

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、平成30年度は、平成28年度に開始した温泉・湧水のモニタリング（年4回）を継続するとともに、平成29年度に開始した阿蘇外輪山における土壌CO₂フラックス観測を行った。土壌CO₂フラックス観測では、平成29年度の観測線における高CO₂フラックスデータの再現性の確認と、マグマ由来のCO₂の検出を目的とした高CO₂フラックスエリアにおける土壌ガス採取と炭素同位体測定を実施している。また、マグマ溜まりから供給される熱水の組成を検討することにより、①そのマグマの種別（珪長質か苦鉄質か）、②マグマ溜まりの状態（溶融か固化か）を評価する手法について、これまでに実施した阿蘇カルデラ地下水の水文学・同位体地球化学調査で得られた成果を取りまとめ、阿蘇カルデラ内北西部では小規模な珪長質マグマの生成・固化による熱水供給があり、カルデラ南部では苦鉄質マグマ供給および珪長質マグマ生成に伴い放出された熱水流体が上昇していることを示した。さらに、比較のため、九重火山および十和田火山において、地下水に含まれるマグマ起源のC/Cl比を検討し、C/Cl比の分布やC/Cl比の値のバリエーションの範囲に地域的な特徴があることがわかった。

【研究成果】

はじめに

平成30年度は、主に阿蘇火山において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、地下水、湧水、温泉水、河川水の地球化学的調査研究を行い、下記に示す調査・研究項目について検討し、過年度の成果も含めてとりまとめた。

- ・ マグマ起源熱水の空間的広がりやフラックス
- ・ 地下水・湧水に含まれる成分の起源
- ・ 地下水変動調査
- ・ マグマ起源熱水の組成
- ・ 起源マグマの推定
- ・ 深部マグマの状態推定手法の検討

また、十和田火山および阿蘇に隣接する九重火山において、比較のために上記の手法を適用した結果も合わせて示した。

十和田火山は、東北地方で数万年以内に活動した火山としては最も大規模な噴火に位置付けられる。現在は静穏であるが、地下のマグマ活動がどのようなものであるのかについて知見を得ることも含めて、阿蘇火山で適用した手法の比較対象のひとつとした。また、九重火山は、阿蘇火山に隣接する活発な活火山であり、過去にデイサイトの溶岩ドーム噴火や玄武岩質のスコリア噴火も引き起こし、さらに流紋岩質の規模の大きな火砕流噴火を引き起こしている非常に多様な活動様式をみせる火山である。九重火山は、カルデラは形成していないが大規模火砕流を出した火山であること、および、複雑なマグマシステムを持つと考えられるため、阿蘇火山と同様の手法がどの程度適用可能かどうかの確認を含めて調査対象とした。最後にまとめと今後の課題を提示した。

1) マグマ起源熱水の空間的広がりとフラックス

1.1) 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と Cl, S の流量

マグマ起源ガスの地下水系への流量を検討するために、平成 27 年度から平成 29 年度に河川および湧水調査を実施した（産総研, 2017; 2018a）。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。調査は概ね河川の湯水期に行っているため、河川の化学組成は浅層地下水の水質を代表しているものと考えられる。人為起源による元素の汚染については、平成 29 年度に検討を行い、データから汚染を除去する手法を示した（産総研, 2018a）。河川調査の地点を図 3.2.1.2-1 に示す。

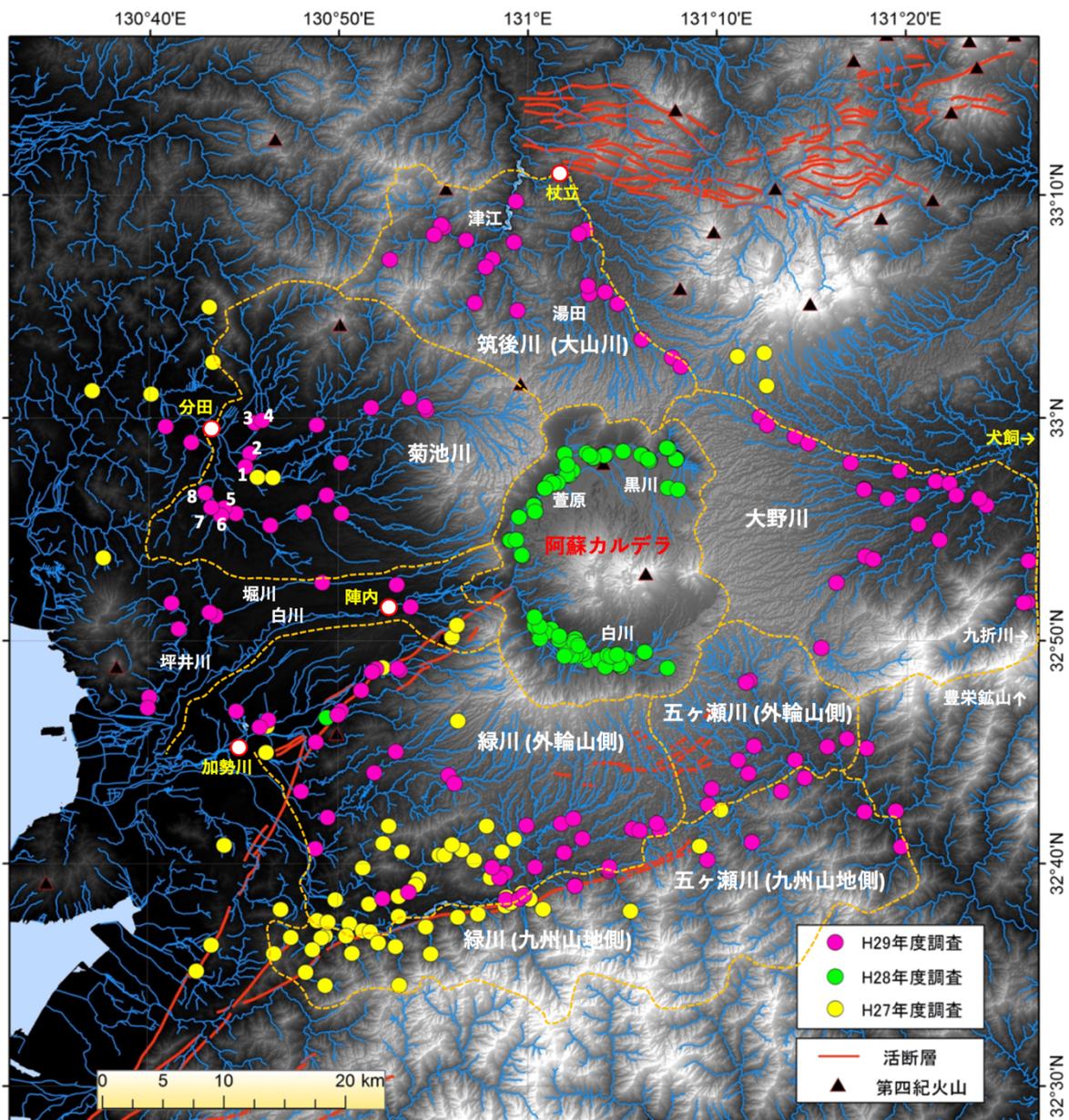


図 3.2.1.2-1 阿蘇火山周辺における河川観測地点（産総研, 2017; 2018a）

マグマ起源ガスの地下水系への流量を推定するため、カルデラ周辺の河川を分類して（図 3.2.1.2-1）、各水系の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 濃度を計算し、これをマグマ起源揮発物質濃度とする。
- (2) カルデラ内については、実測の河川流量値を使用する。また、河川流量観測ができていないカルデラ外の地域については、各水系において、平水時の河川流量の推定値を求め用いる。
- (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 の流量を計算する。

