 成分による解釈が妥当と思われる。

最小二乗法によって推定した仮想端成分の寄与率について、どの端成分が卓越するのかわを示したものが図 3.2.1.2-28 になる。仮想端成分 A は本塚火山周辺に見られる高い SO_4 濃度を持つ赤水型地下水に対応すると考えられるが、その分布は前述の調査範囲より広範囲である。この地下水の成因を特定するに至っていないが、火山体地下に形成されるような高硫化系の熱水系の一部が湧出している可能性や阿蘇火山の湯だまりから供給される地下水の湧出の可能性はある。したがって、仮想端成分 A は浅層地下水の流動による湧出成分と考えられる。これらは、主として、阿蘇カルデラの北西側に見られる。仮想端成分 B は、高い F 濃度で特徴付けられ、萱原地区の地下水や湧水、熊本地震の際に湧出が始まった狩尾地区の湧水、内牧地区の地下水、一の宮地区

の温泉水で卓越している。一方、阿蘇カルデラの北側のカルデラ壁直下では、深度 150m~500m で基盤の白亜紀花崗岩に達することが報告されており、阿蘇カルデラの南側のカルデラ壁直下の試錐では基盤岩として堆積岩が確認されている（小野・渡辺，1985）。この花こう岩が F の起源である可能性がある。そう考えると、仮想端成分 B の分布が阿蘇カルデラの北側に偏っていることと整合的である。さらに、この成分は基盤よりも深い深度から供給された地下水または熱水が起源であると考えられることができる。

仮想端成分 C について、Cds や Li 以外の化学成分の推定値を見てみると、ほとんどの成分で濃度がゼロに近く、高い炭酸種の濃度に対応して、陽イオン成分として Na が仮想端成分 A と同じくらいの濃度を示すのみである。つまり、水質形成にほとんど関与せず、ガス種である炭酸成分や高温の痕跡を示す Li の付加を示すと考えられる。仮想端成分 B が高い寄与率で認められる試料はどれも掘削井から採取しており、その深度は、いくつか深度不明のものがあるものの 1000m 規模である。一方、図 3.1-4 に星印で示している試料は採取した井戸が 1000m 程度であったが、仮想端成分 C の寄与がほとんど認められない。このような例が 1 つしかないため、検証が必要ではあるが、阿蘇カルデラの内部において、深層からの流体上昇に地域特性があるのかも知れない。仮想端成分 C が現れるカルデラの南部は、深層から地下水系に CO₂ が供給されていることが示唆される。

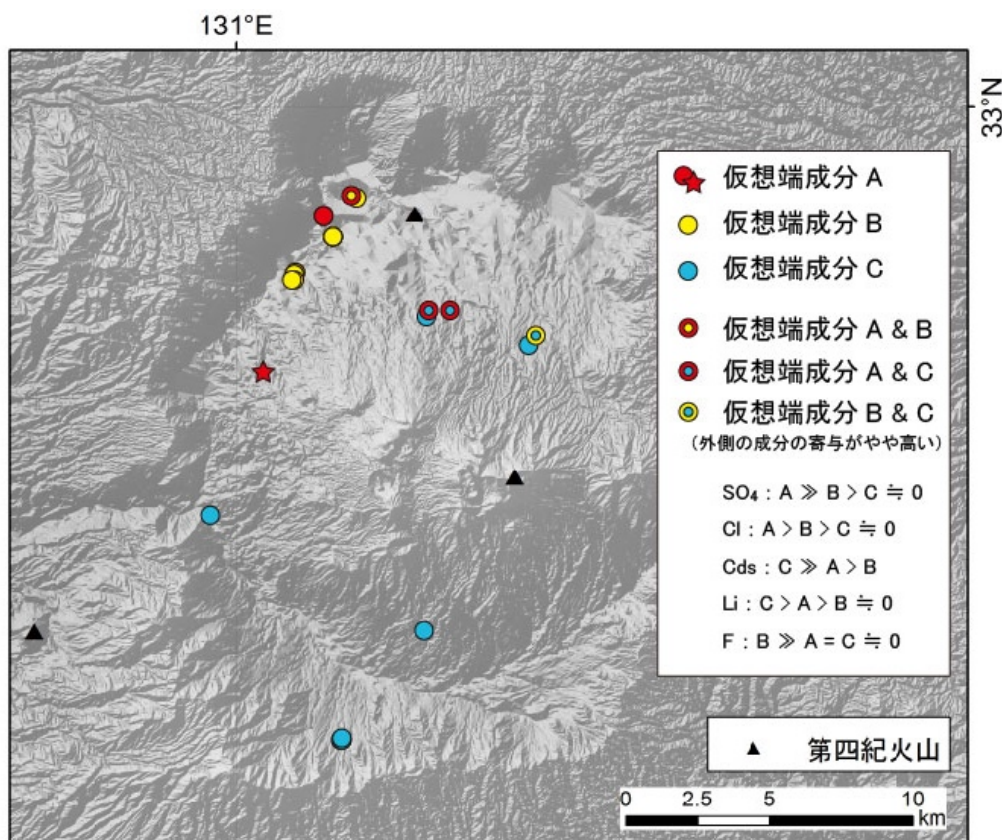


図 3.2.1.2-28 主成分分析による温泉水等の化学組成の仮想成分タイプ。異なるタイプのポイントが背面に隠れてしまうものは位置をずらしてある。二重の色分けは外側の成分の寄与が最も高く、内側の成分の寄与がわずかに低いことを示す（相互の寄与率の差は小さい）。

2) ハロゲン元素比による塩水成分の起源の検討

マグマ起源熱水の水質を理解する上で大きな問題になるのが、我々が実際に採取できる水試料は、天水、海水、化石海水などと複雑に混合したものであるということである。マグマ起源熱水の検出法としては、酸素・水素同位体比や Li/Cl 比などがあるが、表層付近で天水や海水に大幅に希釈されると、その特徴が見えなくなってしまう。そこで、本研究では、産業技術総合研究所(2016)で提案されている、ハロゲン元素比を用いた塩水の起源推定法を適応し、三成分混合解析によって「海水」「油田・ガス田付随水」「マグマ水」の割合を求めた。三成分混合解析の詳細な方法については、付録 A-3 を参照されたい。

試料の採取位置および解析に使用したデータをそれぞれ図 3.2.1.2-29 および表 3.2.1.2-25 に示した。既存試料の塩素、臭素、Cds 値については、高橋ほか(2011; 投稿中)のデータを使用し、ヨウ素濃度については、ICP-MS (Agilent 7700) を用いて測定した。阿蘇地域で採取された地下水の I/Cl 比および Br/Cl 比の関係図では、一部の試料について Br/Cl 比が 0.3 以下となり、非常に低い値をとった(図 3.2.1.2-30)。これらの試料は、褐鉄鉱(リモナイト)の採掘が行われている地域で採取された試料で、吸着性の高い水酸化鉄との反応で水相中のヨウ素や臭素が固相へ分配し、濃度が低くなっている可能性がある。褐鉄鉱へのハロゲン元素の分配係数は現時点では明らかではないため、今後室内実験などで分配係数を決定する必要がある。褐鉄鉱と反応した可能性がある試料を除くと、阿蘇カルデラ近傍で採取された試料は、 I/Cl 比が 35-66, Br/Cl 比は 0.5~0.7 の範囲であった。これらの値は、Sumino et al. (2010)で示されている火山ガス凝集物(Fumaroles)の値と同程度となっているため(図 A3-1)、これらの試料がマグマ水の端成分と考え、マグマ水 1, マグマ水 2 の値を決定した。

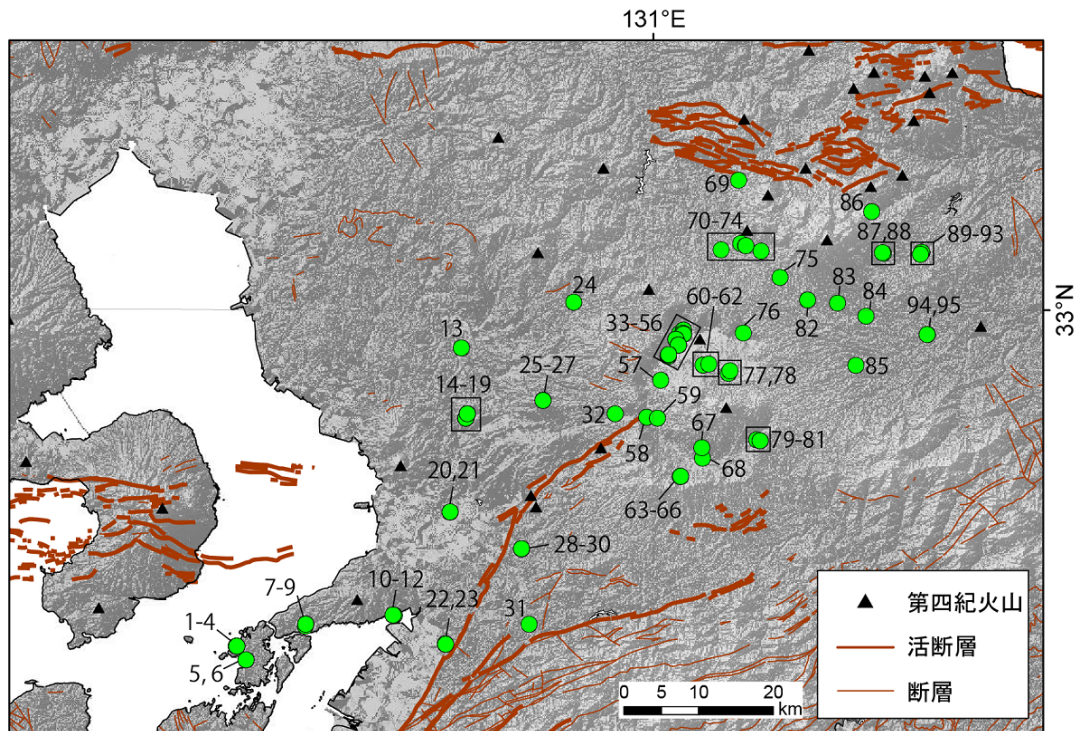


図 3.2.1.2-29 阿蘇カルデラ地域における試料採取位置と試料番号。断層の情報は産業技術総合研究所地質調査総合センター(2015), 第四紀火山は西来ほか(2012)による。

表 3.2.1.2-29-5 阿蘇地域における各試料の塩素, 臭素, ヨウ素濃度および推定した Cds 濃度

ヨウ素濃度が未測定な試料は no data とした。

試料番号	Cl (mg/L)	Br (mg/L)	I (µg/L)	Cds (mg/L)
1	3343.1	9.75	341	871.5
2	3515.5	9.55	544	847.4
3	34.5	0.11	no data	95.7
4	34.9	0.09	no data	104.7
5	1898.3	5.43	392	324.9
6	1975.3	5.35	406	329.3
7	6.9	0.02	no data	316.8
8	8.1	0.02	no data	385.1
9	7.9	0.03	no data	429.2
10	8813.2	29.71	19	4.4
11	8875.3	28.82	17	4.3
12	8873.6	28.58	20	4.3
13	80.0	0.15	no data	74.5
14	154.2	0.43	15	49.2
15	313.1	0.89	28	72.0
16	155.7	0.44	16	46.6
17	305.1	0.85	29	68.2
18	135.2	0.35	14	43.8
19	293.6	0.75	27	69.9
20	7.2	0.02	no data	31.5
21	47.4	0.10	no data	26.8
22	3519.8	7.44	584	39.9
23	3703.0	7.55	999	38.7
24	4.8	0.00	no data	47.8
25	508.1	0.98	311	47.2
26	520.1	1.14	428	41.8
27	533.5	1.14	442	46.0
28	39.7	0.07	no data	58.5
29	39.2	0.08	no data	58.9
30	37.1	0.08	no data	59.1
31	92.9	0.14	no data	7.3
32	223.1	0.33	51	no data
33	58.1	0.09	no data	12.0
34	90.8	0.13	no data	28.6
35	53.6	0.09	no data	19.4
36	45.7	0.07	no data	29.3
37	151.8	0.22	30	37.0
38	161.4	0.23	36	38.5
39	142.9	0.19	19	31.7
40	168.7	0.25	33	38.1
41	151.8	0.22	30	37.0
42	161.4	0.23	36	38.5
43	225.5	0.36	50	38.0
44	226.1	0.34	50	36.8
45	125.4	0.20	29	22.3
46	137.0	0.21	23	23.0
47	136.0	0.20	24	22.9
48	136.4	0.20	31	22.2
49	126.5	0.17	27	22.5
50	415.4	0.10	22	24.4

試料番号	Cl (mg/L)	Br (mg/L)	I (µg/L)	Cds (mg/L)
51	396.9	0.09	24	25.3
52	177.9	0.08	19	24.4
53	171.3	0.07	18	24.2
54	114.1	0.07	17	23.8
55	161.0	0.08	19	22.8
56	58.8	0.09	no data	26.1
57	334.0	0.51	79	55.5
58	98.2	0.13	no data	99.6
59	28.8	0.04	no data	87.2
60	181.2	0.26	40	126.3
61	98.6	0.14	no data	73.1
62	165.2	0.25	38	108.5
63	6.5	0.02	no data	204.7
64	6.4	0.01	no data	204.3
65	6.1	0.01	no data	201.0
66	5.9	0.01	no data	199.2
67	9.9	0.01	no data	10.4
68	35.4	0.09	no data	169.2
69	1386.2	3.15	189	2.3
70	135.7	0.38	40	72.6
71	173.6	0.47	49	81.6
72	190.2	0.46	49	89.8
73	18.6	0.04	no data	27.5
74	243.3	0.65	72	120.6
75	50.3	0.08	no data	63.8
76	14.8	0.02	no data	78.9
77	62.0	0.09	no data	133.6
78	27.2	0.04	no data	22.1
79	5.3	0.01	no data	59.3
80	2.7	0.00	no data	35.5
81	2.7	0.00	no data	37.8
82	51.7	0.08	no data	85.2
83	138.8	0.22	22	103.4
84	203.9	0.38	125	31.2
85	222.0	0.49	47	311.3
86	1.7	0.00	no data	256.0
87	306.2	0.45	37	442.9
88	158.8	0.21	29	451.3
89	194.9	0.26	34	681.3
90	157.1	0.21	27	541.5
91	63.8	0.09	no data	249.7
92	92.2	0.13	no data	368.9
93	125.9	0.17	23	533.5
94	676.0	1.68	538	3.7
95	679.1	1.52	564	3.8

三成分混合解析の結果を図 3.2.1.2-31 に示した。今回の解析で使用了試料は、全て最寄りの第四紀火山からの距離が 20 km 以内で採取されており、海岸に非常に近い場所でも 27%以上のマグマ水が含まれていた。阿蘇カルデラおよび竹田市周辺ではマグマ水の割合が非常に高く、最大で 98%程度であった。一方、くじゅう連山の西側の地域などの内陸側において海水成分が 50%程度含まれている地域もあった。これらの地域は、地表は陸上の噴出物である後期更新世の火砕流堆積物や鮮新世～中期更新世の火山岩に覆われているが(町田ほか編, 2001), 地下には先新第三系の基盤岩類(変成岩類および花崗岩類)を不整合に覆ってグリーンタフ(宇佐層群相当層)が広く分布しているものと考えられている(松本, 1984; 玉生, 1985)。内陸に見られる海水成分はこのようなグリーンタフ中に取り残されたものである可能性がある。

ハロゲン元素比を用いた塩水の起源解析によって得られた結果は、概ね地質情報との対応が可能であった。しかし、I/Cl 比が低い試料など、解析から外した試料もいくつか存在した。今後は、I/Cl 比が低くなる原因や端成分の範囲の妥当性、得られた混合比の誤差などについて、より詳細な検討が必要である。