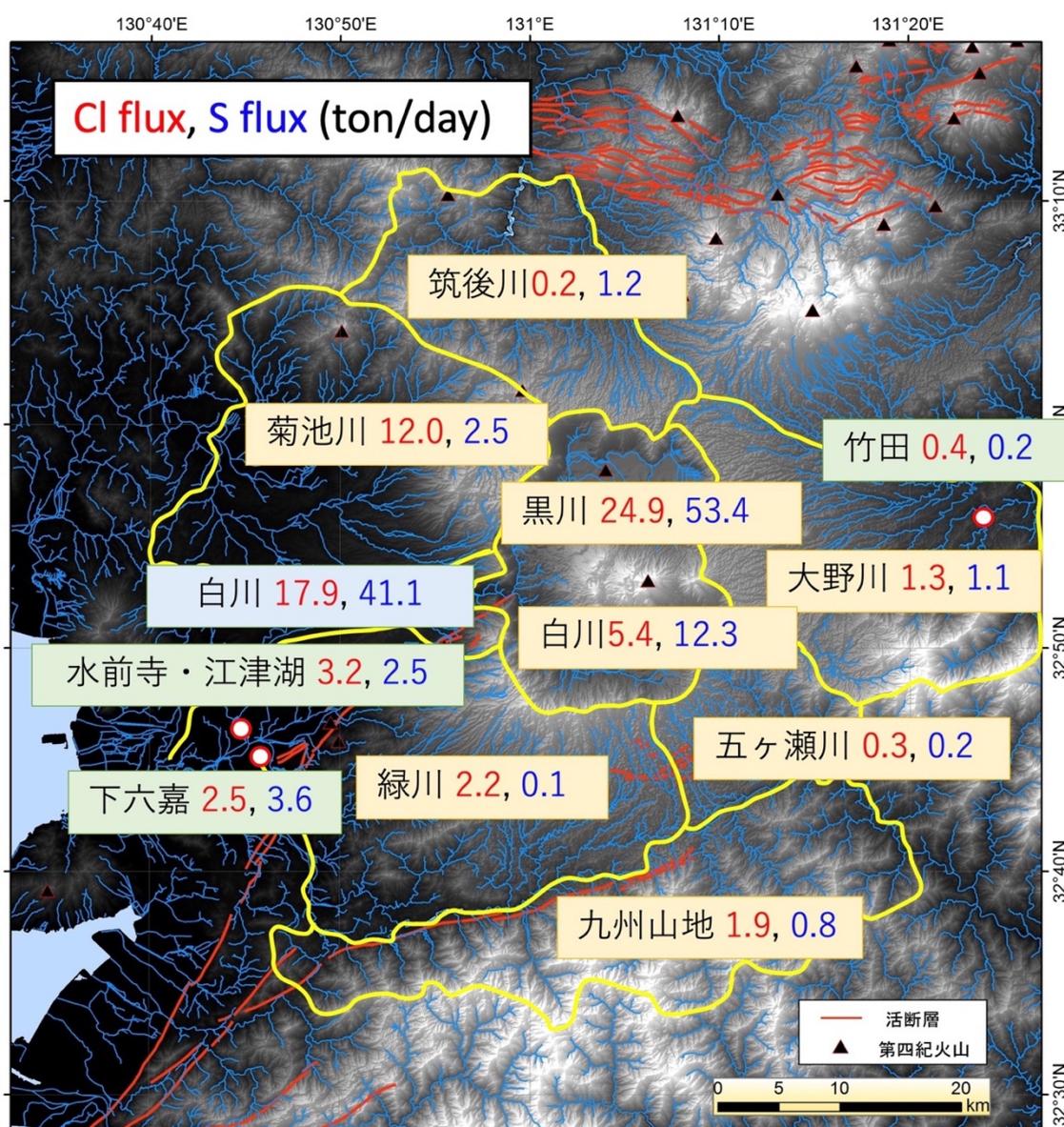


図 3.2.1.2-2 阿蘇火山周辺の地域の各水系における Cl, S の流量値 (t/day) (平成 27 年度～平成 29 年度の結果を集計) カルデラ西側の白川 (薄青地) は、カルデラ内の黒川と白川が合流した河川

で、竹田・水前寺・下六嘉の3箇所（薄緑地）は大湧泉群を示す。

図3.2.1.2-2に平成27年度から平成29年度に行った河川調査によるマグマ起源のClとSの流量を示す。この値は、地下のマグマから熱水流体として放出されたマグマ起源のClとSが、浅層地下水系を介して河川系に流出したものと考えることができる。カルデラ内においては、白川（カルデラ内）と黒川の合算値が総流量となるので、カルデラ内の地下水系に供給されるClおよびSの総量は、それぞれ30t (Cl)/day および66t (S)/dayである。黒川はカルデラ出口で白川と合流した後に白川となる。そのカルデラ西側の合流後の白川におけるClおよびSの流量は、カルデラ内の合計よりも小さい値で、それぞれ18t (Cl)/day および41t (S)/dayであった。この流量の低下は、カルデラの西側で白川の河川水が伏没し、地下水となったことが原因であると考えられる。阿蘇カルデラを起源とする大湧泉が水前寺・下六嘉に存在するが、そのClとSの流量はかなり大きく、覆没した白川水系から供給されたものと考えられる。したがって、地下深部からカルデラの外側に供給されるマグマ起源のClおよびSは、図3.2.1.2-2に示したカルデラ外の水系のうち白川と湧泉群を除いた値の総和になり、Clは18t (Cl)/day、Sは6t (S)/dayである。カルデラ内で湧出するS/Cl比は2.2（重量比）であり、カルデラ外のそれは0.33である。Sは一般にClよりも脱ガスしやすいため、脱ガス初期、つまりマグマ活動が活発なところではS/Cl比が高くなり、マグマが地下で固化した際に放出される熱水ではS/Cl比は低くなる傾向があると考えられる。したがって、カルデラ内では活発なマグマ活動により、よりSが多いのであろう。

一方、山頂から火山ガスとして放出されるCl(HCl)およびS(SO₂+H₂S)の放出量は、それぞれ、16t (Cl)および215t (S)/dayである（Shinohara, 2013）。カルデラ内の地下水系を介して放出されるClとSの量は、山頂からの放出量と比較して、Clは約2倍、Sは約1/3倍である。これは概ね山頂放出と同規模のマグマ起源ガスの成分が、地下水系からも流出していることを示す。山頂から放出されるガスは、溶融マグマの脱ガスによるものであるためS/Cl比 (=13)が高く、地下水系から放出されるマグマ起源Sが少ないのは、マグマの固化過程に伴い放出されるマグマ起源ガス種が多く含まれているためであろう。

1.2) 土壌CO₂観測によるマグマ起源CO₂の検出とフラックス

本章では、阿蘇火山の山体地表面からのCO₂の拡散放出（diffusive degassing）とCO₂の炭素安定同位体比（δ¹³C）の観測・調査による、マグマ起源CO₂の検出とフラックスに関する報告を行う。CO₂の拡散放出は、「土壌拡散CO₂フラックス測定」による方法（例えば、Chiodini et al., 1998; Hernández et al., 2001; Shimoike et al., 2002; Cardellini et al., 2003）により実施し、δ¹³Cを指標として、マグマ起源CO₂の寄与を求めた。

1.2.1) 観測ルート、観測点の配置および実施測定項目

観測ルートとして、阿蘇カルデラの北外輪山の大観峰のやや東から阿蘇谷の小倉地区へ下るトレッキングコース（全区間がコンクリートあるいはアスファルト張り）を設定した（図3.2.1.2-3, -4）。このルートは、産総研（2017）にて推定したマグマ起源CO₂の混入率が高い湧水が存在する地域にあり、マグマ起源CO₂のフラックスがあると想定される。調査では、外

輪山-カルデラ境界部における深部 CO₂ 放出に対する土壌 CO₂ フラックス観測手法の有用性の検証と問題点を抽出するために、同一観測ルートで繰り返し測定を行うことにし、2017 年から 2018 年に 4 回の観測を行った（1回目：2017 年 5 月 31 日・6 月 1 日，2回目：2017 年 12 月 2 日，3回目：2018 年 8 月 18 日・19 日，4回目：2018 年 11 月 7 日・8 日）。CO₂ フラックス観測は 2017 年から開始し、2018 年からは土壌に直径 2cm，長さ 80cm 程度のさく孔による採気管を設置して、土壌ガス中の CO₂ の濃度と δ¹³C 測定を行った。2017 年の 5 月 31 日・6 月 1 日および 12 月 2 日に、設定した観測ルートを外輪山頂上部からカルデラ底まで総覽的に CO₂ フラックス測定した。2018 年 8 月 18 日・19 日の夏季と 2018 年 11 月 7 日・8 日の秋季に 2017 年と同じ観測ルートを外輪山頂上部からカルデラ底に下りきる直前の森林までの間で観測を行った。

CO₂ フラックスの観測点間隔は、100m 程度を基本とし、現地で得られるチャンバー内の CO₂ ガス濃度上昇率（Slope: ppm/sec）の観測点前後で大小の状況を見ながら、適宜、基本観測点の間に観測点を増設し、濃度上昇率に異常を認めた場合は、観測点増設間隔をさらに細かく設定した（例えば、図 3.2.1.2-5）。



図 3.2.1.2-3 阿蘇外輪山のトレッキングコースの例（山田中腹コース）

阿蘇北外輪山トレッキング協会HP（<http://kitagairin.capoo.jp/indexaso.html>）より転載

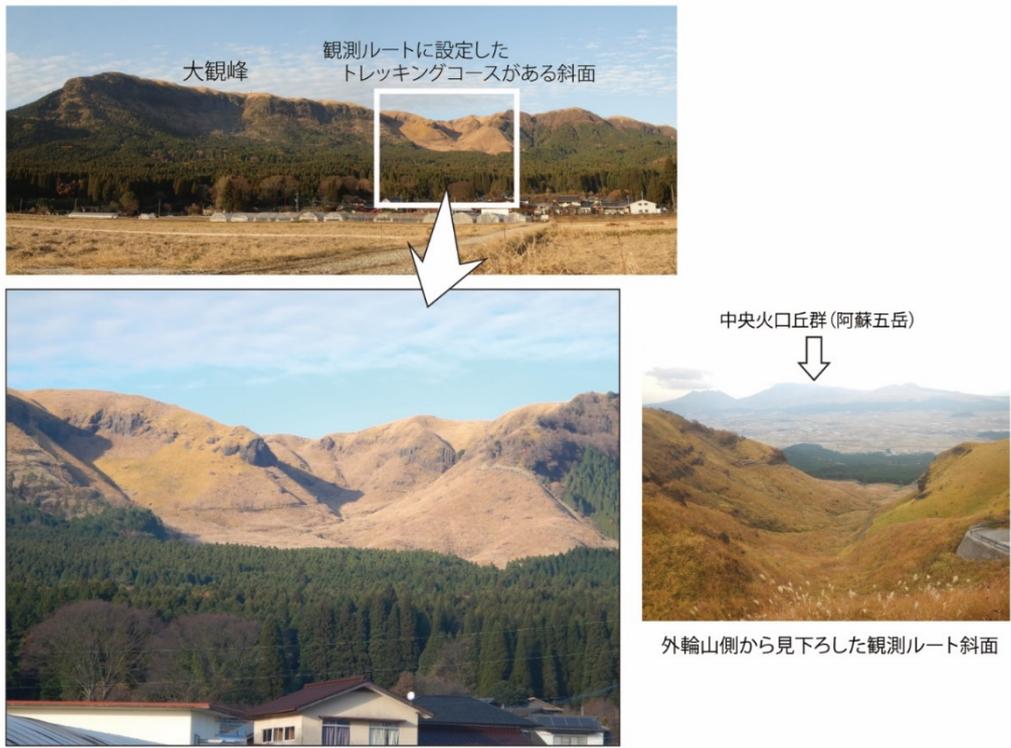


図 3.2.1.2-4 観測ルートに設定した阿蘇北外輪山のトレッキングコースが存在するエリアの全景

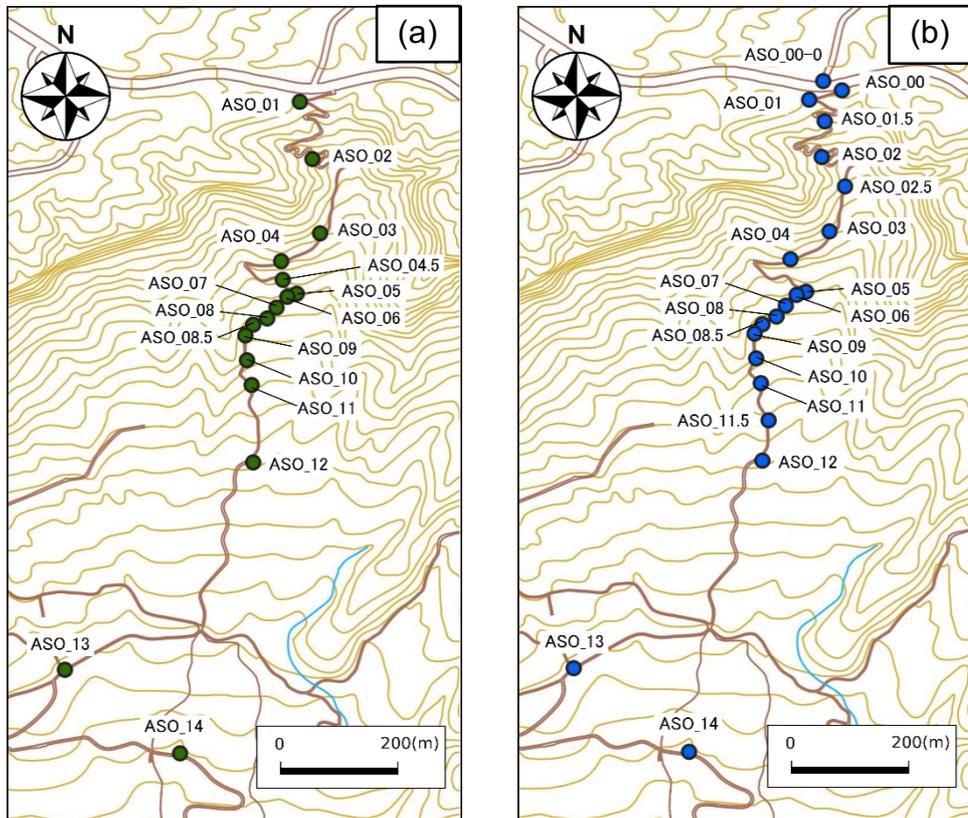


図 3.2.1.2-5 トレッキングコースを利用した観測地点 (a) 2018年8月, (b) 2018年11月

1.2.2) 阿蘇外輪山周辺におけるマグマ起源 CO₂ フラックス

2017年の観測で、両観測期間（春と冬）ともに標高700～750mのところではその前後より数倍高いCO₂フラックスのゾーンが存在することが判明した(図3.2.1.2-6). 2018年においても、両観測期間（夏と秋）とも標高700～750mのところは相対的にCO₂フラックスの高いゾーンが存在することを再確認した. さらに、標高800m 辺りにもフラックスのピークをとらえた. 標高800m 辺りの高フラックスゾーンは、観測点の増設によってとらえることができたと考えられることができるが、2017年の観測結果を見直すと、特に12月2日のデータの800m 辺りにピークらしいものが見えなくもない. その細部に関する真偽はともかく、外輪山とカルデラの境界部に継続的な高CO₂フラックスが存在することがわかる.

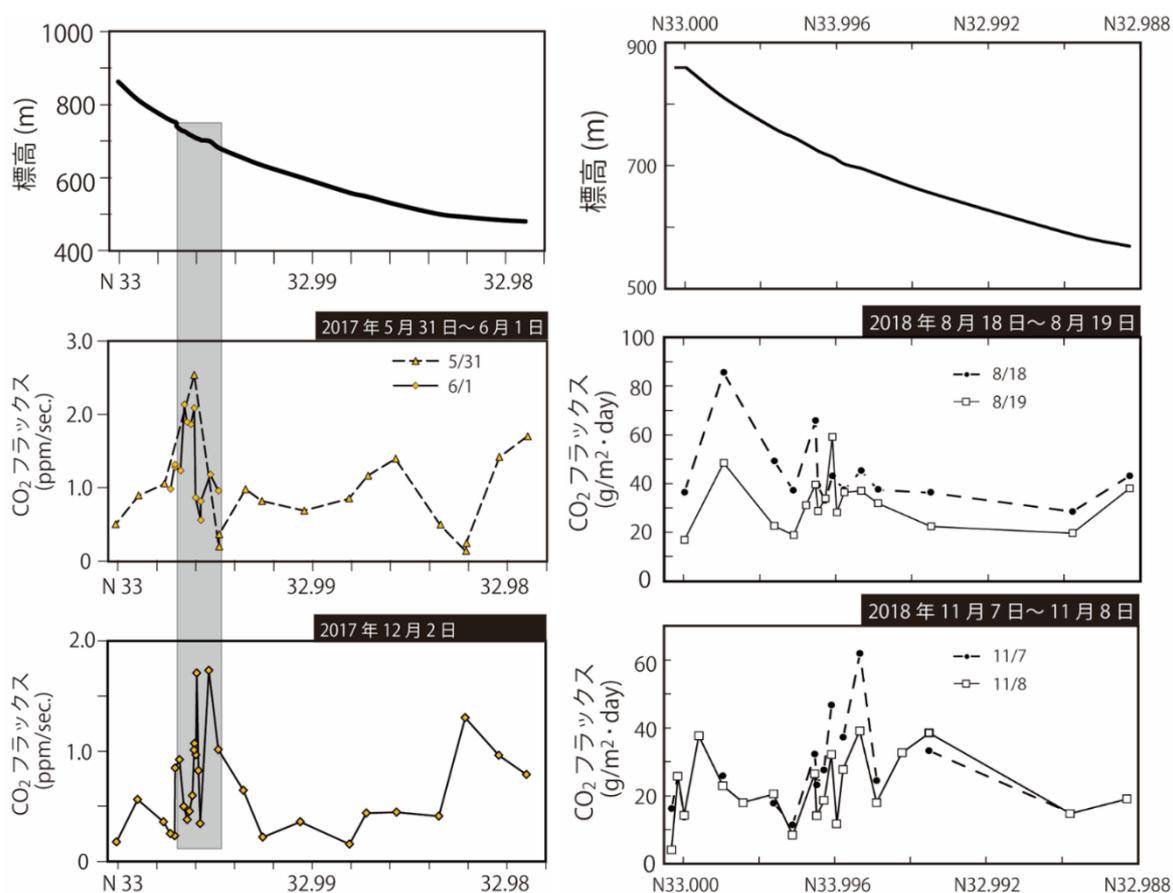


図 3.2.1.2-6 土壌 CO₂ フラックス観測結果.

ここでのフラックスはチャンバー内のCO₂濃度上昇率を代用したもので正確なフラックスではないが、相対的な関係はフラックスの大小を反映している.

土壌にあけた採気孔から採取した土壌CO₂の $\delta^{13}\text{C}$ は、深部（マグマ）・土壌・大気の混合の情報をもっている. それぞれの $\delta^{13}\text{C}$ を $\delta^{13}\text{C}_{\text{deep}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{air}}$, 混合比率を X_{deep} , X_{soil} , X_{air} とすると、採気孔から採取した土壌CO₂の $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}}$) は、式 (1.2.2.1) のように表すことができる. また、混合比率 X は、式 (1.2.2.2) のようになる.