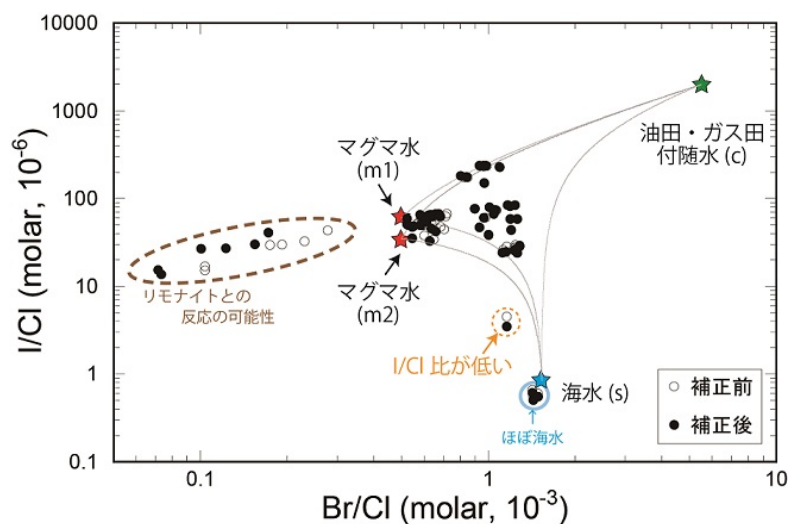


図 3.2.1.2-30 阿蘇地域における水試料の I/Cl 比および Br/Cl 比の関係。天水の補正前 (○) と補正後 (●) を示した。同一地点で複数回採取している場合は、全て個別に示した。

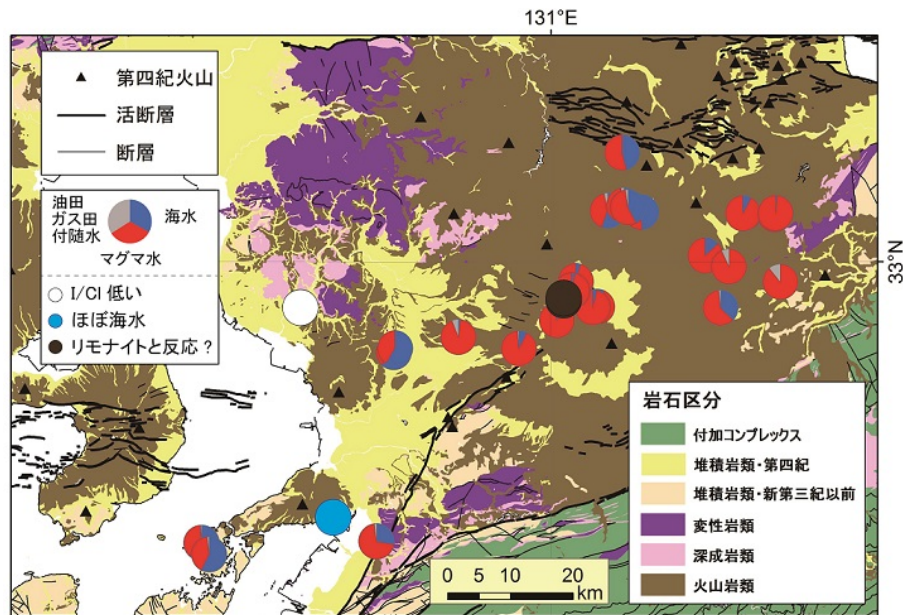


図 3.2.1.2-31 阿蘇地域における、ハロゲン元素比を用いた三成分混合解析によって算出した「海水」「マグマ水」「油田・ガス田付随水」の割合。岩石区分および断層の情報は産業技術総合研究所地質調査総合センター(2015),第四紀火山は西来ほか(2012)による。

3) 地下水の変動調査

深部から上昇する熱水流体がどのような組成を持っているのかを知ることが大変重要である。火山周辺に広がる地下水系を利用し、その地下水に混入する熱水流体の化学組成を捉える手法が考えられる。地下水は、天水、海水やマグマ水などの混合により形成され、さらに岩石・鉱物等との反応により化学組成が決まる。様々な起源の水が含まれるため、熱水流体起源の化学組成を決定するには、定点を用いた地下水の繰り返し観測による変動を解析する手法が有効である。

3-1) 昨年度に選定したモニタリングサイトにおける地下水の水質測定と試料採取

昨年度に選定した地下水の水質・同位体組成のモニタリングサイト（観測地点）において、2016年11月より年4回を目途にモニタリングを開始している。モニタリングサイトは、阿蘇カルデラ内の湧水および地下水（井戸水）（W01, 02, 03, 04（もしくは05））と温泉

（H01）ならびにカルデラ東側にある温泉水の1カ所（H02）であり（図 3.2.1.2-32）、各地点の名称、所在地は次の通りである。W01：速水の水（熊本県阿蘇市）、W02：牛王の水（熊本県阿蘇市）、W03：清水峠湧水（熊本県南阿蘇村）、W04：赤水（22）地下水井戸（熊本県阿蘇市）、2017年よりW05に変更、W05：赤水（12-16）地下水井戸（熊本県阿蘇市）、H01：内牧温泉（阿蘇温泉病院所有温泉井戸）（熊本県阿蘇市）、H02：荻の里温泉（施設所有温泉井戸）（大分県竹田市）。これらの地点において、2016年11月から2017年1月、4月、7月、10月の5回モニタリングを実施した。なお、地下水W04は、2017年から火山成分の影響がより見られるW05に場所を変更した。

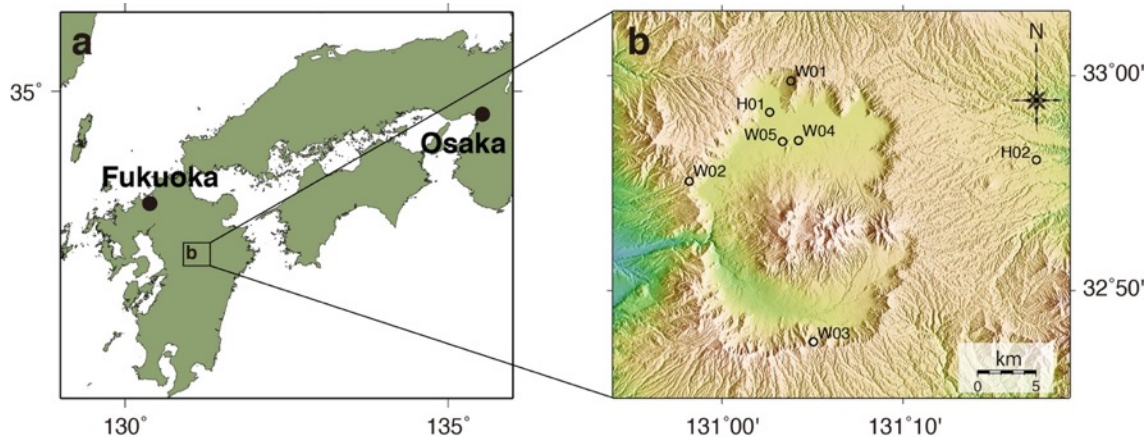


図 3.2.1.2-32 モニタリング位置図 (b は拡大図)

現地では、湧水、井戸水もしくは温泉水の温度、電気伝導率、pH、酸化還元電位を測定した。なお、酸化還元電位は使用する電極によって異なるので、測定された酸化還元電位と温度から標準水素電位 (Eh) を求めた。また、各モニタリングサイトでは、水質および各種同位体測定用の試料水を採取した。分析は随時実施しており、得られたデータの解析は、データセットが揃った時点で行い、次年度に報告する。各サイトの写真を付録 A-1 に示す。また、各サイトの現地計測データを付録 A-2 に示す。

(4) 深部マグマの状態推定手法の検討

マグマ溜りにおいてマグマが固化する際あるいは減圧する際に、溶解している揮発性成分が過飽和になるため、マグマから熱水流体が放出される。その際、放出される熱水流体の化学組成は、マグマ種類と圧力（深度）により大きく変わると考えられる。この熱水流体の化学的特徴を利用し、熱水フラックスを求めることができれば、カルデラ噴火の原因となる深部マグマの状態を解明する新手法が構築できると考えられる。本節では、地下水に混入するマグマ起源熱水成分の化学的特徴およびフラックスを用いたマグマ溜り活動の状態推定の手法について述べる。

1) マグマ溜りの状態と脱水プロセスの関係を検討

大規模カルデラ噴火を引き起こすマグマは珪長質マグマである。巨大な珪長質マグマ溜りは、地殻へ大量供給された苦鉄質マグマの、1) 結晶分化作用、あるいは、2) 地殻岩石の溶融によってできると考えられている。本節においては、簡単なモデルを用いて、苦鉄質マグマから珪長質マグマの生成、固化に至るプロセスで放出される熱水組成を検討する。なお、上述した結晶分化作用で供給された苦鉄質マグマの 20~25% 程度の珪長質マグマが生成され、残りは結晶化し沈積岩（斑レイ岩など）を形成する。苦鉄質マグマからの熱および熱水により地殻岩石が溶融する場合は、結晶分化作用時より多く（1~2 倍）の珪長質マグマが生成される。珪長質マグマの生成量は放出される熱水組成に影響するが、成因の違いは熱水組成に影響しない。

よって、以下、珪長質マグマの生成・固化に伴う熱水放出を簡単に取り扱うため、一般的ケースとして、マントルから供給された苦鉄質マグマの25%が珪長質マグマになる場合について検討を行う。

1-1) マグマ溜りの状態と放出される熱水成分の関係

マグマに含まれる揮発物質(H_2O , Cl種, CO_2 , S種)は、それぞれが溶解度の関係から過飽和になった場合にマグマ中に気泡として存在する。ここでは、マグマに溶存している揮発物質はそのまま保持され、気泡は時間の経過とともにマグマから分離され熱水流体として放出されると考える。マグマ中に溶存している揮発物質で溶解度がよくわかっているのは H_2O と CO_2 である。Cl種については、 NaCl , KCl , HCl などがマグマ-熱水流体の分配に関与し、マグマの組成依存性があるため複雑である。現状では、マグマの組成に応じた分配係数を利用できないため、ある程度の不確かさを許容した上で推定するという方法をとる。また、S種についてはマグマ-熱水環境下で SO_2 , H_2S , SO_4^{2-} , S^2 など多様な存在形態をとるため、マグマの化学組成に加えて酸化還元状態にも依存することなどにより、詳細はまだよくわかっていない。以下、マグマから分離される熱水流体の化学組成を取り扱う上で、 H_2O と CO_2 の溶解度は篠原・風早(1994)にまとめられたデータを用い、Cl種のマグマと熱水間の分配は、珪長質マグマ-熱水間ではShinohara et al.(1989)、苦鉄質マグマでは100MPa(深度~4km)以下でClが脱ガスする(Stelling et al.,2008)とし、100MPa時の分配値についてはShinohara et al.(1989)のデータから類推した値を用いる。S種についてはデータ不足のため取り扱わない。なお、浅部マグマ溜りやマグマ火道最上部から放出される火山ガスおよび火山ガスに伴い形成される強酸性の熱水については、カルデラ噴火に関連するマグマ活動ではないと考え、本節では扱わない。

マグマ溜りから放出される熱水の特徴を求めるため、以下に示す単純化したマグマ溜りの進化のシナリオ(モデル)を用いた(図3.2.1.2-33, -34;ただし両図の違いは圧力(深さ)の違いだけである)。図3.2.1.2-33に示した進化は1から4(四角の中の数字)へと進行し、最終的に、花コウ岩体の形成かカルデラ噴火のどちらかの結果となる。1) 最初期に珪長質マグマを生成する元になる苦鉄質マグマが存在する。その苦鉄質マグマがある深度(圧力)で、揮発物質に飽和すれば気泡を生じる。その気泡はマグマから熱水流体として分離されマグマとは独立に上昇する。2) その結果、気泡を失った苦鉄質マグマができる。3a) 苦鉄質マグマが結晶分化作用(あるいは、地殻物質の溶融)により、その重量の25%に相当する珪長質マグマを生成する。珪長質マグマは、苦鉄質マグマからほぼすべての揮発物質を受け取り、苦鉄質マグマは結晶化し固化(斑レイ岩形成)する。珪長質マグマは過飽和になり、気泡を形成し、熱水を放出する。3b) 苦鉄質マグマが貫入等によりそのまま固化すれば、斑レイ岩が形成される。その際、揮発物質はほぼすべてが熱水流体として地殻内に放出される。4a) 珪長質マグマが熱水放出を行い、最終的に固化し花コウ岩体を形成する。4b) 生成した珪長質マグマが上昇し、カルデラ噴火を引き起こす。

図3.2.1.2-33(深度4km)および図3.2.1.2-34(深度8km)で扱った事例では、初期苦鉄質マグマの揮発成分濃度を H_2O : 2wt.%, CO_2 : 0.2wt.%, Cl: 0.1wt.%とした。これらの値は本来、対象とする火山で個別に推定するべきものである。ここでは、風早・篠原(1994)にまとめた値を

参考にして設定している。この初期値から出発して、ある圧力における揮発成分の過飽和部分が気泡に移行する。そのときの気泡とメルトの H_2O , CO_2 組成は風早・篠原 (1994) で計算できる。気泡に移動する Cl 種は、扱いが難しいが、ここでは 200MPa では苦鉄質マグマから気泡に Cl 種が移動しない (Stelling et al., 2008) とし、珪長質マグマでは, Shinohara et al. (1989) の分配係数を用いた。100MPa では、どちらのマグマも Cl 種が気泡に移動するとした (Stelling et al., 2008; Shinohara et al., 1989)。この設定条件で計算すると、深度 4km(100MPa) にマグマ溜りが存在する場合 (図 3.2.1.2-33) では、初期苦鉄質マグマは発泡しており、気泡では $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比 (モル比) が約 5 になり、C/Cl 重量比は約 7 である。 CO_2 に富んだ流体が放出される。この苦鉄質マグマが気泡の流体を放出 (図 3.2.1.2-33 中の 2) したあとに引き続く過程として、2 つのケースを考えた。そのひとつ 3a) は、苦鉄質マグマが結晶分化作用を起こし、75% を結晶化し沈積岩として斑レイ岩を生成し、残った 25% 部分は珪長質マグマになる。なお、ここでは結晶分化としているが、計算上は、苦鉄質マグマがその 25% の重量にあたる地殻物質を溶融させ珪長質マグマを生じて同じ結果になる。珪長質マグマは、揮発成分に過飽和であり、気泡を生じて熱水流体として放出する。熱水流体の C/Cl 比は、約 0.3 である。このときほとんど全ての CO_2 がメルトから気泡に移動する。100MPa の高圧環境では熱水流体の Cl 種は NaCl が主体であり (e.g., Shinohara et al., 1989; Stelling et al., 2008) , NaCl- CO_2 型の熱水流体となる。つまりカルデラ噴火の準備過程では、このような組成の熱水流体が地殻浅部に上昇し、湧出あるいは地下水系に混入する。さて、もうひとつのケース 3b) は、苦鉄質マグマが地殻内で貫入固化する場合である。このときは、溶存していた揮発成分がほぼ全部熱水流体として放出されるので、その熱水流体の C/Cl 重量比は、約 0.5 となる。さて、3a) で生じた珪長質マグマは、大規模カルデラ噴火を引き起こすマグマである。この珪長質マグマは、そのまま脱ガス、固化して花コウ岩体を形成する場合 4a) とカルデラ噴火に移行する 2 つのケースが考えられる。3a) の花コウ岩形成過程においては、 CO_2 をほぼ失った珪長質マグマが固化するので、放出される熱水流体は NaCl 型になり、その C/Cl 重量比は約 0.0005 である。

一方、図 3.2.1.2-34 に示した深さ 8km (200MPa) にマグマ溜りが存在した場合については、初期のマグマ組成が 4km (100MPa) のマグマ溜りの場合と同じであっても、放出される熱水流体の組成が異なってくる。以下、4km の場合との違いについて簡単に記載する。図 3.2.1.2-34 (200MPa; 深さ 8km) の 1) の初期苦鉄質マグマから放出される CO_2 に富んだ流体は、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比で 14 程度になり、深さ 4km の場合よりも CO_2 に富む。しかし、高圧化では過飽和になる成分量が少ない (気泡の体積が小さい) ため、2) の苦鉄質マグマの揮発成分量は、4km の場合より多い。3a) の珪長質マグマ生成により放出される揮発成分と 3b) の苦鉄質マグマの固化時に放出される熱水流体の成分 (C/Cl 比) は 4km の場合とあまり変わらない。花コウ岩形成時に放出される熱水流体の C/Cl 比は約 0.03 となり、4km の場合 (約 0.0005) よりも高くなるが、1), 3a) および 3b) の状態で放出される熱水流体の C/Cl 比とは明瞭に区別できる。