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{deep}} \times X_{\text{deep}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{soil}} \times X_{\text{soil}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{air}} \times X_{\text{air}} \quad (1.2.2.1)$$

$$X_{\text{deep}} + X_{\text{soil}} + X_{\text{air}} = 1 \quad (1.2.2.2)$$

採気管から採取した試料に対する大気起源 CO₂ の混入率は多くても 15%程度, 大半は 5%未満なので (付録 A-1 参照), 簡単のために式 (1.2.2.1) と式 (1.2.2.2) で $X_{\text{air}} = 0$ とおき, 2つの式をまとめると, 式 (1.2.2.3) となる.

$$X_{\text{deep}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}) / (\delta^{13}\text{C}_{\text{deep}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}) \quad (1.2.2.3)$$

深部 (マグマ)・土壌起源の CO₂ の $\delta^{13}\text{C}$ はそれぞれ, $\delta^{13}\text{C}_{\text{deep}} = -5.2\%$ と $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}} = -22.6\%$ と仮定して, 式 (1.2.2.3) により X_{deep} を求めた. なお, $\delta^{13}\text{C}_{\text{deep}}$ は中央火口丘群の湯の谷噴気地帯の噴気 CO₂ の値 (Yamada et al., 2011), $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$ は本観測で採取した土壌 CO₂ のうちで最も小さな $\delta^{13}\text{C}$ 値である. さらに, この深部起源 CO₂ の混合比率 (X_{deep}) を用い, 式 (1.2.2.4) のようにして深部起源 CO₂ フラックスを求めた.

$$\text{深部 CO}_2 \text{ フラックス} = \text{CO}_2 \text{ フラックス観測値} \times X_{\text{deep}} \quad (1.2.2.4)$$

式 (1.2.2.3) および式 (1.2.2.4) の計算結果, 標高 700m 辺りより高いところの土壌 CO₂ に深部起源 CO₂ が高い割合で混入していることが示された (図 3.2.1.2-7). CO₂ の起源を区別しない土壌 CO₂ フラックスの分布 (図 3.2.1.2-6) と比べ, 標高 700m 辺りを境にしたフラックス値の大小のコントラストが大きい. 外輪山-カルデラ境界部の落差 360m の斜面 (外輪山最大標高: 860m, カルデラ底標高: 500m) の上半部 2~3 ヶ所に深部 CO₂ 放出ゾーンがあると考えられる.

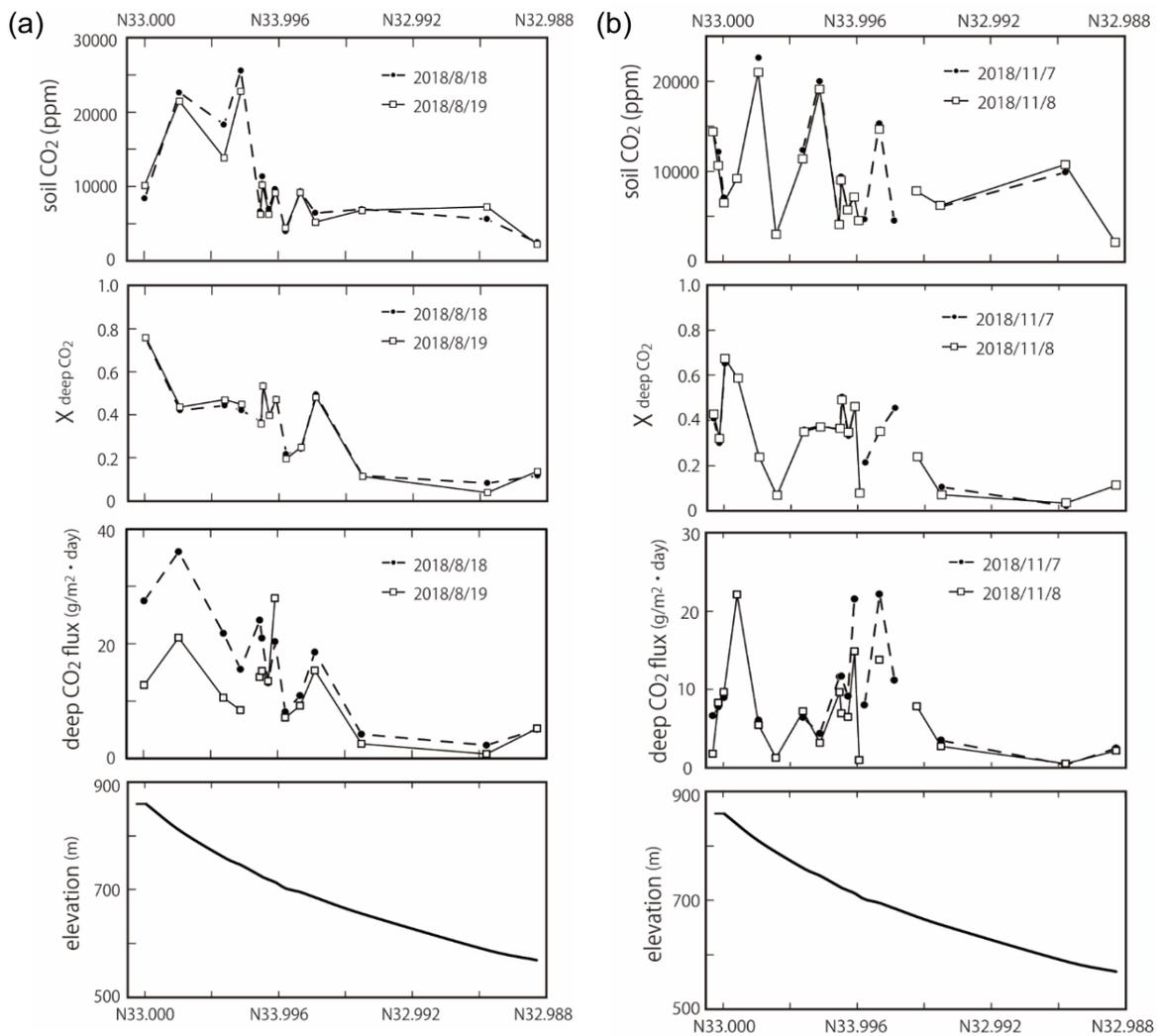


図 3.2.1.2-7 深部 CO₂ の混入割合 ($X_{\text{deep CO}_2}$) とフラックス (deep CO₂ flux), 採気管中の CO₂ 濃度.

(a) 2018 年 8 月, (b) 2018 年 11 月

2) 地下水・湧水に含まれる成分の起源

2.1) 阿蘇カルデラ北部に湧出する赤水の検討

本章では、産総研 (2018a) にて報告した阿蘇市黒川の赤水地域の地下水の成因についての調査結果のまとめと、新規に解析を行った項目についての報告を行う。阿蘇市黒川の北西にある本塚、北塚、灰塚 (はいつか) の 3 つの小丘は (図 3.2.1.2-8), 本塚火山と呼称され, その溶岩の K-Ar 年代は約 46,000 年前であり (渡辺, 2001), 最後のカルデラ噴火である阿蘇 4 (およそ 9 万年前) の後に活動した中央火口丘群に分類される。阿蘇谷の平坦面から突出するこの 3 小丘は, 独立した 1 火山の残骸であり, 岩石は角閃石デイサイトであり, 中央火口丘群中では特異な鉱物組成をもつ。各塚の基部には, 細かい節理が発達した多孔質岩塊の累積からなる水中溶岩が露出する。これは水面がこの両者の中間にあったことを示し, 阿蘇谷が一時期, 湖であったことの強い証拠とされる (小野・渡辺, 1985)。一方, 本塚・北塚の上部には, 通常の

陸上溶岩らしい緻密な溶岩が露出する。

本塚火山を含む阿蘇谷の中央部から南西部にかけては鉄を高濃度を含む地下水が広範囲に分布しており、「赤水型地下水」と呼ばれている。Ca-SO₄型の水質で阿蘇火山の他のエリアの地下水に比べ、相対的に酸性度と水温が高い（例えば、田中、2000）。小川ほか（2006）は同位体的手法によって水質形成メカニズムの解明に当たったが、明確な説明を得るに至っていない。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 μS/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。

この地域の井戸水は、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、その多くは自噴する。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。冬期（農閑期）に、調査地域内の20地点において、地域全体を網羅するように地下水試料を採取した（図3.2.1.2-8）。自噴井および湧水は直接採取を行い、揚水を止めている時期にも自噴しないいくつかの井戸ではポンプ揚水により採水を行った。

採取した地下水・湧水は、溶存成分の濃度に幅があるが、ほとんどがCa-SO₄型の水質を示した（図3.2.1.2-9、-10）。この地域にあって唯一例外的な存在は、湧水（試料16）であり、溶存成分の濃度は低いものの、陰イオンに占めるHCO₃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（図3.2.1.2-9）。また、水素・酸素同位体組成（図3.2.1.2-11）から、この地域の地下水と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が示された。湧水の同位体組成は、井戸水のそれより高い値を示す傾向があり、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と考えられる。

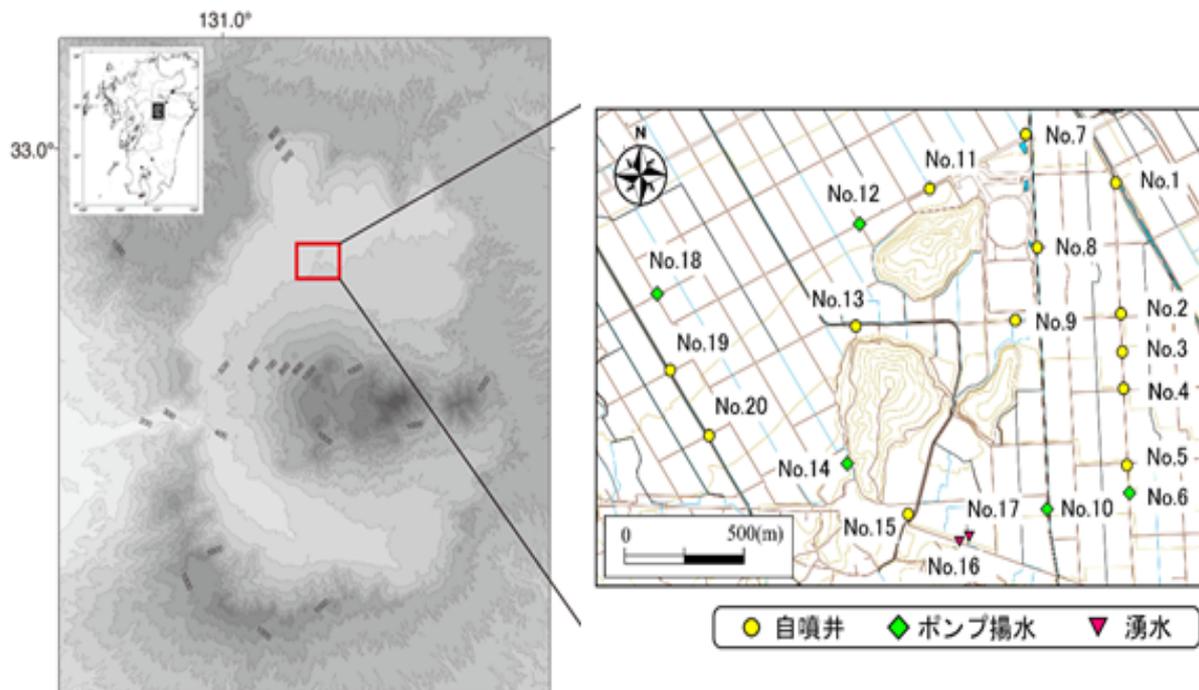


図 3.2.1.2-8 本塚火山地域の地下水・湧水試料採取地点.

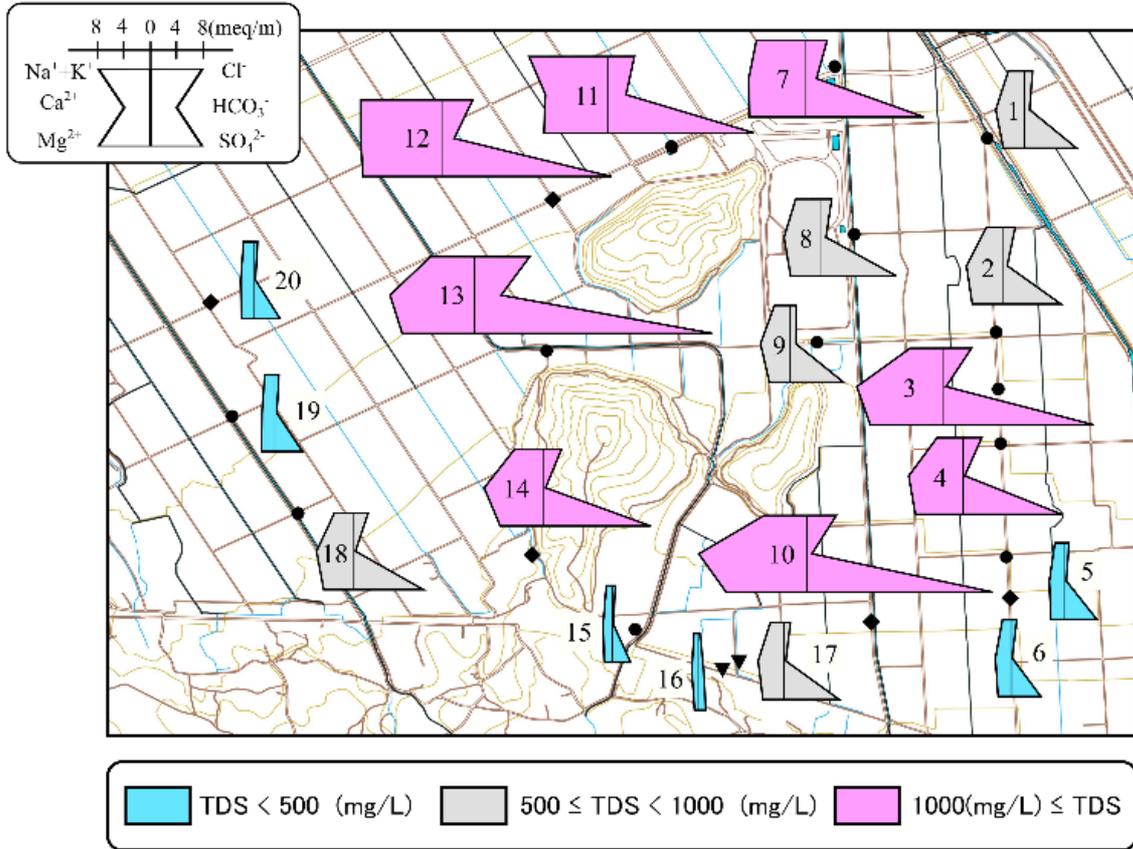


図 3.2.1.2-9 本塚火山地域の地下水・湧水のヘキサダイアグラム.

(● : 自噴井, ◆ : ポンプ揚水井, ▼ : 湧水)

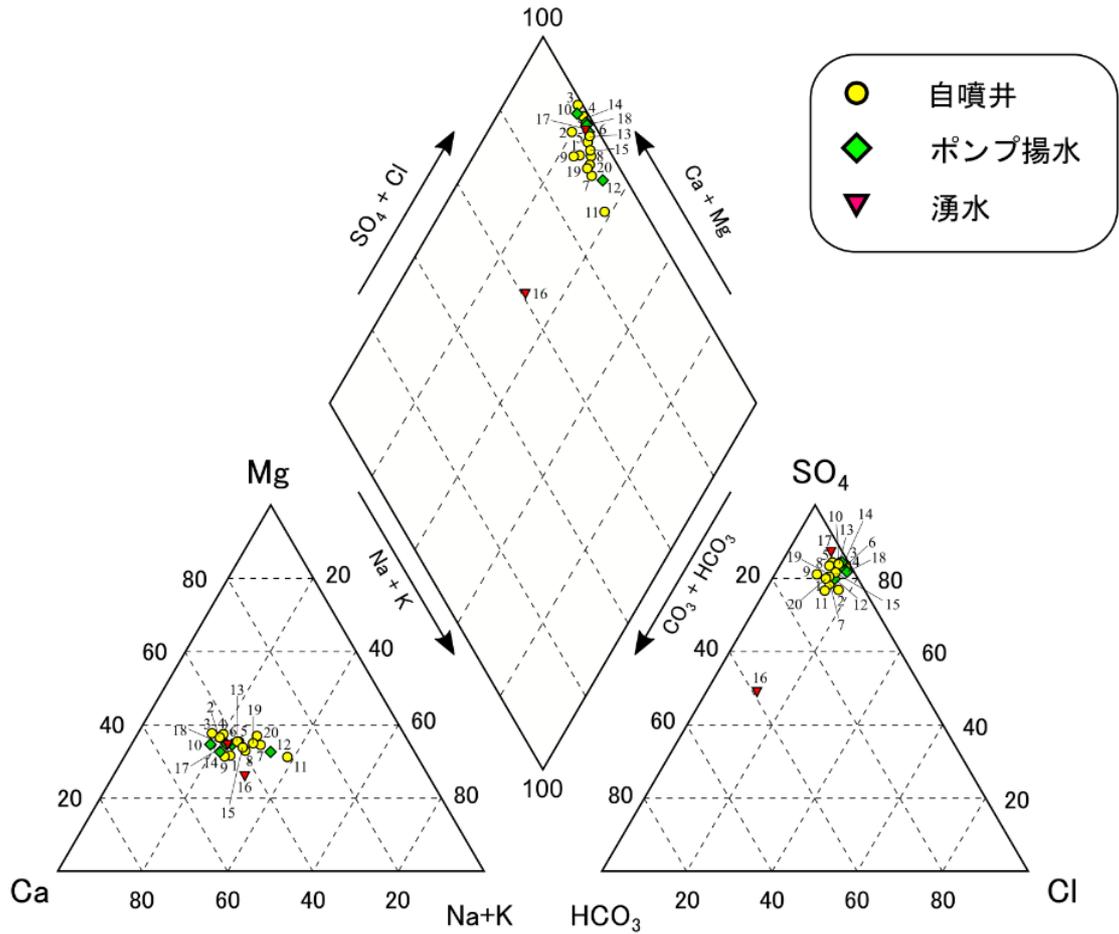


図 3.2.1.2-10 本塚火山地域の地下水・湧水のパイパーダイヤグラム。

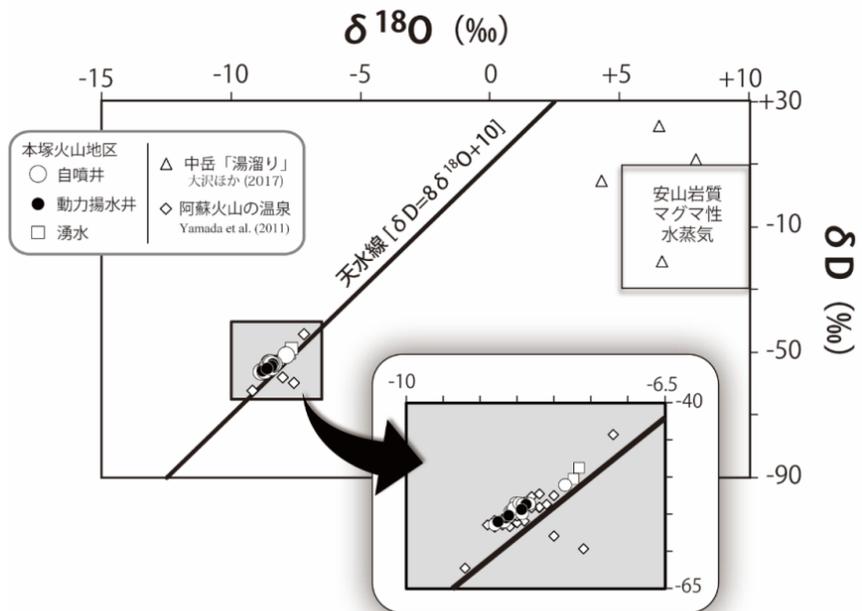


図 3.2.1.2-11 本塚火山の地下水・湧水の水素・酸素同位体組成 (δD - $\delta^{18}O$)