深度4km (100MPa)

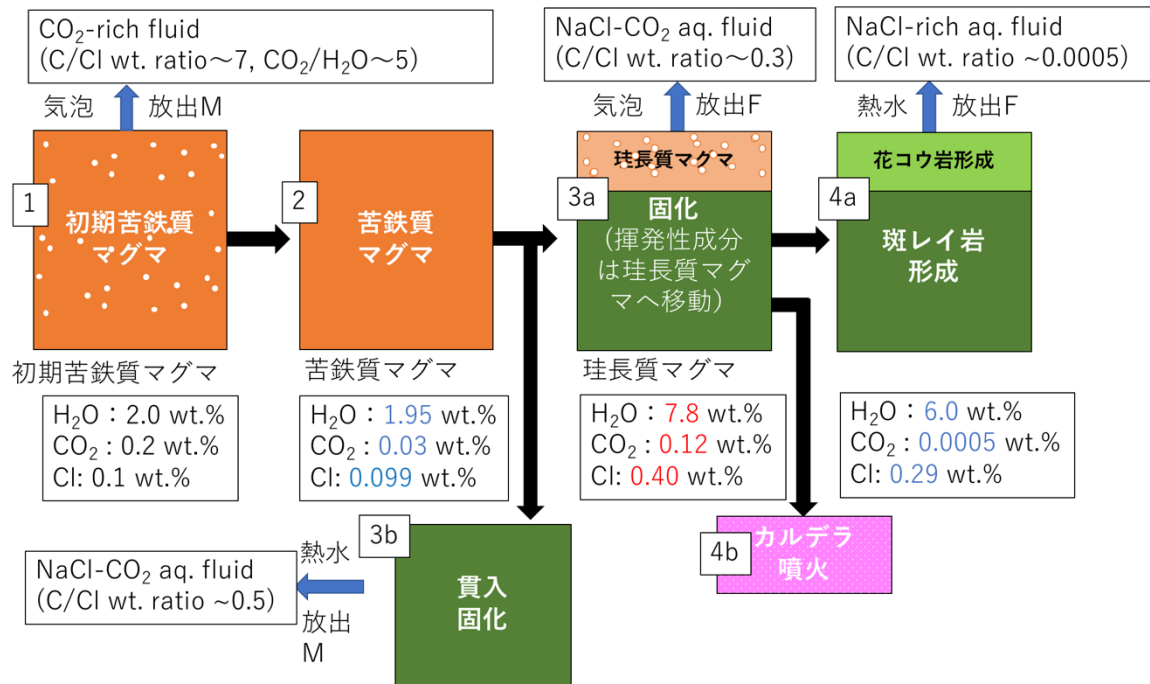


図 3.2.1.2-33 マグマ溜りの進化に伴い放出される揮発物質の化学的特徴 (100MPa; 深さ 4km)
 苦鉄質マグマは 1200°C, 珪長質マグマは 800°Cとしている

深度8km (200MPa)

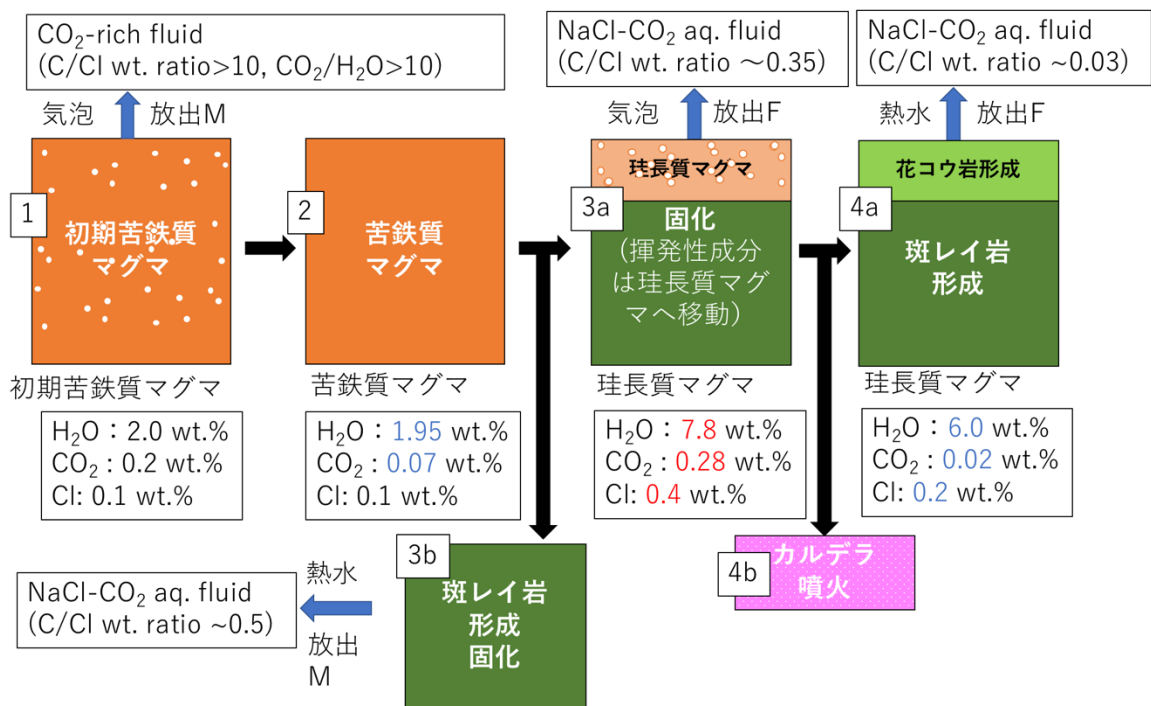


図 3.2.1.2-34 マグマ溜りの進化に伴い放出される揮発物質の化学的特徴 (200MPa; 深さ 8km)
 苦鉄質マグマは 1200°C, 珪長質マグマは 800°Cとしている

以上の結果を、マグマ溜りの圧力（深さ）と放出される熱水流体の組成(C/Cl 重量比)の関係として図示したのが、図 3.2.1.2-35 である。種別の異なるマグマ溜りとその状態において、C/Cl 比の異なる熱水流体が放出される。苦鉄質マグマが地殻内に上昇し、発泡したときには、C/Cl 重量比 (C/Cl>7) が最も高い熱水流体を放出する。発泡深度が深いほど C/Cl 比は高くなる。その苦鉄質マグマが地殻内で貫入などによって固化したときは、C/Cl 比が約 0.5 (供給されたマグマの揮発物質比に近い) の熱水流体を放出する。一方、珪長質マグマは、その成因が結晶分化作用か地殻溶融にかかわらず、生成の原因となる苦鉄質マグマの揮発物質の関与の仕方によって決まる。図 3.2.1.2-35 では、苦鉄質マグマの 25%にあたる量の珪長質マグマができた場合について示している。珪長質マグマの生成はカルデラ噴火の準備段階ということになる。このとき揮発物質に飽和するため熱水流体を放出するが、その C/Cl 比は約 0.3 である。この値は、苦鉄質マグマが固化する場合とほぼ同じであり、C/Cl 比のみから両者の場合の区別は困難である。地下にあるマグマの種別を別の手法で推定する必要があるが、3.2 節で検討したように、放射性 Cl 同位体比($^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$)の利用で解決できる場合がある。最後に、珪長質マグマが固化するとき、つまり、花こう岩を形成するときは、 CO_2 の大部分が失われたあとであるため C/Cl 比は非常に低い値 (<0.03) になり、その深度が浅いほど低くなる。したがって、花こう岩形成期は、他のマグマプロセスと容易に区別できると考えられる。

単純なモデル計算ではあるが、珪長質マグマの初期脱ガスにより放出される熱水流体の組成と固化過程における組成は C/Cl 比でみた場合、非常に大きな違いとなって現れると予想される。したがって、調査・観測等により得られる火山性の温泉水や火山近傍の深層地下水に混入するマグマ成分などの C/Cl 比を推定できれば、地下に存在する珪長質マグマの活動がどのようなものであるかを判断する指標となりうると考えられる。なお、図には示さないが、 H_2O 含有量の初期値が高いほど、放出される熱水の Cl 濃度が高くなる傾向になる。

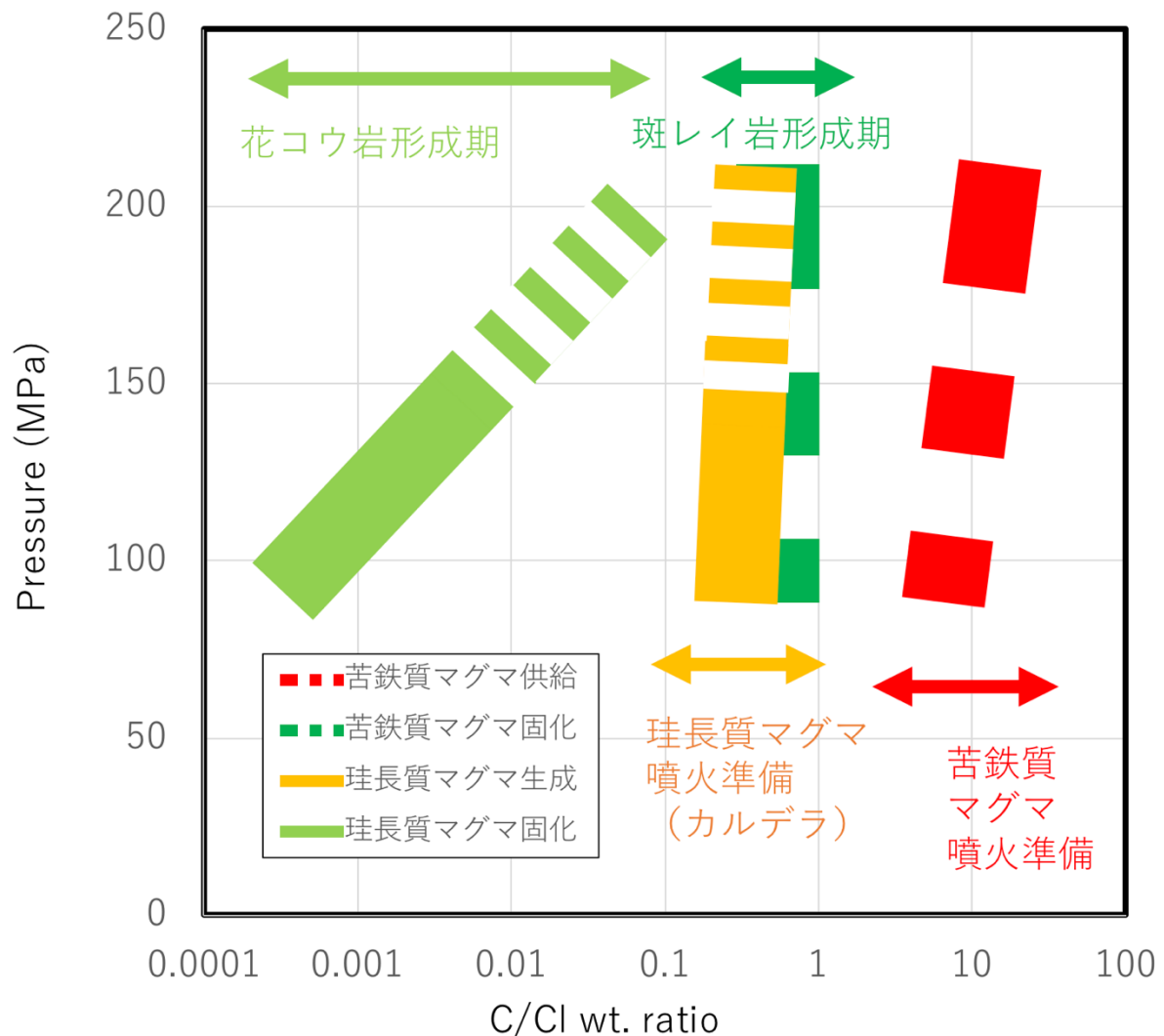


図 3.2.1.2-35 マグマ溜りの進化に伴い放出される熱水流体の C/Cl 重量比と圧力（深さ）の関係
 苦鉄質マグマは 1200°C，珪長質マグマは 800°Cとしている

2) 阿蘇カルデラのマグマ溜りの状態の推定

阿蘇カルデラ周辺地域におけるマグマ溜りの状態を推定するため、Cds/Cl 比の検討を行った。塩素濃度が 100 mg/L 以上の試料については、ハロゲン元素比を用いた三成分混合解析から求めたマグマ水起源の塩素 (Cl_magma) を用いて Cds/Cl_magma の値を算出し、塩素濃度が 100 mg/L 以下の試料については全塩素濃度を用いて Cds/Cl_total の値を算出した。この場合は、Cl_magma < Cl_total のため、Cds/Cl 比は実際より過小評価することになる。詳細な作図方法については、付録 A-4 を参照されたい。図 3.2.1.2-36 に阿蘇カルデラ内外の温泉水、湧水に含まれる (a)Cl 濃度、(b)Cds 濃度、(c)Cds/Cl 重量比の分布を表した。

阿蘇カルデラ内の Cl は 90%以上がマグマ起源である (図 3.2.1.2-31) が Cl 濃度 (図 3.2.1.2-36a) 自体は 500mg/L 以下で比較的低濃度である。また、カルデラ周辺でも 1/3 以上の Cl がマグマ起源である (図 3.2.1.2-31)。図 3.2.1.2-36b から、マグマ起源の炭素である Cds も、Cl と同

様にカルデラ内外に存在していることがわかる。図 3.2.1.2-36c に示した Cds/Cl 比は、前述したように低濃度の Cl の水 (<100mg/L) について以外は C_magma/Cl_magma 比と同じであり、低濃度の Cl の水は過小評価された C_magma/Cl_magma 比を意味する。以下、前節で示した C/Cl 比とマグマ溜りの活動の関係をを用いて、阿蘇カルデラの地下の状態について検討を行う。

図 3.2.1.2-36c から、阿蘇カルデラ内外の Cds/Cl 比は 0.1 以上であり、多くは 1 以上の値を示す。この値が 1 以上というのは、図 3.2.1.2-35 に示したように、苦鉄質マグマが地殻内に供給され過剰部分のマグマ性揮発物質が熱水流体として放出、上昇している場合に相当する。阿蘇カルデラでは、中央および南側がこの状態つまり苦鉄質マグマが供給されていることを示唆する。一方、カルデラ内の北部では Cds/Cl 比は 0.1~1 の範囲にあり、苦鉄質マグマの固化あるいは珪長質マグマの生成を示唆している値を示す。前節でも示したように、これらの区別は C/Cl 比ではできない。前述のように今年度は放射性塩素同位体比 ($^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$) を用いて、地下に存在するマグマの種類の間定を試みている。その結果、阿蘇カルデラの地下は、苦鉄質マグマが存在し、珪長質マグマは存在していない可能性を強く示唆している。したがって、Cds/Cl 比の 0.1~1 という値を示すカルデラ内の北部では、供給された苦鉄質マグマが地下で固化することにより放出された熱水が上昇しているのではないかとと思われる。

カルデラ内の北部については、前述のように赤水の成因に関して硫黄同位体比を用いて検討している。SO₄ イオンの湧出量も 50ton/day に達することから大型の高硫化系の熱水系の存在が想定されており、深部に南側と別のソースがあるのか、山頂火口の湯だまり等に関連があるのか、今後検討をする必要がある。また、水質の統計解析の結果、カルデラ内の北側の湧出水の特徴として、F イオンを含むことが明らかになっている。カルデラ内北側では、地下数百 m に花こう岩が存在し、F イオンはその岩体から抽出された可能性があるため、湧出水はより深部から供給されてきたマグマ起源熱水を含むことが示唆されている。統計解析では、カルデラ内の南側は Cl, S 種に欠乏し CO₂ が卓越した熱水が供給されていることを示しており、北側とは異なる成因であると考えられる。南側は供給されるマグマ起源の C/Cl 比が高いことと矛盾しない。

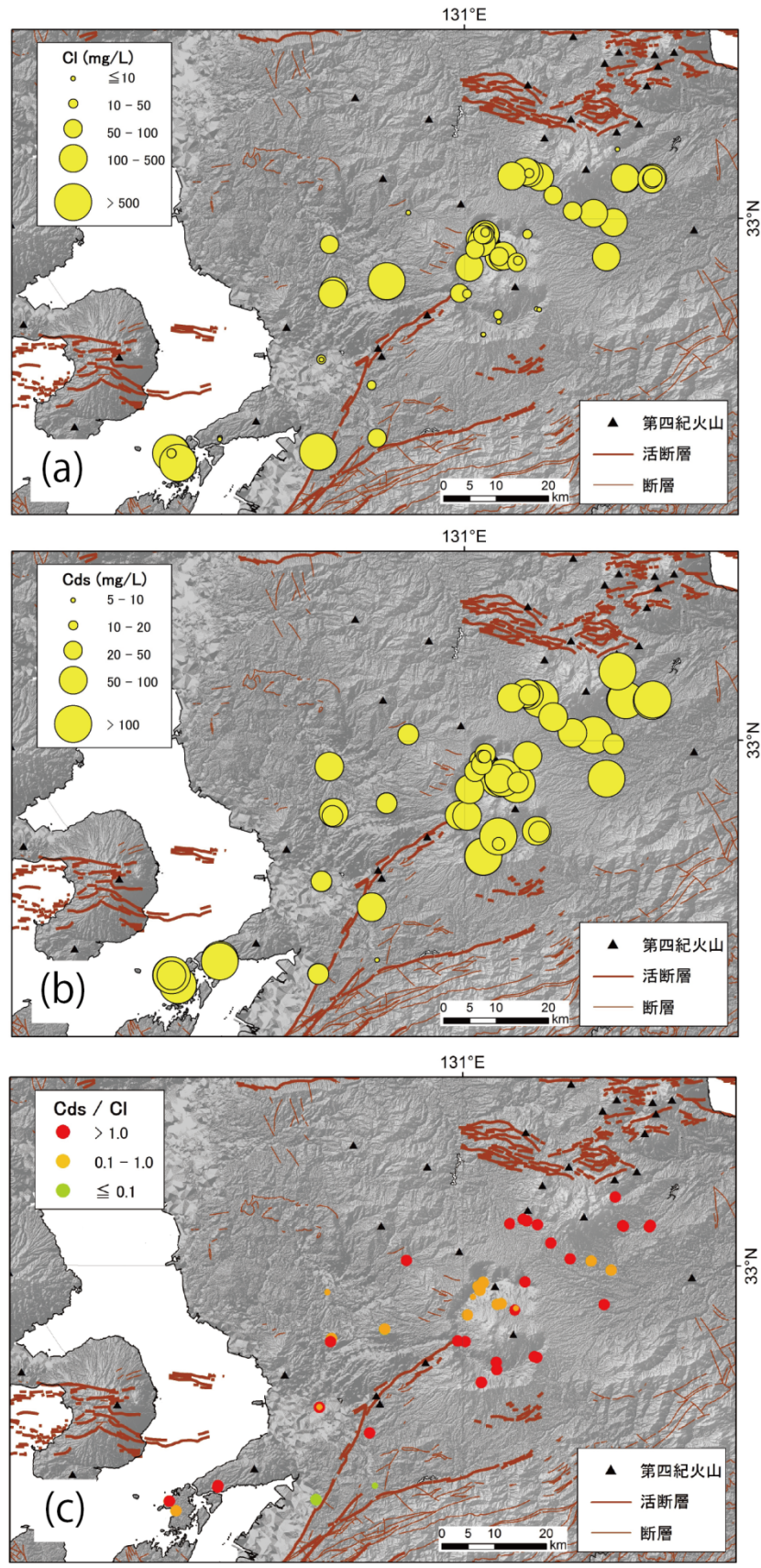


図 3.2.1.2-36 阿蘇地域における水試料の(a) 塩素濃度, (b)Cds 濃度, (c) Cds/Cl 比
 大きい丸は Cds/Cl_magma または, Cds/Cl_total が 1 より大きい試料, 小さい丸は Cds/Cl_total が 1 以下の試料

3) 他の火山の事例

3-1) 屈斜路カルデラ地域

屈斜路カルデラ地域について、Cds/Cl 比の分布の検討を行った。既存試料のデータは高橋ほか(2011; 投稿中)で報告されている値を用い、一部のヨウ素濃度については新たに ICP-MS を用いて測定を行った。屈斜路カルデラ地域の試料採取位置および使用したデータの一覧を図 3.2.1.2-37 および表 3.2.1.2-6 に示した。

屈斜路地域で採取された試料の I/Cl 比および Br/Cl 比を図 3.2.1.2-38 に示した。この地域では、河川水中に含まれるハロゲン元素濃度が比較的低いため、天水の補正前後で大きな値の変化はなく、三成分の混合曲線から大きく外れる試料もなかった。

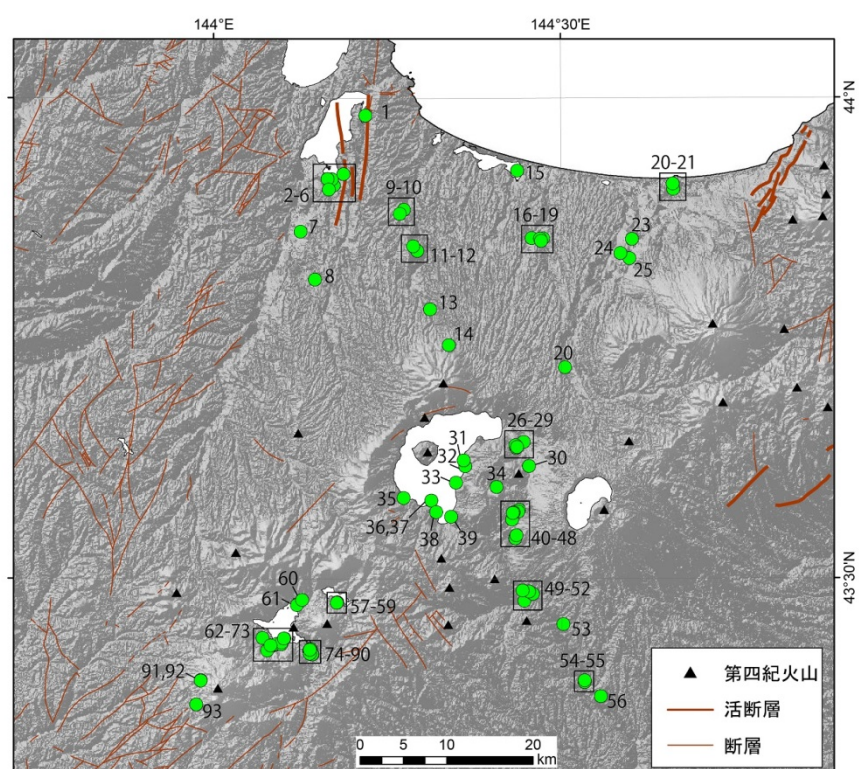


図 3.2.1.2-37 屈斜路地域における試料採取位置と試料番号。

断層の情報は産業技術総合研究所地質調査総合センター(2015),第四紀火山は西来ほか(2012)による。

表 3.2.1.2-6 屈斜路地域における各試料の塩素, 臭素, ヨウ素濃度および推定した Cds 濃度。

ヨウ素濃度が未測定な試料は no data とした。

試料番号	Cl (mg/L)	Br (mg/L)	I (µg/L)	Cds* (mg/L)
1	5229.0	17.09	236	9.3
2	249.5	0.89	29	71.0
3	4.1	0.03	no data	29.3
4	106.2	0.28	15	22.5
5	80.7	0.12	no data	74.4
6	6.7	0.02	no data	10.3
7	567.1	1.96	338	
8	178.1	0.81	120	59.2
9	9474.4	30.35	444	20.9
10	257.6	0.81	40	
11	1082.9	3.87	181	35.4
12	791.3	2.54	108	33.4
13	4601.8	15.28	670	1.7
14	98.2	0.34	no data	52.1
15	176.5	0.80	107	
16	506.6	1.79	95	21.0
17	184.8	0.62	27	
18	228.5	0.77	33	
19	175.5	0.59	27	
20	703.1	2.13	67	
21	519.7	1.77	375	86.8
22	2700.8	12.32	2497	138.0
23	4105.9	11.23	262	
24	169.2	0.66	72	
25	640.4	1.95	116	19.1
26	1870.5	5.37	192	0.7
27	1243.2	2.78	62	
28	1699.1	4.06	181	15.3
29	159.9	0.48	16	14.6
30	157.4	0.42	40	144.9
31	60.3	0.14	no data	155.8
32	62.6	0.15	no data	129.6
33	42.5	0.09	no data	108.1
34	23.5	0.00	no data	83.0
35	1637.2	5.20	13	170.8
36	49.7	0.12	no data	53.3
37	47.0	0.11	no data	53.4
38	25.9	0.07	no data	59.4
39	48.5	0.12	no data	100.4
40	5.4	0.01	no data	12.1
41	4.9	0.01	no data	10.5
42	5.2	0.00	no data	13.9
43	6.2	0.01	no data	25.3
44	5.7	0.01	no data	19.4
45	121.2	0.22	50	1.4
46	6.0	0.01	no data	16.6
47	6.3	0.01	no data	22.5
48	5.9	0.02	no data	19.5
49	163.7	0.57	23	
50	1314.2	4.33	227	10.2

試料番号	Cl (mg/L)	Br (mg/L)	I (µg/L)	Cds* (mg/L)
51	908.3	2.93	171	12.9
52	232.3	0.60	47	6.1
53	199.4	0.42	24	
54	154.4	0.44	29	
55	195.0	0.53	34	
56	166.9	0.47	34	
57	10.1	0.01	no data	23.7
58	26.7	0.03	no data	63.6
59	39.4	0.05	no data	80.7
60	176.6	0.24	45	19.5
61	147.4	0.18	31	33.9
62	221.5	0.48	58	4.7
63	151.6	0.34	32	
64	39.0	0.06	no data	54.4
65	198.8	0.23	57	225.5
66	41.7	0.06	no data	67.4
67	80.5	0.10	no data	87.0
68	82.1	0.10	no data	96.7
69	41.2	0.07	no data	56.6
70	43.4	0.03	no data	67.4
71	73.7	0.08	no data	99.4
72	16.8	0.01	no data	161.3
73	206.5	0.20	62	201.2
74	17.5	0.02	no data	102.3
75	17.1	0.02	no data	94.0
76	11.2	0.01	no data	161.1
77	26.3	0.03	no data	79.6
78	23.4	0.03	no data	75.9
79	23.6	0.03	no data	80.2
80	19.0	0.02	no data	116.7
81	16.5	0.03	no data	159.4
82	10.0	0.02	no data	136.2
83	30.0	0.03	no data	105.4
84	16.9	0.01	no data	186.4
85	35.2	0.05	no data	109.5
86	18.7	0.02	no data	148.2
87	9.5	0.01	no data	108.0
88	15.5	0.02	no data	154.5
89	10.5	0.01	no data	98.3
90	23.8	0.04	no data	81.1
91	513.5	0.36	133	100.6
92	500.9	0.56	137	128.5
93	169.1	0.17	23	84.5

* 深部起源炭素の算出誤差が大きい場合に空欄とした。

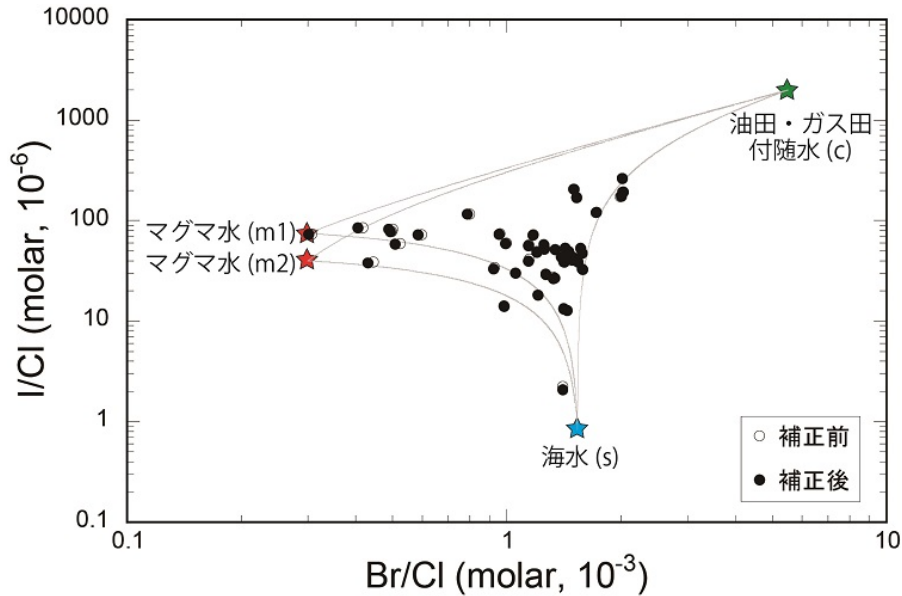


図 3.2.1.2-38 屈斜路地域で採取された水試料の I/Cl 比および Br/Cl 比の関係。
 天水補正前 (○) と補正後 (●) の値を示した。

ハロゲン元素比を用いた三成分混合解析によって求めた「海水」「油田・ガス田付随水」「マグマ水」の割合を図 3.2.1.2-39 に示した (算出方法は付録 A-3 参照)。円グラフが重なって見えない場合は、「マグマ水」の割合が高いものを代表してプロットした。本地域では、最寄りの第四紀火山から 5 km 圏内でマグマ水の割合が高い地点が見られ、特に高かったのは、阿寒湖や雌阿寒岳周辺であった。屈斜路カルデラや摩周カルデラの周辺では、一地点のみ「マグマ水」の割合が 74% と高く、その他は 3~38% 程度であった。斜里岳北でやや「マグマ水」の成分が高いのは、斜里岳のマグマが関与している可能性がある。「マグマ水」の成分を除くと、殆どが「海水」成分となる。この地域は、大部分が第四紀の火山岩類に覆われているが、その下位には新第三紀以前の堆積岩類が存在しており、これらの岩石は網走-北見大和堆積盆地から連なる一連の堆積岩と考えられる (山本, 1979)。本地域に広く分布している「海水」成分は、このような堆積岩中に取り残された海水である可能性がある。また、「油田・ガス田付随水」の成分は、美幌町や斜里平野のみでやや高かった (最大 13%)。網走地域は地温勾配が約 62°C/km と高く、中部~上部中新統の網走層の火砕岩中に油徴がみとめられており、油の生成に関与した水が存在していると考えられる (天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会, 1992)。また、網走湖周辺では、火山からは 20 km 以上離れているが、25% 以上のマグマ水が含まれている。これは、付近に活断層 (網走湖東方活動セグメント) を水みちとして、深部から流体の供給がある可能性がある。

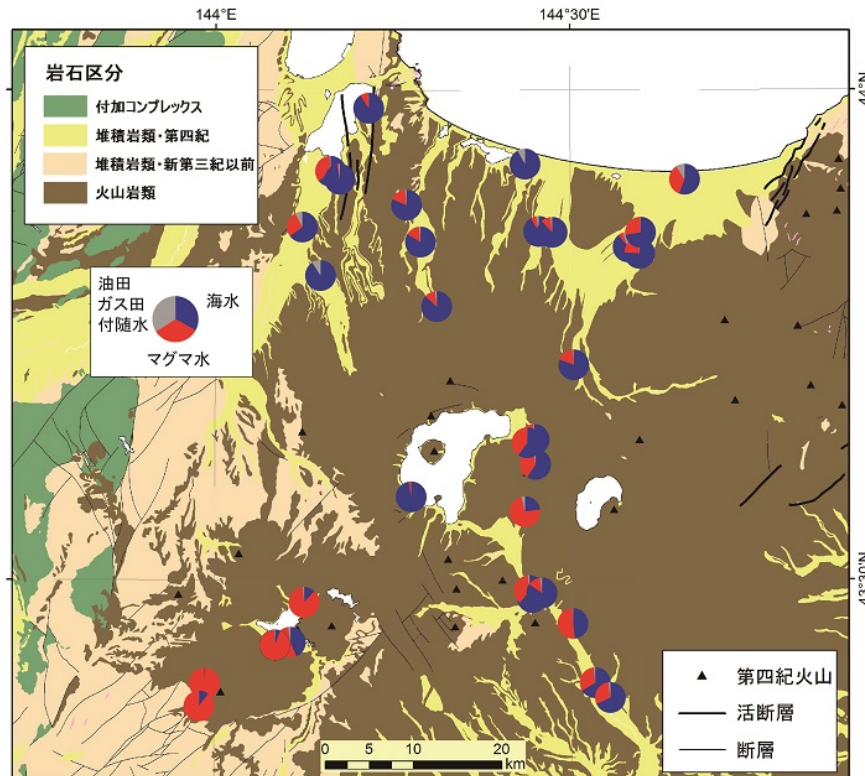


図 3.2.1.2-39 屈斜路地域における、ハロゲン元素比を用いた三成分混合解析によって算出した「海水」「マグマ水」「油田・ガス田付随水」の割合。
 岩石区分および断層の情報は産業技術総合研究所地質調査総合センター(2015),第四紀火山は西来ほか(2012)による。