データ出典：阿蘇火山の温泉（Yamada et al., 2011），中岳第一火口の火口湖（大沢ほか, 2017）ならびに安山岩質マグマ性水蒸気が示す同位体比の範囲（Giggenbach, 1992）

2.2) 溶存鉄と水質について

阿蘇火山の阿蘇谷で「赤水」の名の元になっている地下水中の鉄分 (Fe) について、地下水・湧水の pH と Eh (酸化還元電位) の関係を図 3.2.1.2-12 に示す。地下水試料のデータは、2 価の鉄イオン (Fe^{2+}) と水酸化第二鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) の境界線上から Fe^{2+} の安定領域に直線状に分布しており、湧出直前の地下水の酸化還元状態は、鉄にとってまだ還元的であることを示している。このことは、地下水が無色透明状態で湧出した後、褐色の沈殿物 (産状から $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と推定される。) を析出させている現地状況と矛盾しない。

このような多量の Fe を溶存させるのに有利な水質は、一般に、強い酸性であるが、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。豊富な Fe に関わる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、酸化的条件下に置かれ 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) と比較すると、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 (図 3.2.1.2-13), 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のみで説明することは難しい。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 3.2.1.2-13), 一応の相関性が認められ、硫酸酸性による岩石からの Fe の溶出過程の存在を示唆する。

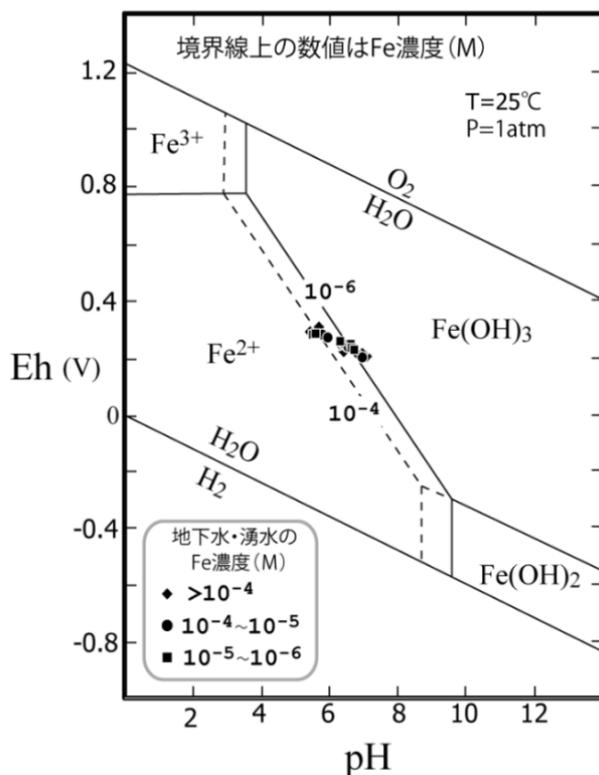


図 3.2.1.2-12 Eh-pH 図上で評価した本塚火山の地下水・湧水中の鉄の化学状態

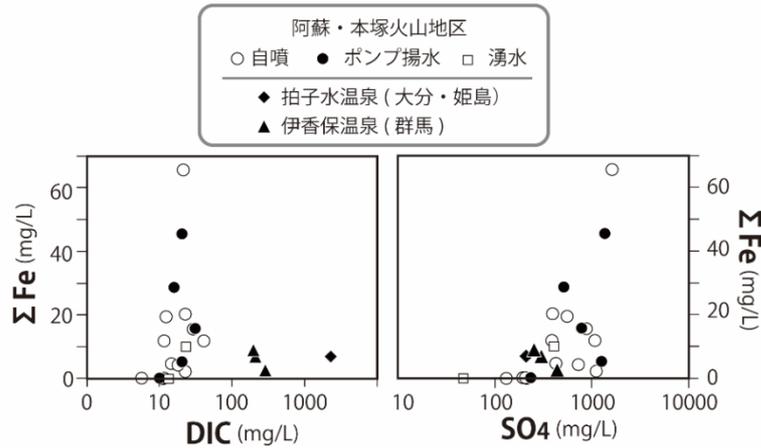


図 3.2.1.2-13 炭酸成分(DIC：全溶存炭酸)と Fe 濃度の関係

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。

赤水中の SO_4 の起源を推定するために、 SO_4 の濃度と硫黄同位体 ($\delta^{34}\text{S}$)、 SO_4 の $\delta^{34}\text{S}$ と DIC の $\delta^{13}\text{C}$ の関係を用いた解析を行ったところ、本塚火山地下水の SO_4 は、3つの異なった起源の端成分 (V, A, S) の混合物であることが推定された (図 3.2.1.2-14)。水素・酸素同位体組成から、端成分 A と端成分 S は、低い標高で涵養された浅層を流動する地下水によりもたらされていることが示唆された。

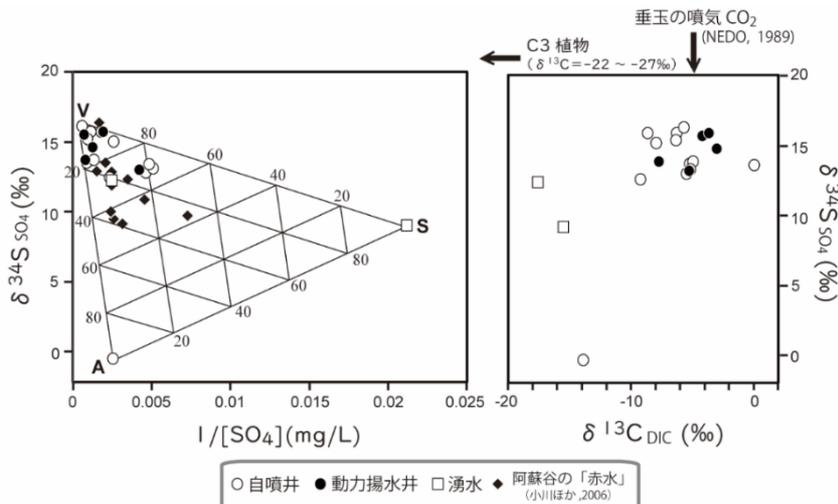
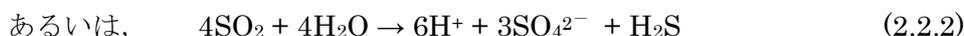
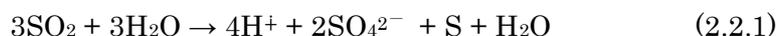


図 3.2.1.2-14 本塚火山の地下水・湧水および阿蘇谷の赤水型地下水（小川ほか，2006）の硫酸イオン濃度 (SO_4) の濃度と硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$) の関係 (左)、 SO_4 の $\delta^{34}\text{S}$ と溶存全炭酸(DIC)の炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) の関係 (右)。

端成分 V は、マグマ起源の CO_2 の影響を受けて、高い $\delta^{13}\text{C}$ 値を示す DIC と共存する (図 3.2.1.2-14)。また、端成分 V の $\delta^{34}\text{S}$ 値 (16.0‰) は、現在の中央火口丘群中岳火口内に形成されている湯溜りの溶存 SO_4 の $\delta^{34}\text{S}$ 値の範囲 (15.2‰~16.7‰, 平均 16.0‰; 大沢, 未公表データ) にほぼ一致している。さらに、図 3.2.1.2-15 の左図の希ガス同位体組成に示されるように、対応する地下水 (試料 7, 11, 13) に溶存する希ガスがマントル成分の混入を受けている。

これらから、端成分 V は、火山ガス由来である可能性が極めて高く、高い $\delta^{34}\text{S}$ 値は火山ガスの二酸化硫黄 (SO_2) の自己酸化還元反応によって生成する硫酸 (式 (2.2.1), 式 (2.2.2)) であると考えられる。



二酸化硫黄 (SO_2) の自己酸化還元反応で生成された硫酸により、この地域の地下水が生成当初は強い酸性であった可能性が高く、赤水型地下水の高い Fe 濃度と SO_4 イオンの高い $\delta^{34}\text{S}$ 値は、硫酸酸性による岩石からの溶出作用がかつて起こったこと示唆する。本塚火山の主活動時期 (およそ 5 万年前) には、現在活動中の火山体の近傍に形成されるような高硫化系の熱水系 (例えば、田口, 2010) が形成されていたものと推測され、時間をかけて岩石との相互作用で中和されて今のような弱い酸性を呈するに至った可能性がある。

本塚火山の地下水・湧水の SO_4 が、3つの端成分の混合によって成り立っていると仮定すると、 SO_4 の濃度と $\delta^{34}\text{S}$ の関係から (図 3.2.1.2-15), 本塚火山地域の地下水の大半が火山ガス由来の SO_4 を 70%以上 (多くは 80%以上) 含むことが明らかとなった。