図 3.2.1.2-40 に屈斜路カルデラ周辺部について、阿蘇カルデラ地域と同様の手法を用いて、Cl 濃度、Cds 濃度および Cds/Cl 比を算出し、分布を示した。(詳細は付録 A-4 に記載)。図 3.2.1.2-39 に示した Cl の混合割合を用いて、Cl_{magma} 濃度を算出し Cds/Cl 比を計算している。Cl 濃度の低い水については、その Cl 濃度をそのまま用いたため、Cds/Cl 比は過小評価となっている。

図 3.2.1.2-40a より、屈斜路カルデラ北部には比較的 Cl 濃度の高い地下水が存在しているが前述したように地層内に存在する古い海水起源の塩水の混合比が大きい。Cds 濃度(図 3.2.1.2-40b)は、屈斜路カルデラ内で一様に高い濃度を示し、阿寒カルデラでも同様である。その結果、屈斜路カルデラ内や阿寒カルデラ内では Cds/Cl 比が 1 以上の値(すなわち、苦鉄質マグマの供給・熱水放出; 図 3.2.1.2-35)を示す地下水が多く見つかった。ただし、屈斜路カルデラの北東部(アトサヌプリの北)やカルデラ外側北部では Cds/Cl 比が 1 以下のものもあるため、さらに詳細な検討が必要である。摩周カルデラの南西にある弟子屈では、Cds/Cl 比が 0.1 以下であり、弟子屈に供給される熱水は珪長質マグマの固化過程で放出されたものである可能性がある。

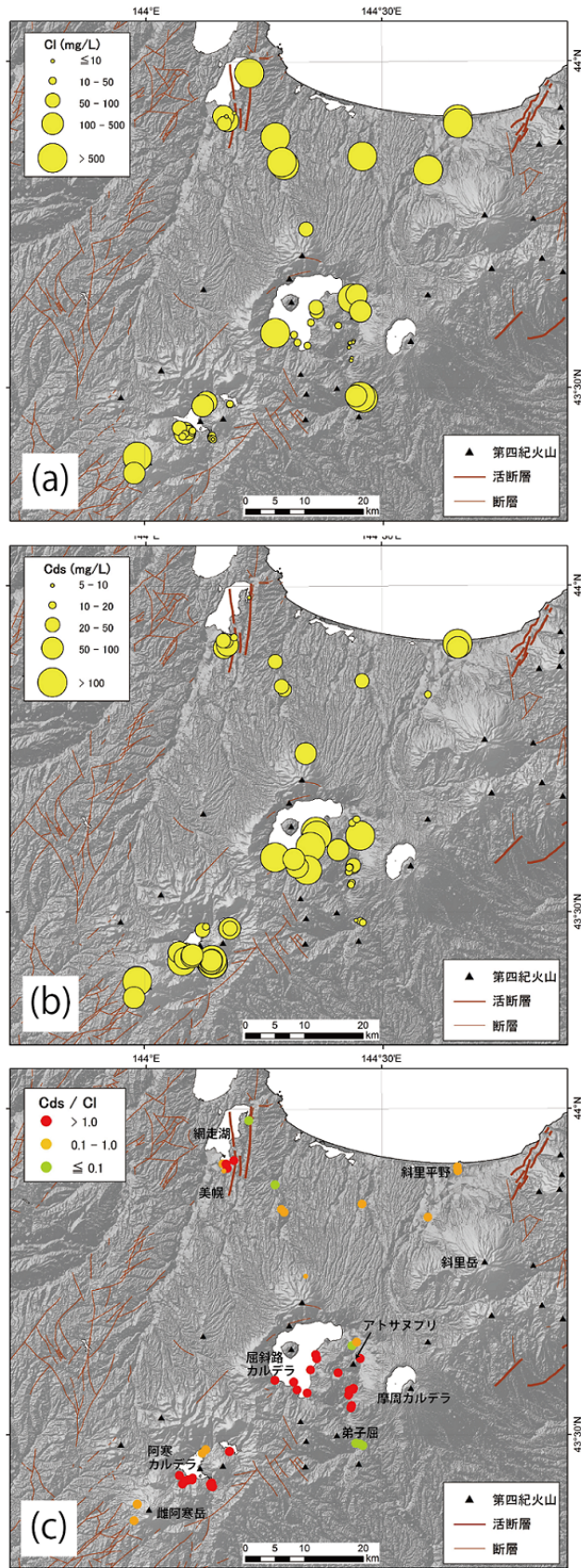


図 3.2.1.2-40 屈斜路地域で採取した水試料の(a) 塩素濃度, (b)Cds 濃度, (c) Cds/Cl 比
 大きい丸は Cds/Cl_magma または, Cds/Cl_total が 1 より大きい試料, 小さい丸は Cds/Cl_total が
 1 以下の試料.

2) 東北北部地域

東北北部地域について、 Cd_s/Cl 比の分布の検討を行った。既存試料のデータは高橋ほか(2011; 投稿中)で報告されている値を用い、一部のヨウ素濃度については新たに ICP-MS を用いて測定を行った。今年度は、東北北部地域の第四紀火山周辺(主に 20 km 圏内)で採取された水試料のうち、比較的試料数が多い地域に限定して、 Cl 濃度 200 mg/L 以上の試料を対象に解析を行った。解析に用いた試料の採取位置および使用データを図 3.2.1.2-41 および表 3.2.1.2-7 に示した。

得られた I/Cl 比および Br/Cl 比の関係を図 3.2.1.2-42 に示した。対象範囲が阿蘇や屈斜路地域よりも大きく、特に I/Cl 比のばらつきが大きかったため、マグマ水 1 および 2 の範囲を広めに設定した。また、阿蘇地域と同様に、 Br/Cl 比が低く、 I/Cl 比が低い試料(図 3.2.1.2-42 でオレンジの点線で示した試料)や、海水よりも I/Cl 比が低い試料(水色の実線で示した試料)がみられ、これらの試料については解析から除外した。

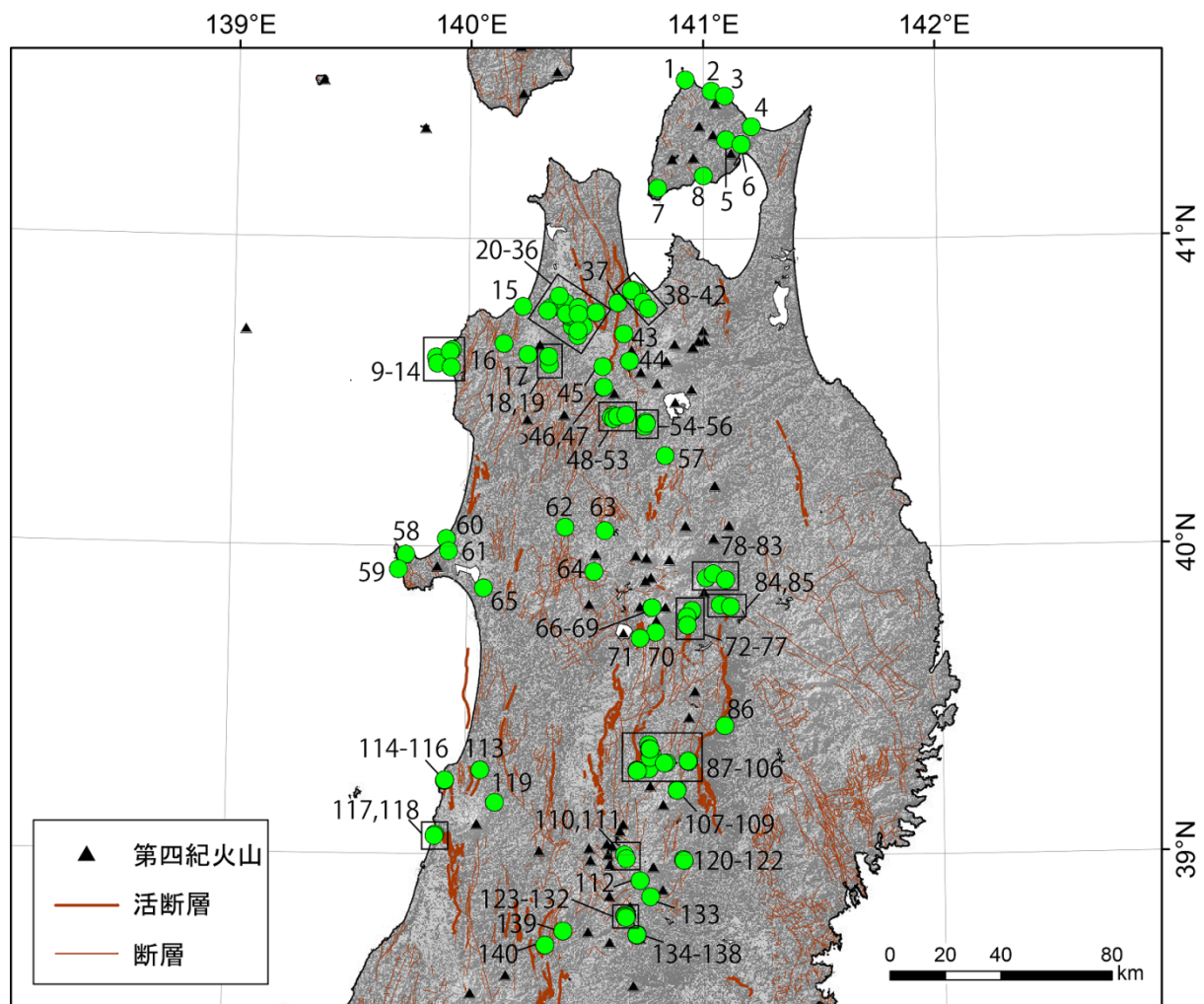


図 3.2.1.2-41 東北北部地域における試料採取位置と試料番号

断層の情報は産業技術総合研究所地質調査総合センター(2015),第四紀火山は西来ほか(2012)による。

表 3.2.1.2-7 東北北部地域における各試料の塩素, 臭素, ヨウ素濃度および推定した Cds 濃度.

試料番号	Cl (mg/L)	Br (mg/L)	I (μ g/L)	Cds* (mg/L)	試料番号	Cl (mg/L)	Br (mg/L)	I (μ g/L)	Cds* (mg/L)
1	5093.3	15.61	34	41.5	71	2128.3	3.07	232	0.8
2	3215.2	7.70	155	530.6	72	255.6	0.62	205	168.7
3	2576.2	5.07	1250	59.5	73	1380.6	2.68	610	226.1
4	17651.9	59.59	65	29.2	74	219.2	0.33	214	131.2
5	210.7	0.30	245	103.4	75	222.7	0.42	179	146.9
6	9095.5	29.79	104	28.1	76	1365.4	2.53	514	259.8
7	4448.7	6.68	286	2.2	77	606.2	1.87	245	
8	574.6	1.25	300	48.0	78	254.4	0.47	233	70.0
9	12156.2	41.57	371	331.8	79	238.8	0.33	375	42.8
10	15674.0	54.05	18	376.5	80	231.5	0.36	290	45.1
11	16507.3	57.08	18	361.3	81	256.9	0.57	213	81.5
12	713.3	2.17	157	122.4	82	448.4	0.96	1133	50.3
13	377.4	0.97	43	744.2	83	418.0	0.96	875	66.0
14	1116.4	2.76	24	878.8	84	297.4	0.50	171	33.6
15	13370.3	48.00	960		85	463.6	0.97	238	5.0
16	454.0	1.11	35	184.6	86	327.8	0.59	67	
17	720.5	1.60	95	229.7	87	287.5	0.68	36	9.6
18	5952.0	19.27	592		88	270.7	0.50	28	13.1
19	1108.4	2.04	18	346.4	89	453.3	1.01	137	8.9
20	924.6	2.87	303	933.7	90	349.8	0.72	187	13.8
21	7046.3	27.03	1044		91	215.6	0.42	101	14.6
22	3856.7	15.16	1505	259.0	92	735.7	1.49	275	7.4
23	4739.0	19.60	1993	250.2	93	423.6	0.88	124	9.4
24	4436.2	16.81	147		94	282.4	0.48	36	10.5
25	3240.8	12.17	1058		95	414.8	0.82	117	9.0
26	299.2	0.90	113	135.9	96	278.2	0.46	36	10.1
27	5889.8	22.34	2094	56.3	97	435.3	0.99	119	8.6
28	4687.6	17.48	1686	227.2	98	270.7	0.53	37	9.0
29	2216.4	7.99	378	91.3	99	410.7	0.88	143	8.7
30	2613.1	11.75	1686	206.0	100	417.9	0.77	109	9.2
31	477.5	1.94	252	32.9	101	498.0	0.78	311	
32	5356.5	21.35	1992		102	511.5	0.95	320	1.4
33	517.0	1.74	127	54.6	103	513.3	0.74	302	1.5
34	3629.8	13.12	1051	65.3	104	496.0	0.77	317	1.6
35	1152.0	4.65	528	61.5	105	520.8	0.93	93	
36	719.8	2.39	75	154.2	106	629.5	1.14	225	
37	1644.4	5.87	321	162.1	107	1681.8	3.97	97	207.6
38	352.4	1.22	48	26.3	108	1050.2	2.43	222	154.2
39	1711.8	6.29	237	14.2	109	1875.5	4.41	459	174.8
40	7991.3	28.94	635		110	234.2	0.43	62	3.9
41	207.0	0.57	18	15.9	111	403.0	0.73	79	2.7
42	479.1	1.14	45		112	228.9	0.34	79	19.6
43	3463.3	12.49	559		113	11685.9	16.67	1586	
44	208.6	0.47	65	9.8	114	11038.8	75.65	39301	378.0
45	1369.0	4.09	212		115	12878.8	94.09	53258	266.8
46	981.1	1.68	74	30.4	116	9970.3	52.86	15032	420.1
47	947.1	1.56	83	27.7	117	4798.4	41.15	19948	218.3
48	3694.3	7.21	246	146.2	118	2016.0	15.96	5481	160.9
49	4647.3	9.14	797	182.4	119	844.2	4.33	1003	336.7
50	8193.7	16.59	149	347.9	120	579.7	1.16	580	74.9
51	4962.8	9.77	118	348.4	121	653.2	1.07	528	77.0
52	4069.0	8.12	46	427.0	122	549.6	0.88	447	74.0
53	928.5	1.46	168	469.0	123	291.0	0.42	72	10.5
54	809.1	1.63	122	479.7	124	229.8	0.33	58	10.3
55	934.8	1.84	26	413.2	125	360.5	0.52	87	12.7
56	264.4	0.42	8	473.2	126	236.6	0.34	58	11.1
57	591.5	0.98	86		127	368.0	0.55	84	4.0
58	2366.4	7.59	57	277.4	128	357.2	0.51	89	3.3
59	4426.6	13.87	45	209.1	129	400.0	0.56	105	6.4
60	14653.9	89.13	34893	62.9	130	276.3	0.36	65	10.7
61	9714.2	47.07	13618	650.2	131	298.3	0.39	69	9.7
62	8428.3	22.04	502	1.3	132	290.2	0.40	60	9.3
63	466.8	1.02	29	0.8	133	573.7	0.98	249	31.3
64	2106.2	4.60	19	1.4	134	322.2	0.33	113	34.5
65	690.9	3.22	754	149.2	135	331.0	0.31	109	31.5
66	512.4	0.85	504	172.9	136	435.3	0.42	152	11.1
67	932.2	1.56	873	388.7	137	475.0	0.44	160	35.6
68	697.6	1.18	271	252.7	138	1128.8	0.90	265	11.9
69	528.2	0.87	109	190.7	139	508.7	1.20	45	5.0
70	212.1	0.15	169	894.0	140	7620.1	28.87	2040	104.2

* 深部起源炭素の算出誤差が大きい場合に空欄とした。

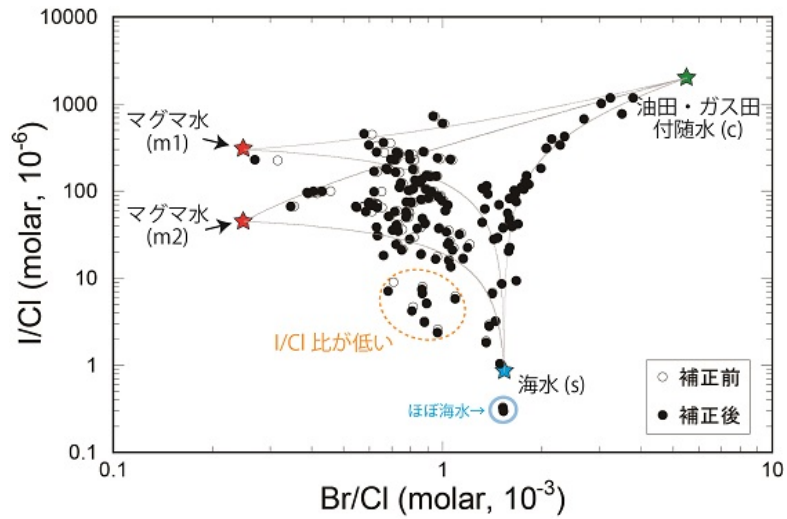


図 3.2.1.2-42 東北部地域で採取された水試料の I/Cl 比および Br/Cl 比の関係
 天水補正前 (○) と補正後 (●) の値を示した。

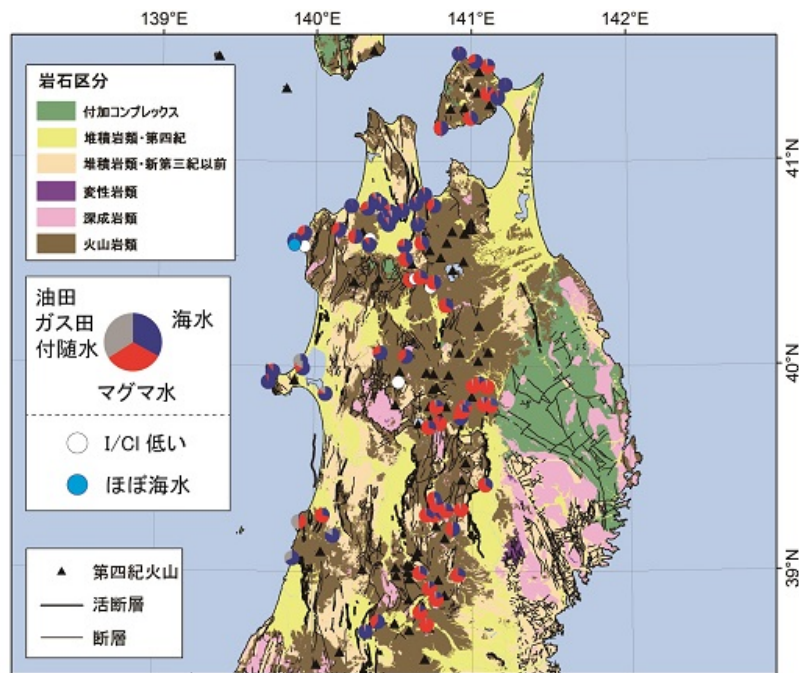


図 3.2.1.2-43 東北部地域における、ハロゲン元素比を用いた三成分混合解析によって算出した「海水」「マグマ水」「油田・ガス田付随水」の割合

岩石区分および断層の情報は産業技術総合研究所地質調査総合センター(2015),第四紀火山は西来ほか(2012)による。

図 3.2.1.2-44 に東北地方北部について、阿蘇カルデラおよび屈斜路カルデラ地域と同様の手法を用いて、Cl 濃度、Cds 濃度および Cds/Cl 比を算出し、分布を示した。東北地方北部地域では、第四紀火山から 20km 圏内で抽出した深層地下水の Cds、Cl ともに濃度が高いため、図 3.2.1.2-44c の Cds/Cl 比はマグマ起源熱水の比と考えると差し支えない。Cds/Cl は、火山毎あるいは地域毎に特徴がでているように見える。すなわち、青森県西部で高い Cds/Cl 比（苦鉄質マグマの供給）を示し、岩手山、鳥海山、目潟火山などでも高いものがある。栗駒火山～鳴子火山周辺、十和田カルデラ西部、恐山などの脊梁に沿って低い Cds/Cl 比が見つかる。これらの地域では Cds/Cl 比が 0.1 以下のもの（花コウ岩形成を示唆）が多数含まれている。カルデラ噴火に関連する珪長質マグマの形成期の可能性がある Cds/Cl=0.1~1 の値をもつものも多く、これが珪長質マグマに由来するものか、あるいは、苦鉄質マグマの固化に起因するものかについては、前節に示したような手法、すなわち放射性塩素同位体比を適用するなど、さらに詳細な調査が必要である。

最後に、本手法は現時点では非常に単純なモデルに基づいていることに留意される必要がある。苦鉄質マグマから熱水が放出されているように見えるケースにおいても、実際にはその上位に珪長質マグマが存在しているにもかかわらず、揮発物質がリセットされて下位の苦鉄質マグマからの揮発物質供給が反映されるケースもありうる。例えば、薩摩硫黄島火山（鬼界カルデラ）では、流紋岩質マグマがマグマ溜りの上位にあるが、下位に玄武岩質マグマが存在し、流紋岩質マグマにガス成分を供給していると考えられている（Kazahaya et al., 2002）。このような場合もありうるため、注意が必要である。

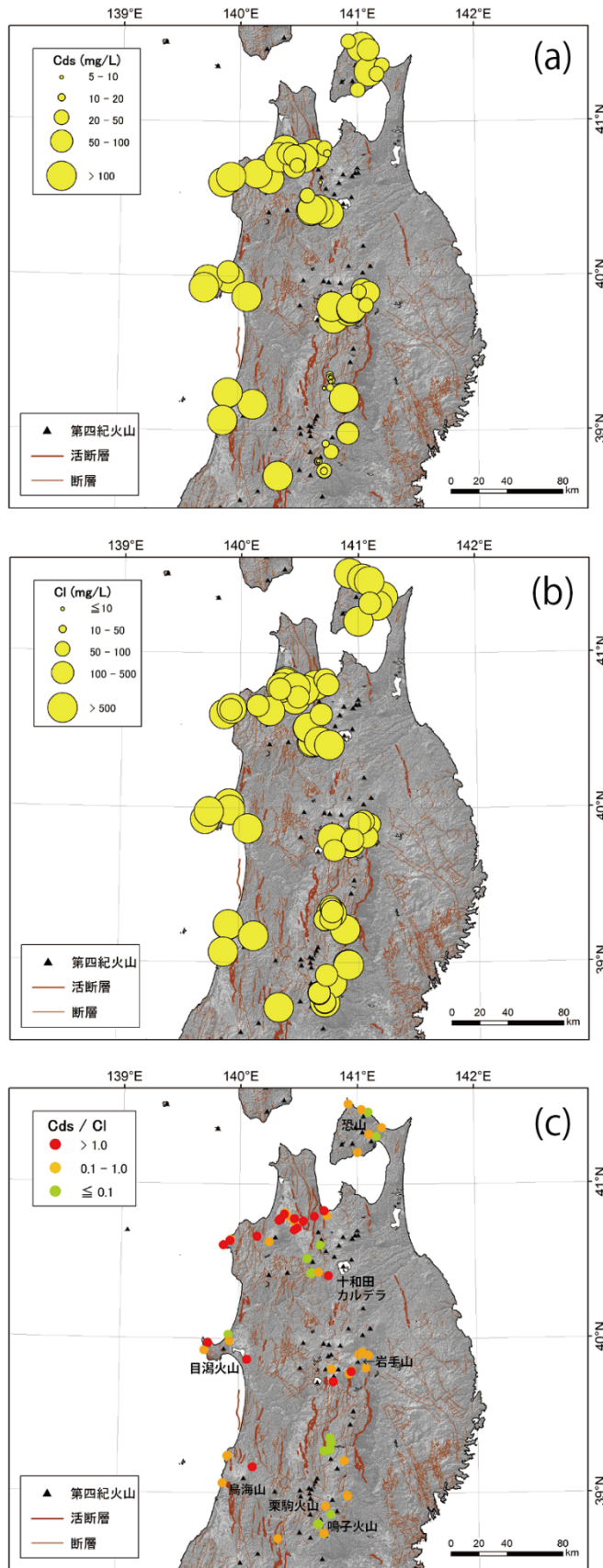


図 3.2.1.2-44 東北部地域で採取した水試料の(a) 塩素濃度, (b)Cds 濃度, (c) Cds/Cl 比
 大きい丸は Cds/Cl_magma または, Cds/Cl_total が 1 より大きい試料, 小さい丸は Cds/Cl_total が
 1 以下の試料.

(5) まとめ

本研究においては、カルデラ及びその周辺の地下水及び河川水等の調査を行い、深部マグマからの成分組成や供給経路を検討するため地下水・河川水調査を行った。また、地下水系へのマグマ起源物質フラックスを測定するため、渇水期の河川流量及びマグマ起源物質の濃度を検討し、マグマ起源成分のフラックスの分布を求めた。さらに、深部マグマ溜りのマグマの種別や状態を推定する手法を検討し、阿蘇カルデラ以外に屈斜路カルデラ周辺や東北地方の活火山周辺について、予察的検討をおこなった。以下に調査結果のまとめ、および、今後の課題を記載する。

1) マグマ起源熱水の空間的広がり と 供給経路の検討

カルデラ及びその周辺の河川水等の調査手法により、地下水・河川系を通じて地表に放出される量や放出域等の知見を得ることができる。マグマ起源熱水上昇の広域分布と供給経路に関する情報を得るため、河川調査を2017年12月7日～15日に阿蘇カルデラの外側周囲において行った。調査地点数は、白川、坪井川流域9ヶ所、菊池川流域21ヶ所、筑後川（大山川）流域20ヶ所、大野川流域25ヶ所、五ヶ瀬川流域18ヶ所、緑川流域39ヶ所、合計132ヶ所である。地下水を介して最終的に河川水へ流入するマグマ起源のCl, S種を把握するため、水質分析結果を利用して人為的汚染の除去を行った。Cl, S種の濃度分布をまとめた結果、マグマに由来するCl, S種の上昇域はカルデラ内（特にカルデラ内の北部）が主であり、カルデラの外側は菊池川水系を除き比較的低濃度であった。

地下水系を介して河川水系に供給されるマグマ起源物質のCl, Sフラックス量は、河川に含まれるマグマ起源成分の濃度と河川流量から求められる。阿蘇カルデラの外側における河川系へのフラックスはCl=16ton/day およびS=5ton/day と見積もられた。阿蘇カルデラ内の河川系に供給されるCl, Sフラックス量（それぞれ、18ton/day および41ton/day）と比較すると、カルデラの外側へのClフラックスは90%とほぼ同量、Sフラックスは12.5%と1/8の量である。河川系へのSフラックス量は阿蘇カルデラ内からが全体の約90%となったが、Clフラックスは阿蘇カルデラ内からが53%、菊池川流域からが35%となった。ただし、菊池川水系に上昇するClは、阿蘇カルデラに関連していない可能性がある。

2) マグマから放出される熱水流体の放出源の検討

阿蘇カルデラ内北部の「赤水」に含まれる硫酸イオンの成因についてイオウ同位体比を用いて検討を行った。調査した本塚火山地域の地下水の大半が、火山ガス由来のSO₂の自己酸化還元反応によって生成する硫酸イオンを70%以上含むことから、この地域の地下水が生成当初は強い酸性であったことがわかった。マグマから放出された火山ガスにより高硫化系の熱水系が形成され、現在その一部が湧出している可能性が考えられるが、現在のSフラックス値(SO₄で50ton/day以上)が高いことから非常に大型の火山ガス成分を含む地下水層の存在が必要である。

3) マグマ起源熱水の組成の検討

阿蘇カルデラ内の温泉水等について、統計学的手法として主成分分析を用いてマグマ起源熱水の組成の検討を実施した。主成分得点のばらつきを説明できる仮想の端成分を仮定し、阿蘇カル

デラ内の温泉水等がどの端成分に卓越しているのかを分類した。温泉水等の採水位置や深度の関係から、 SO_4 成分は浅層地下水流動の湧出成分であると考えられること、カルデラ北部には、基盤として胚胎する花こう岩由来と思われる F 成分に富む地下水（または熱水）が深い深度から供給されていると考えられること、阿蘇カルデラの内部において、深層から CO_2 が供給されており、その流体上昇に地域特性があると考えられること等がわかった。

地下水変動調査のため、阿蘇カルデラおよびその周辺地域において 6 カ所の定点観測を昨年度を含め 5 回にわたり行っている。水質等に明らかな変動が見られるため、次年度にも観測を続け変動データを収集し、解析する予定である。

また、阿蘇カルデラおよび周辺地域について、ハロゲン元素比を用いて塩水成分の起源の検討を行った。I/Cl 比と Br/Cl 比の関係において、「マグマ水」「海水」「油田・ガス田付随水」の三成分の端成分を仮定し、三成分混合解析を行った結果、阿蘇カルデラ内および竹田市付近でマグマ水の割合が非常に高くなっていた。海岸付近の試料およびくじゅう連山の西側の地域では、海水成分が 50%前後であった。一部の試料については Br/Cl 比が非常に低くなっており、リモナイトとの反応で値が変化している可能性が高いため解析から除外したが、解析の結果は概ね地質と対応していた。本手法を用いてマグマ起源塩素濃度の算出が可能となった。

4) 深部マグマの状態推定手法の検討

カルデラ噴火を引き起こす珪長質マグマが地下に存在しているかどうかを判別するため、マントルから供給された苦鉄質マグマが結晶分化を行いつつ、珪長質マグマが生成する各過程において放出される熱水の組成（特に C/Cl 比）について単純なモデルを用いて計算を行った。具体的には、初期苦鉄質マグマの揮発物質含有量を仮定し、マグマへの H_2O , CO_2 の溶解度、Cl の分配などのデータ（推定値を含む）を用いて、1) 初期苦鉄質マグマの熱水流体の放出、2) 結晶分化により生成した珪長質マグマの熱水流体放出、3) 苦鉄質マグマの固化（斑れい岩形成）に伴う熱水流体放出、4) 珪長質マグマの固化（花こう岩形成）に伴う熱水流体放出、の 4 つ場合について、放出される熱水の C/Cl 比を求めた。その結果、放出される熱水の組成は圧力（深度）依存性があるものの、1) では C/Cl 重量比が 1 以上、2) C/Cl \sim 0.3、3) C/Cl \sim 0.5、4) C/Cl $<$ 0.04 となり、C/Cl 比により地下のマグマプロセスを把握できる可能性があることがわかった。この結果によれば、カルデラ噴火の準備過程に相当する上記の 2) の場合は、3) の苦鉄質マグマの固化（斑れい岩の形成）時と区別が難しい。しかし、苦鉄質マグマの供給・脱水や珪長質マグマの固化（花こう岩形成）とは明瞭に区別できる可能性がある。このような過程で生成された熱水流体は地殻内を上昇し、地下水系に混合する。よって、温泉水、地下水等の調査を行い、マグマ起源揮発物質の濃度が推定できれば、本手法を適用できる。