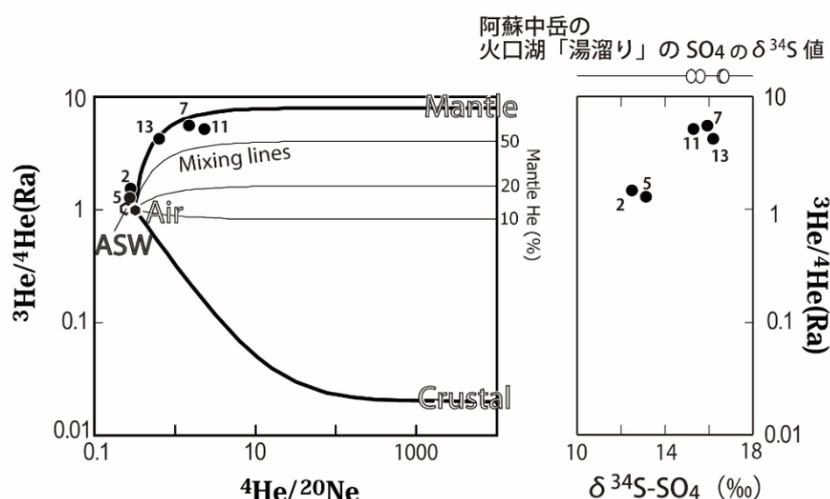


図 3.2.1.2-15 本塚火山周辺の地下水の溶存希ガスの同位体組成 (左), 本塚火山周辺の地下水の SO_4 の $\delta^{34}\text{S}$ と $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比の関係 (右)。

3) 地下水変動調査

本章では、阿蘇火山における湧水・地下水の溶存成分や溶存ガスの濃度・同位体組成の時間変化について過年度の調査結果 (産総研, 2017; 産総研, 2018) も含めてまとめる。産総研 (2017) にて設定したモニタリングサイト (図 3.2.1.2-16) において、年 4 回 (4 シーズン) の繰り返し観測を実施した。現地では湧水、地下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 (表 A-2-1 【付録参照】), 一般水質、水ならびに溶存成分の各種同位体分析用の試料水を採取した (表 A-2-2 【付録参照】)。特に、W02, W04, W05 および H01 について

は溶存ガスに含まれる He 同位体比測定用の試料も採取した。また H02 のモニタリングサイトでは遊離ガスが生じていたため、ガス組成および He 同位体測定用のガス試料を採取した（表 A-2-3【付録参照】）。

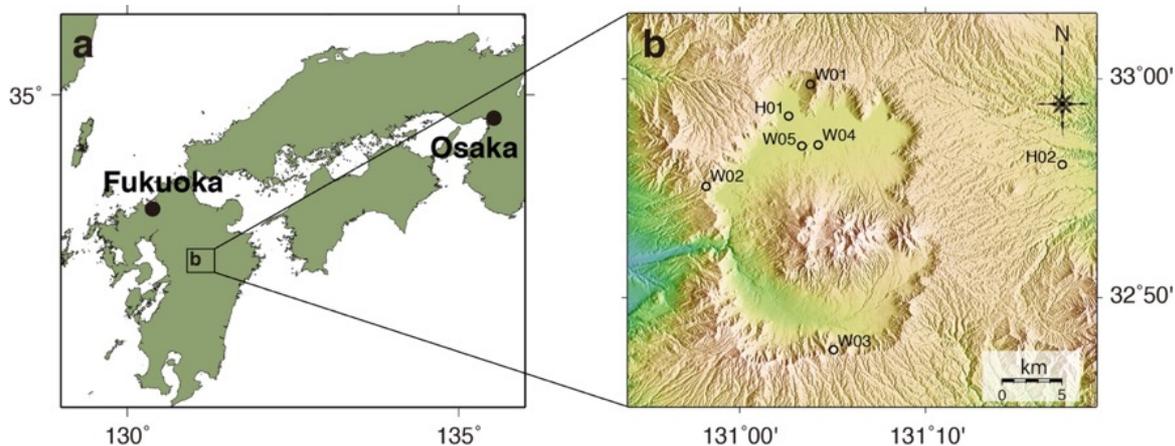


図 3.2.1.2-16 モニタリングサイトの位置図

ここでは、特にカルデラ火山の活動度の変化に呼応してデータが変動することが期待される水質項目である、水温、pH、総塩分量（TDS）、溶存全炭酸濃度（DIC）、溶存全炭酸の炭素同位体比（ $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ）に焦点を絞ってモニタリングの結果を示すことにする。さらに、溶存ガスおよび遊離ガスの He 同位体比の測定結果についても取りまとめを行った。図 3.2.1.2-17 に W01～W05、H01 および H02 における上記 5 項目に関する経時変化のグラフを示した。なお W04 に関しては、途中でモニタリング対象地点が変更になった関係上、採水回数（データ）が少なかった点と、水質項目の値によってはグラフが W05 と連続的につながらないといった問題もあったため、今回は扱いをさけた。

各地点におけるモニタリング項目の中には特徴的な変化が認められる（図 3.2.1.2-17）。例えば、pH については湧水である W01、W02、W03 では年間を通じて変動が大きく、pH が 8.0 を超える期間もある。一方で、地下水および温泉水の W05、H01、H02 は pH の変動はほとんど生じていない。一般に、表流水や浅層の地下水の影響を受けやすい湧水の水質に関しては、季節変動が大きいことが知られており、今回のモニタリングサイトの水質に関しても同じことがいえる。そのため、TDS や $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ の値については年周変化的な変動を示しており、採水する時期によっては、TDS にして数 10mg/L、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ だと 5～7‰程度も値が異なる可能性があることが分かった。地下水（W05）、温泉水（H01、H02）については、DIC 濃度がやや変動幅を持っているものの、ほとんどのモニタリング項目で大きな変化が示されることなく、値が安定していることが分かった。特に $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ に関しては 1‰も変化しておらず、値の安定性が顕著である。

図 3.2.1.2-18 に溶存ガスおよび遊離ガスの $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比と CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ の経時変化を示す。H01 や W05 の $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比については若干、値を変動させており試料採取の時期の違いで 0.5～0.9

Ra ほど値が異なる可能性が示された。一方、遊離ガスの同位体比に関しては溶存ガスのそれと比較して値の安定性が高いことが分かる。

自然の中における変動をとらえるのに2年という期間は必ずしも十分な時間であるとは言えず、モニタリング項目のいくつかについては、本当に変動の傾向をつかめたものであるのかどうか、評価の難しいところもある。ただし、少なくともカルデラ活動が活発化の兆候を示した場合には、今回のモニタリングサイトにおける $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比 $\delta^{13}\text{C}$ などを中心としたマグマ起源の成分の値に変化がみられる可能性は高い。今回の結果より6か所のモニタリングサイトにおける各水質項目については、値が変動する幅などについての情報を得ることができており、これらのデータが今後、モニタリングを行っていく際の一つの基準となる。その意味において、本課題が行われたことで、カルデラ活動のモニタリングを行うための準備段階を整えることができたのではないかと考える。

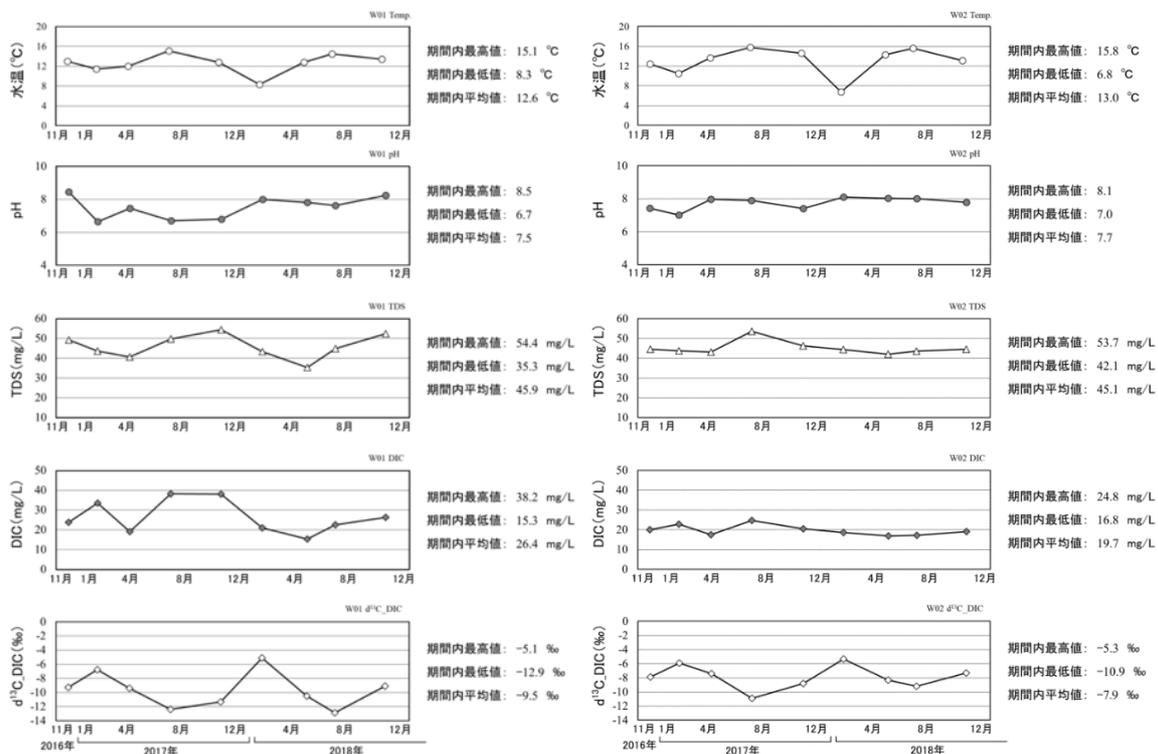


図 3.2.1.2-17 各地点におけるモニタリング結果

左：W01，右：W02。上から水温，pH，TDS，DIC 濃度， $\delta^{13}\text{C}$ を示す。

項目ごとで統一できるものについては軸の間隔を同じにして表記してあるが、TDS や DIC など、湧水と温泉水とで濃度に大きな隔たりがある項目については、湧水、温泉水とで縦軸の間隔が異なっている。