このモデルによる結果を、地下水に含まれるマグマ起源 C 濃度(Cds)およびマグマ起源 Cl 濃度の推定を行った阿蘇カルデラに適用した結果、カルデラ内外のマグマ起源 C/Cl 比は 0.1 以上であり、多くは 1 以上の値を示した。この値が 1 以上というのは、苦鉄質マグマが地殻内に供給され過剰部分のマグマ性揮発物質が熱水流体として放出、上昇している場合に相当し、中央および南側に苦鉄質マグマが供給されていることを示唆する。一方、カルデラ内の北部では C/Cl 比は 0.1 \sim 1 の範囲にあり、苦鉄質マグマの固化あるいは珪長質マグマの生成を示唆している値を示し

たが、2.2 節等の結果から、地下に珪長質マグマが存在せず、苦鉄質マグマが存在している場合と整合的な結果が得られており、カルデラ内の北部では供給された苦鉄質マグマが固化する際に放出した熱水が供給されているのではないかとと思われる。

さらに、他火山における事例として予察的に屈斜路カルデラ周辺および東北地方北部について、阿蘇カルデラの場合と同様に、温泉水、地下水の解析によりマグマ起源成分濃度を推定し、本手法を適用した。その結果、屈斜路カルデラ内や阿寒カルデラ内では Cds/Cl 比が 1 以上の値（すなわち、苦鉄質マグマの供給・熱水放出）を示す地下水が多く見つかった。ただし、屈斜路カルデラの北東部（アトサヌプリの北）やカルデラ外側北部では Cds/Cl 比が 1 以下のものもあるため、珪長質マグマの活動を示している可能性があり、さらに詳細な検討が必要である。一方、東北地方北部では、 C/Cl 比の分布は地域的な特徴が表れた。青森県西部で高い Cds/Cl 比（苦鉄質マグマの供給）を示し、岩手山、鳥海山、目黒火山などでも高いものがある。栗駒火山～鳴子火山周辺、十和田カルデラ西部、恐山などの脊梁に沿って低い Cds/Cl 比がみつかった。これらの地域では Cds/Cl 比が 0.1 以下のもの（花コウ岩形成を示唆）が多数含まれている。カルデラ噴火に関連する珪長質マグマの形成期の可能性がある $Cds/Cl=0.1\sim 1$ の値をもつものも多い。これが珪長質マグマの生成に関連するものか、あるいは、苦鉄質マグマの固化に起因するものなのかについて判断するには、より詳細な検討が必要である。

(6) 今後の課題

1) マグマ起源熱水の空間的広がり と 供給経路の検討

阿蘇カルデラおよびその周辺の地下水、温泉水、河川水の調査はほぼ完了し、マグマ起源成分の解析により、地下水系を介した S および Cl フラックスのデータを収集できたところである。今後は、このフラックス値を用いて、地下のマグマプロセスの定量的取り扱いに関する手法提示が課題である。

2) マグマ起源熱水の放出源の検討

阿蘇カルデラ内北部では、マグマから放出された火山ガスにより高硫化系の熱水系が形成され、現在その一部が湧出している可能性が考えられるが、供給源の検討が今後必要である。

マグマ起源熱水を供給するマグマの種別を推定する手法として放射性塩素同位体比($^{36}Cl/Cl$)を用いた手法を検討した。地下水やマグマ中の $^{36}Cl/Cl$ は地下において滞留している間に時間とともに変化するが、マグマの組成の違いによってその変動に違いがあることが計算によりわかった。最後のカルデラ噴火後にマグマ溜まりに供給されたマグマ中の $^{36}Cl/Cl$ の理論計算値と阿蘇カルデラ内の湧水・深層地下水中を比較すると、湧水・深層地下水中の $^{36}Cl/Cl$ は珪長質マグマよりも苦鉄質マグマの $^{36}Cl/Cl$ 理論計算値に近い。ただし、苦鉄質マグマから珪長質マグマへの進化がより後期であると、区別はつきにくくなる。より正確なマグマ中の $^{36}Cl/Cl$ の進化の見積もりが必要であるとともに、 $^{36}Cl/Cl$ の分析技術の高精度化も必要とされる。

3) マグマ起源熱水の組成の検討

統計的手法を地下水の水質に適用した結果、その起源に関して有用な情報が得られることがわ

かった。今後は、他の火山地域においても検討を行い、適用性を確認する必要がある。また、ハロゲン元素比を用いた塩水の起源解析によって得られた結果は、概ね地質情報との対応が可能であった。しかし、I/Cl 比が低い試料など、解析から外した試料もいくつか存在した。今後は、I/Cl 比が低くなる原因や端成分の範囲の妥当性、得られた混合比の誤差などについて、より詳細な検討が必要である。

4) 深部マグマの状態推定手法の検討

珪長質マグマが生成する各過程において放出される熱水の組成（特に C/Cl 比）に関する単純なモデルを、実際の地下水観測で得られたマグマ起源成分の C/Cl 比に適用した結果、いくつかのマグマプロセスに対応できることを示した。マグマ過程をかなり単純化したため、より現実的なマグマ溜りの進化モデルなどを提案するなどにより、モデルを発展させる必要がある。また、珪長質マグマの噴火準備過程にあるかどうかの判断をマグマ起源成分から推定する試みは、まだ不確かな部分があり、放射性塩素同位体比、ヘリウム同位体比の適用などにより、地下に存在するマグマの種別の検討と合わせて行う必要がある。また、本手法の適用性確認のためには、今回予察的に検討した北海道東部あるいは東北地方北部の火山においてより詳細に検討を行う必要がある。一方で地球物理学データや地質学データとの整合性の確認なども重要である。

【付録】

A-1 モニタリングサイトの写真

測定時の様子を、モニタリングサイトごとに写真1に示した。

W01



2016.11.28



2017.1.31



2017.4.12



2017.7.12



2017.10.31

W02



2016.11.28



2017.1.31



2017.4.12



2017.7.11



2017.11.2

W03



2016.11.28



2017.2.1



2017.4.13



2017.7.13



2017.11.1

W04 & W05



2016.11.29



2017.1.31



2017.4.12



2017.7.13



2017.10.31

H01



2016.11.28



2017.1.31



2017.4.12



2017.7.11



2017.11.1

H02



2016.11.29



2017.2.1



2017.4.13



2017.7.11



2017.11.1

A-2 モニタリングサイトにおける現地計測結果

現地測定によって得た水質データを、モニタリングサイトごと（W01~05, H01, 02）に示す。

W01

SampleID	ASO_16_K021	ASO_17_K017	ASO_17_K023	ASO_17_K032	ASO_17_K040
Date	2016/11/28	2017/1/31	2017/4/12	2017/7/12	2017/10/31
Time	11:00	10:30	11:00	10:35	11:10
温度 (°C)*1	13.0	11.4	12.0	15.1	13.8
pH*2	8.45	6.65	7.45	6.71	6.97
電気伝導率 (μS/cm)*2	76.5	58.2	67.2	106.4	543
Eh (mV)*3	202	231	168	385	439

W02

SampleID	ASO_16_K022	ASO_17_K019	ASO_17_K026	ASO_17_K031	ASO_17_K045
Date	2016/11/28	2017/1/31	2017/4/12	2017/7/11	2017/11/2
Time	12:09	13:10	15:00	15:27	12:10
温度 (°C)*1	12.4	10.5	13.7	15.8	14.6
pH*2	8.01	7.02	7.98	7.90	7.42
電気伝導率 (μS/cm)*2	137.9	65.6	64.9	75.1	121.2
Eh (mV)*3	190	224	129	349	422

W03

SampleID	ASO_16_K024	ASO_17_K022	ASO_17_K028	ASO_17_K033	ASO_17_K043
Date	2016/11/28	2017/2/1	2017/4/13	2017/7/13	2017/11/1
Time	15:55	13:20	13:10	10:45	13:05
温度 (°C)*1	13.5	13.5	12.9	12.8	13.6
pH*2	7.71	8.62	7.53	6.80	7.50
電気伝導率 (μS/cm)*2	65.5	56.8	181	385	234
Eh (mV)*3	158	116	180	434	377

W04, W05

SampleID	ASO_16_K025	ASO_17_K018	ASO_17_K024	ASO_17_K034	ASO_17_K041
Date	2016/11/29	2017/1/31	2017/4/12	2017/7/13	2017/10/31
Time	12:31	11:20	12:00	12:45	12:20
温度 (°C)*1	16.4	21.5	20.5	20.8	20.6
pH*2	6.63	6.50	6.79	6.68	6.63
電気伝導率 (μS/cm)*2	662	3260	3270	3130	3124
Eh (mV)*3	242	243	227	144	146

2016年11月はW04, 2017年1月からW05

H01

SampleID	ASO_16_K023	ASO_17_K020	ASO_17_K025	ASO_17_K030	ASO_17_K044
Date	2016/11/28	2017/1/31	2017/4/12	2017/7/11	2017/11/1
Time	14:25	14:20	13:00	13:30	15:40
温度 (°C)*1	44.8	45.8	43.5	44.5	43.8
pH*2	7.16	7.23	7.40	6.99	7.05
電気伝導率 (μS/cm)*2	2820	2930	2830	2890	2930
Eh (mV)*3	183	206	203	114	96

H02

SampleID	ASO_16_K026	ASO_17_K021	ASO_17_K027	ASO_17_K029	ASO_17_K042
Date	2016/11/29	2017/2/1	2017/4/13	2017/7/11	2017/11/1
Time	14:04	11:00	11:00	11:05	10:03
温度 (°C)*1	34.2	34.1	36.6	36.9	34.4
pH*2	6.53	6.49	6.60	6.41	6.57
電気伝導率 (μS/cm)*2	2190	2380	2510	2340	2380
Eh (mV)*3	224	233	229	259	235

A-3 ハロゲン元素比を用いた三成分混合解析によるマグマ水の割合の算出方法

本研究では、水試料中のハロゲン元素（ここでは塩素、臭素、ヨウ素）を用いて、塩素の起源を「海水」「海水」「マグマ水」「油田・ガス田付随水（かん水）」の三成分に分離した。各成分の割合の算出方法について、以下にまとめる。

ハロゲン元素はいずれも水中で陰イオンとして安定に存在するが、海水中の存在量や水-岩石反応における分配係数、有機物との親和性が大きく異なるため、水や岩石の I/Cl 比および Br/Cl 比は起源ごとに特徴的な値を持つ (Sumino et al., 2010; 小林ほか, 2015)。臭素はイオン半径が塩素よりも大きいため、水-岩石反応において水相側へ分配されやすい。したがって、初期の脱水反応によって放出される流体は高い Br/Cl 比を持つが、脱水が進むにつれて Br/Cl 比は低くなる (John et al., 2011)。一方、ヨウ素は有機物との親和性が高く、地殻中のヨウ素の約 68% が海底堆積物に含まれると推定されている (Muramatsu and Wedepohl, 1998)。油田・ガス田付随水などでは、I/Cl 比が非常に高いという特徴がある (本島, 1971)。また、臭素もある程度は有機物に取り込まれるため、油田・ガス田付随水の Br/Cl 比は海水よりも高くなる。本研究では、先行研究を参考に、「海水」「マグマ水」「油田・ガス田付随水」の三成分を仮定して、その混合割合を求めた。

解析に用いた試料は、阿蘇地域が 58 試料、屈斜路地域が 45 試料、東北北部地域が 140 試料である。塩分濃度が比較的高い東北北部地域のみ Cl 濃度が 200 mg/L 以上の試料を対象とし、阿蘇地域および屈斜路については、Cl 濃度が 100 mg/L 以上の試料を対象とした。また、ヨウ素濃度が 5 µg/L 以下の試料については、解析対象外とした。解析に先立ち、天水の影響を排除するため、Tagami and Uchida (2006) で報告されている河川水（阿蘇地域：筑後川、屈斜路地域：湧別川・十勝川、東北北部地域：北上川・最上川・馬淵川）の塩素、臭素、ヨウ素濃度を用いて補正を行った。補正は、海水と天水の単純な混合を仮定し、塩素濃度を用いて求めた天水の混合割合から算出した天水成分の各ハロゲン元素濃度を差し引いて行った。補正の結果、I/Cl 比または Br/Cl 比が 20% 以上変化した試料は阿蘇地域で 7 試料、屈斜路地域で 0 試料、東北北部地域で 1 試料であった。阿蘇地域の方が、補正に使用した筑後川に含まれるハロゲン元素濃度が高く、試料中のハロゲン濃度が薄かったため、補正割合が高くなっている。

三成分混合解析は、以下の 3 式を用いて、地下水試料(g)に含まれる塩水成分の「海水(s)」「油田・ガス田付随水(c)」「マグマ水(m)」の割合 R を計算した。

$$(1) \quad R_s + R_c + R_m = 1$$

$$(2) \quad (I/Cl)_g = (I/Cl)_s R_s + (I/Cl)_c R_c + (I/Cl)_m R_m$$

$$(3) \quad (Br/Cl)_g = (Br/Cl)_s R_s + (Br/Cl)_c R_c + (Br/Cl)_m R_m$$

各端成分の I/Cl 比および Br/Cl 比の値を表 A-4-1 にまとめた。「海水」の端成分は野崎 (1997) に報告されている値を用いて計算した。「油田・ガス田付随水」の端成分は、先行研究を参考に決定した (Muramatsu et al., 2001; Tomaru et al., 2007; 2009; Sumino et al., 2010; Togo et al., 2016)。「マグマ水」については、Br/Cl 比および I/Cl 比の分布が地域により異なる特徴を示した。特に、マグマ水付近にプロットされる試料の I/Cl 比は様々な値をとり、唯一の点を仮定すること

ができなかったため、地域ごとに異なる端成分を 2 点 (マグマ水 1 およびマグマ水 2) 仮定して、2 パターンの三成分混合解析を行った。「マグマ水 1」と「マグマ水 2」を用いた 2 パターンの混合解析を行った結果、すべての成分の割合が正の値を取った場合は、平均値を採用した。また、2 パターンの解析結果のうち、1 パターンのみが三成分とも正の値を取った場合は、その割合を採用した。また、どちらのパターンにおいても、いずれかの成分が負の値となった場合は、その成分の割合を 0 とし、二成分の混合を行った。その際、対象試料のプロット位置から、マグマ水 1 とマグマ水 2 のどちらか近い方を使用した。

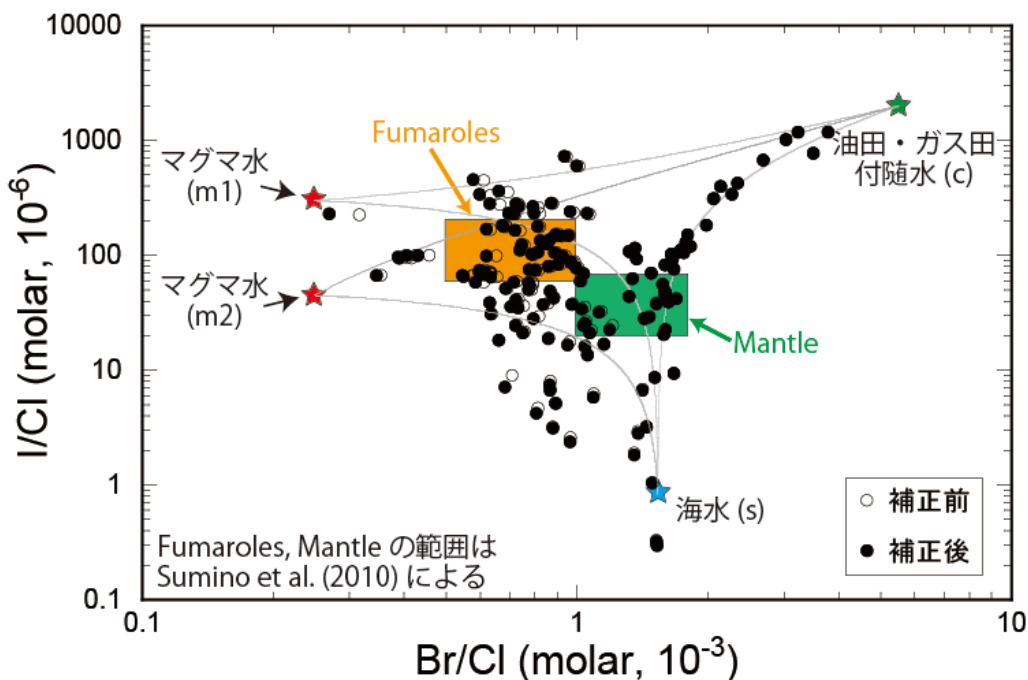


図 A3-1 三成分混合解析の例 (東北北部地域のデータ)。火山ガス (Fumaroles) およびマンツルの範囲は Sumino et al. (2010) を参照した。

阿蘇地域および東北地域については、Br/Cl 比が海水よりも低く、I/Cl 比がマグマ水 2 よりも大幅に低い試料がみられた (図 3.2.1.2-29, 3.2.1.2-40 で「I/Cl 比が低い」と示した試料)。I/Cl 比が低い試料の分布には地域性は見られず、現時点では I/Cl 比が低くなる原因が明らかでないため、三成分混合解析からは除外した。また、阿蘇および東北地域において、海水付近にプロットされる試料がいくつかあったが、I/Cl 比が海水よりも低い値であったため、三成分混合解析は行わずに、ほぼ海水として取り扱った (図 3.2.1.2-29)。このように、実際には海水や油田・ガス田付随水の端成分にもそれぞれ地域ごとに取り得る範囲が若干異なることが考えられるが、解析を簡素化するために固定値を用いることとした。

表 A-3-1 三成分混合解析における端成分の I/Cl 比および Br/Cl 比

	スラブ水1		スラブ水2		海水		油田・ガス田付随水	
	I/Cl *	Br/Cl **	I/Cl *	Br/Cl **	I/Cl *	Br/Cl **	I/Cl *	Br/Cl **
阿蘇	60	0.5	35	0.5	0.84	1.54	2000	5.5
屈斜路	75	0.3	40	0.3				
東北北部	300	0.25	45	0.25				

* I/Cl (molar, 10^{-6})

** Br/Cl (molar, 10^{-3})

A-4 Cds/Cl マップの作図方法

深部マグマの状態を推定するため、マグマ起源の炭素濃度 (Cds) と Cl 濃度の比を計算した。マグマ起源炭素の割合が小さくなると、Cds 濃度の信頼性が低くなるため、マグマ起源炭素の割合が 50%以上含まれる試料で、かつ Cds 濃度が 5 mg/L 以上の試料を対象とし、Cds/Cl 値の計算を行った。

実際に採取される試料には、マグマ水以外に海水や油田・ガス田付随水のように高 Cl 濃度の水が混入している可能性がある。その場合、試料に含まれる全ての Cl がマグマ水起源であると仮定してしまうと、Cds/Cl 値を低く見積もってしまうことになる。そのため、塩素濃度が高い試料 (阿蘇・屈斜路地域では Cl 100 mg/L 以上、東北地方では 200 mg/L 以上) については、ハロゲン元素比を用いた三成分混合解析を行い、マグマ水起源の Cl (Cl_{magma}) を算出し、Cds/Cl_{magma} 値を計算した。

屈斜路地域と阿蘇地域については、全体的に Cl 濃度が低い傾向があった。そのため、解析対象を Cl 濃度が 100 mg/L 以上の試料に限定した場合、Cl 濃度が低く、Cds が十分に高い試料を見落としてしまうことになる。従って、屈斜路地域と阿蘇地域については、Cl 濃度が 100 mg/L 以下の試料について、Cds/Cl_{total} 値を計算した。Cds/Cl_{total} 値の計算において、Cl 濃度が 30 mg/L 以下、かつ、Cds 濃度が 10 mg/L 以下の試料については、信頼性が低くなるため除外した。

計算した Cds/Cl_{magma} 値 (大きい丸) と Cds/Cl_{total} 値 (小さい丸) を合わせて地図上にプロットした (図 3.2.1.2-36, 3.2.1.2-40, 3.2.1.2-44)。Cds/Cl_{total} で値が 1 より大きい試料については、仮に Cds/Cl_{magma} 値を計算したとしてプロットの凡例区分が変化しないため、Cds/Cl_{magma} 値と同様に大きい丸で示した。小さ目の丸で示した Cds/Cl_{total} が 1 以下の試料については、Cds/Cl_{magma} 値を計算した場合に、より大きな値に変化する可能性があるため、注意が必要である。

【引用文献】

- Böhlke, J. K. and Irwin, J. J. (1992) Laser microprobe analysis of Cl, Br, I, and K in fluid inclusions: implications for sources of salinity in some ancient hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, no. 1, 203-225. doi:10.1016/0016-7037(92)90127-5
- Fifield, L. K., Tims, S. G., Stone, J. O., Argento, D. C. and De Cesare, M. (2012) Ultra sensitive measurements of ³⁶Cl and ²³⁵U at the Australian National University. *Nucl. Instr. and*

- Meth. B. doi: <http://dx.dpi.org/10.1016/j.nimb.2012.04.028>
- GeoRoc (2018) <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/Georoc/> 2018年1月30日閲覧
- 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.
- John T., Scambelluri M., Frische M., Barnes J. D., Back W. (2011) Dehydration of subducting serpentinite: Implications for halogen mobility in subduction zones and the deep halogen cycle. *Earth Planet Sci Lett*, 308, 65-76.
- 鍵山恒臣, 吉川慎, 宇津木充, 浅野剛 (2012) 阿蘇カルデラ北部における表層電気伝導度分布. 月刊地球「阿蘇火山の微小噴火活動-I」, 34, no. 11, 650-658.
- Kazahaya, K., Shinohara, H., Saito, G. (2002) Degassing process of Satsuma-Iwojima volcano, Japan: Supply of volatile components from a deep magma chamber, *Earth Planets Space*, 54, 327-335.
- 風早康平, 篠原宏志(1994) マグマの上昇・噴火における揮発性成分の役割. *地質学論集*, 43, 53-62.
- 菊池英明・大石 朗・中元道男・山田文彦・才田 進 (2012) 熊本地域における地表水と地下水の統合型水循環モデル構築の試み. 日本地下水学会講演会講演要旨, 2012年秋季号, 208-213.
- 熊本県・熊本市 (2005) 熊本地域地下水保全対策調査報告書 (平成17年2月)
- 小林真大・角野浩史・遠山知亜紀 (2015) マントル物質のハロゲン組成にみられるスラブ起源流体の痕跡. *地学雑誌*, 124, 445-471.
- 近藤純正・中園信・渡辺力・桑形恒男 (1992) 日本の水文気象(3)-森林における蒸発散量-. *水文・水資源学会誌*, 5, 8-18.
- 町田 洋・太田陽子・河名俊男・森脇 広・長岡信治 (2001) 日本の地形7. 九州・南西諸島. 東京大学出版会, 355p.
- Mahara, Y., Ito, Y. and Nakamura, T. and Kudo, A. (2004) Comparison of ^{36}Cl measurements at three laboratories around the world. *Nucl. Instr. and Meth. B.* 223-224, 479-482.
- 松本徂夫 (1984) 九重火山群. *アーバンクボタ*, 22, 50-55.
- Muramatsu, Y., Fehn, U. and 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.
- Muramatsu, Y. and Wedepohl, K. H. (1998) The distribution of iodine in the earth's crust. *Chem. Geol.*, 147, no. 3-4, 201-216. doi:10.1016/s0009-2541(98)00013-8
- 永井茂, 田口雄作, 島野安雄, 田中伸廣 (1986) 阿蘇カルデラ内の地下水および河川水に関する水文学的研究. *工業用水*, 337, 10-21.
- 永田 靖・棟近雅彦 (2001) 多変量解析入門. サイエンス社. p243.
- 日本の地質東北地方編集委員会 (1989) 日本の地質2 東北地方.
- 西来邦章・伊藤順一・上野龍之 (2012) 第四紀火山岩体・貫入岩体データベース. 地質調査総合セ

- ンター速報, 60, 産業技術総合研究所地質調査総合センター.
- 野崎 義行 (1997) 最新の海水の元素組成表 (1996 年版) とその解説. 日本海水学会誌, 51, 302-308.
- 宮本俊・古澤尚英 (2016) 熊本県の酸性雨長期モニタリング調査結果 (2015 年度) -県内 4 地点における降水試料調査結果.
http://www.pref.kumamoto.jp/common/UploadFileOutput.ashx?c_id=3&id=18481&sub_id=1&flid=94341.
- 本島公司 (1971) 油田・ガス田地域におけるヨウ素について—特にヨード鉱床の探査に関する地球化学的考察—. 地質調査所月報, 22, 559-574.
- 小川啓太・河谷千華・石橋純一郎・千葉仁 (2006) 阿蘇カルデラにおける赤水の硫黄同位体比. 日本地球化学会第 53 回年会講演要旨集, 1P06.
- 小野晃司・渡辺一徳 (1985) 阿蘇火山地質図. 通商産業省工業技術院地質調査所.
- 大沢信二, 三島壯智, 酒井拓哉, 長尾敬介 (2015) 姫島火山に湧出する鉱泉「拍子水温泉」の地球化学的研究. 温泉科学, 64(4). 354-368 (2015)
- 産業技術総合研究所地質調査総合センター (2015) 20 万分の 1 日本シームレス地質図データベース 2015 年 5 月 29 日版. 産業技術総合研究所研究情報公開データベース.
- 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) 地質処分に係る地質情報データの整備: 平成 24 年度事業報告書
- 産業技術総合研究所 (2016) 平成 27 年度原子力発電施設等安全技術対策委託費 (自然事象等の長期予測に関する予察的調査) 事業 平成 27 年度事業報告書.
- 産業技術総合研究所 (2017) 平成 28 年度原子力発電施設等安全技術対策委託費 (自然事象等の長期予測に関する予察的調査) 事業 平成 28 年度事業報告書
- 島野安雄 (1997) 阿蘇カルデラ内における湧水の水文化学的研究. 宇都宮文星短大紀要, 8, 43-67.
- 島野安雄 (1994a) 阿蘇外輪山南西麓地域における湧水の水文学的研究. 地域研究, 34, no. 2, 15-28.
- 島野安雄 (1994b) 阿蘇外輪山東麓地域における湧水・河川水等の水文化学的研究. 宇都宮文星短大紀要, 5, 17-34.
- 島野安雄・永井茂 (1990) 阿蘇外輪山北麓地域の湧水・河川水等の水文化学的研究. 宇都宮文星短大紀要, 1, 23-34.
- 島野安雄・永井茂 (1991) 阿蘇外輪山南東麓地域の湧水・河川水等の水文化学的研究. 宇都宮文星短大紀要, 2, 27-37.
- 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (1991) 平成 2 年度全国地熱資源総合調査 (第 3 次) 広域熱水流動系調査 阿蘇地域 地熱調査成果図集. 116 p.
- Shinohara H., Iiyama, J. T., Matsuo, S. (1989) Partition of chlorine compounds between silicate melt and hydrothermal solutions: I. Partition of NaCl-KCl. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 2617-2630.
- 篠原宏志・風早康平(1994)マグマの脱ガス—熱水流体の放出過程—. 地質学論集, 43,120-132.
- Snyder, G. T. and Fabryka-Martin, J. T. (2007) ^{129}I and ^{36}Cl in dilute hydrocarbon waters:

- Marine-cosmogenic, in situ, and anthropogenic sources. *Appl. Geochem.*, 22, no. 3, 692-714. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.12.011
- Snyder, G. T., Fehn, U. and Goff, R. (2002) Iodine isotope ratios and halide concentrations in fluids of the Satsuma-Iwojima volcano, Japan. *Earth Planets Space*, 54, no. 3, 265-273.
- Stelling, J., Botcharnikov R. E., Beerman, O., Nowak, M. (2008) Solubility of H₂O- and chlorine-bearing fluids in basaltic melt of Mount Etna at T=1050-1250°C and P=200 MPa. *Chem. Geol.*, doi:10.1016/j-chemgeo.2008.04.009.
- Sumino H., Burgess R, Mizukami T., Wallis S.R., Holland G., Ballentine C.J. (2010) Seawater-derived noble gases and halogens preserved in exhumed mantle wedge peridotite. *Earth and Planetary Science Letters* 294, 163-172.
- 鈴木 励子・酒井 幸子・菊池 昌枝 (1994) 伊香保温泉から析出したノントロナイト, *地球化学*, 28, 113-122.
- Tagami, K. and Uchida, S. (2006) Concentrations of chlorine, bromine, and iodine in Japanese rivers. *Chemosphere* 65, 2358-2365.
- 高橋 正明・風早 康平・安原 正也・塚本 齊・佐藤 努・高橋 浩・森川 徳敏・清水 徹・宮越 昭暢・戸崎 裕貴・東郷 洋子・稲村 明彦・半田 宙子・仲間 純子・中村 有里・竹内 久子・大丸 純・清水 日奈子・尾山 洋一・大和田 道子・切田 司 (投稿中) 深層地下水データベース (第2版). 地質調査総合センター研究資料集
- 高橋 正明・風早 康平・安原 正也・塚本 齊・佐藤 努・高橋 浩・森川 徳敏・大和田 道子・尾山 洋一・芝原 暁彦・稲村 明彦・鈴木 秀和・半田 宙子・仲間 純子・松尾 京子・竹内 久子・切田 司・大丸 純 (2011) 深層地下水データベース. 地質調査総合センター研究資料集, 532.
- 玉生 志郎 (1985) 豊肥地熱地域の層序と地質構造—主に坑井データに基づいて—. 地質調査所報告第 264 号, 115-142.
- 天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会 (1992) 改訂版 日本の石油・天然ガス資源. 520p.
- 田口 清行 (2005) 平成 16 年度第 2 回「総合的な学習の時間」における地学領域指導者講習会 : 菊池盆地とその周辺の地質学習会. 熊本地学会誌, no.139, 8-11.
- 田口 幸洋 (2010) 火山活動と地形の違いによる地熱徴候の特徴 : "地獄"を知る. 福岡大学研究部論集 C : 理工学編, 61-75.
- 田中 伸廣 (2000) 阿蘇山と水. 自然と文化・阿蘇選書 一の宮町史, v. 8, 216 p.
- 田上 雅浩, 一柳 錦平, 嶋田 純 (2009) 熊本市における降水の安定同位体比の季節変動. 2009 年度日本水文科学会学術大会発表要旨集, 24, 55-56.
- Togo, Y. S., Kazahaya, K., Tosaki, Y., Morikawa, N., Matsuzaki, H., Takahashi, M. and Sato, T. (2014) Groundwater, possibly originated from subducted sediments, in Joban and Hamadori areas, southern Tohoku, Japan. *Earth Planets Space*, 66. doi:10.1186/1880-5981-66-131
- Togo, Y.S., Takahashi, Y., Amano, Y., Matsuzaki, H., Suzuki, Y., Terada, Y., Muramatsu, Y., Ito, K., and Iwatsuki, T. (2016) *Ceochim. Cosmochim. Acta* 191, 165-186.
- Tomaru, H., Osawa, S., Amita, K., Lu, Z., Fehn, U. (2007) Influence of subduction zone settings

- on the origin of forearc fluids: Halogen concentrations and $^{129}\text{I}/\text{I}$ ratios in waters from Kyushu, Japan. *Appl. Geochem.* **22**, 676-691.
- Tomaru, H., Lu, Z., Fehn, U., Muramatsu, Y. (2009) Origin of hydrocarbons in the Green Tuff region of Japan: ^{129}I results from oil field brines and hot springs in the Akita and Niigata Basins. *Chem. Geol.* **264**, 221-231.
- Tosaki, Y., Tase, N., Sasa, K., Takahashi, T. and Nagashima, Y. (2012) Measurement of the ^{36}Cl deposition flux in central Japan: natural background levels and seasonal variability. *J. Environ. Radioact.*, **106**, 73-80. doi:10.1016/j.jenvrad.2011.11.010
- Yamada, M., Ohsawa, S., Kazahaya, K., Yasuhara, M., Takahashi, H., Amita, K., Mawatari, H., Yoshikawa, S. (2011) Mixing of magmatic CO_2 into volcano groundwater flow at Aso volcano assessed combining carbon and water stable isotopes. *J. Geochemical Exploration*, **108**, 81-87.
- 山本裕彦 (1979) オホーツク海および天北日本海側海域の地質構造と堆積盆について. 石油技術協会誌, **44**, No.5, 260-267.
- 渡辺一徳 (2001) 阿蘇火山の生い立ち. 自然と文化・阿蘇選書 一の宮町史, v. 7, 241 p.
- Workman, R. K. and Hart, S. R. (2005) Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **231**, no. 1-2, 53-72. doi:10.1016/j.epsl.2004.12.005