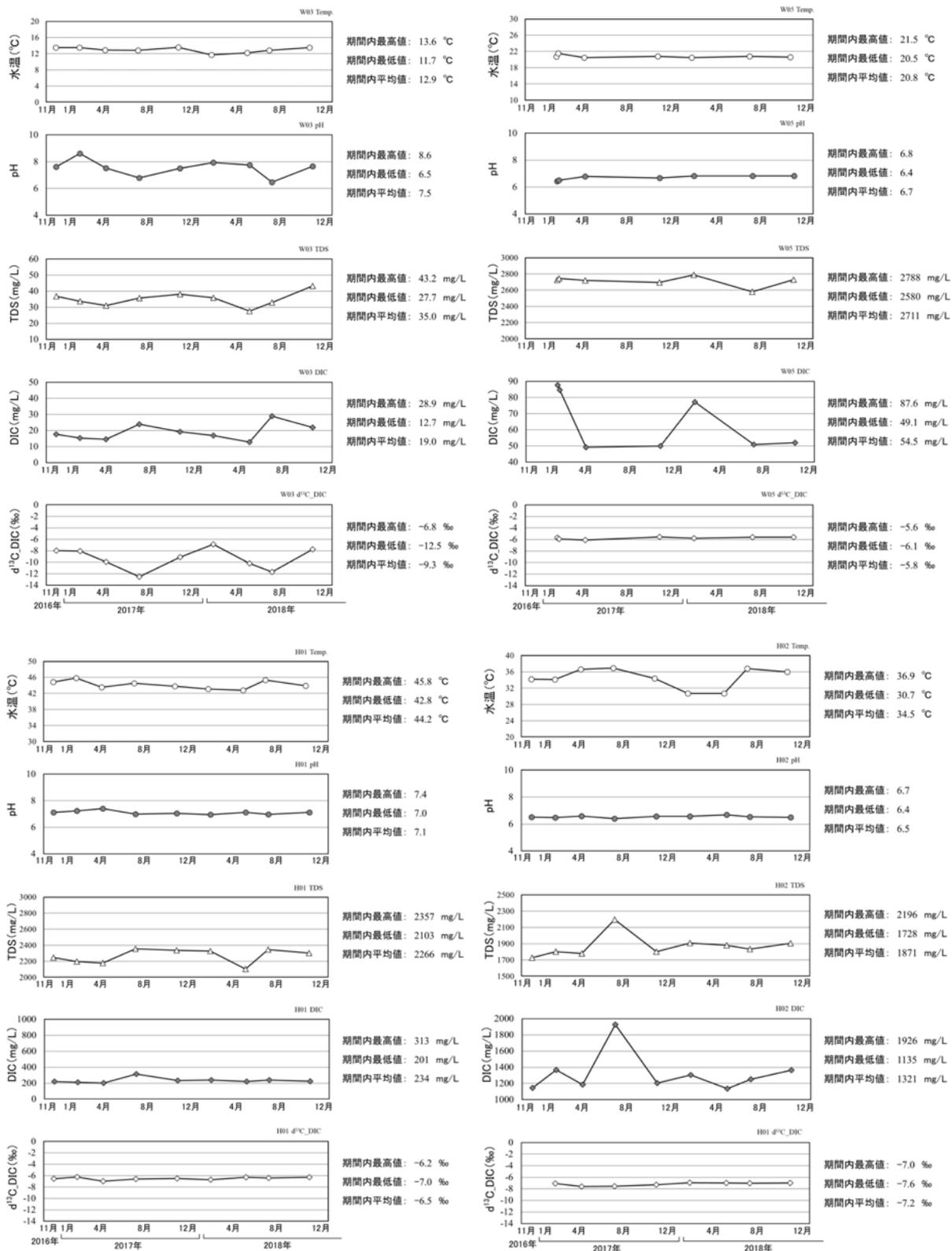


図 3.2.1.2-17 (続き) 各地点におけるモニタリング結果

左上: W03, 右上: W05, 左下: H01, 右下: H02. 上から水温, pH, TDS, DIC 濃度, δ¹³C を示す.

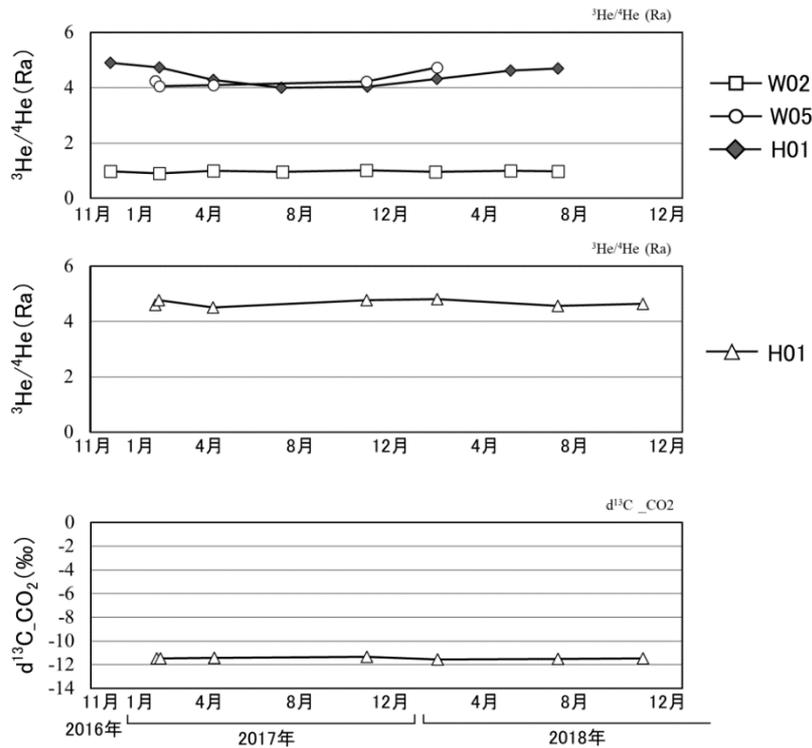


図 3.2.1.2-18 溶存ガス（上段）および遊離ガス（中段，下段）の $^3\text{He}/^4\text{He}$ および $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$

4) マグマ起源熱水の組成

4.1) 地下水の化学・同位体組成を用いたマグマ起源熱水の端成分組成の検討

産総研（2018a）において，阿蘇カルデラ内の温泉や湧水等に対する主成分分析による解析により，阿蘇カルデラの内部において，深層からの CO_2 供給に地域特性があることや，カルデラ北部には，基盤であ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）が供給されていること等が示されている．ただし，この解析では，阿蘇カルデラの西側にある噴気地帯や（大沢ほか，1997；山崎ほか，1978），阿蘇第一火口の南側から噴気地帯まで東西に延びる低比抵抗域の観測事例（産総研，2018a）に対応する地域の温泉等が含まれていない．そこで，阿蘇カルデラの西側の噴気地帯やその近傍に湧出する温泉等の採取を行い，未分析試料とあわせて化学分析を実施して，それらを含めて再解析を実施した．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，産総研（2018a）にて用いた解析スクリプトにより計算を行った．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．その上で，複数の説明成分と主成分を関連付けて解釈するために，各試料の主成分得点の分布を内包する最小面積の三角形あるいは最小体積の三角錐を最小二乗法によって計算し（累積寄与率が第二主成分までで 0.8 を超えた場合には三角形，第三主成分までで 0.8 を超えた場合には三角錐により計算を実施），その頂点を仮想的な端成分としたときの，各試料に対する端成分の寄

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。

解析対象として、マグマ起源熱水の組成バリエーションを反映した化学組成を示す地下水試料であることが望ましい。地下水試料の化学組成のバリエーションが、マグマ起源熱水に関係しないものがほとんどである場合には、ターゲットとするマグマ起源熱水の組成バリエーション以外の要因（地表における物質循環等）を抽出することになってしまう。産総研（2018a）では、溶存成分濃度が低い試料（Na, Cl のいずれかの濃度が 20mg/L 以下）を除外して解析を行ったが、SO₄や DIC, Li, F 濃度が指標となることが示されたため、本節における解析では、Cl 濃度に加えてこれらの成分の濃度による試料の選別を実施した。図 3.2.1.2-19 に 5 つの成分についての確率プロットを示す。確率プロット上では、同じ正規分布に含まれる集団は直線上にプロットされる。本節では非常に単純化して 2 つの分布の混合として扱い、その両者の交点をマグマ起源熱水による組成変化とそれ以外の要因による組成変化のしきい値とし、Cl 濃度が 10 mg/L, SO₄濃度が 100 mg/L, DIC 濃度が 20 mg/L, Li 濃度が 0.015 mg/L, F 濃度が 1 mg/L を基準とした（図 3.2.1.2-1）。これらの基準を全て下回る試料を解析から除外して、本節における解析用のデータセットとした（表 3.2.1.2-1）。また、産総研（2018a）では、同一地点あるいは同一の井戸から異なる時期に採取した試料については、別のものとしてデータセットに組み入れていたが、ここでは、それらの中から代表的な試料を抽出して、解析用のデータセットに同一地点あるいは同一の井戸から採取した試料が複数とならないようにした。対象となった地下水試料の採取地点を図 3.2.1.2-20 に示す。

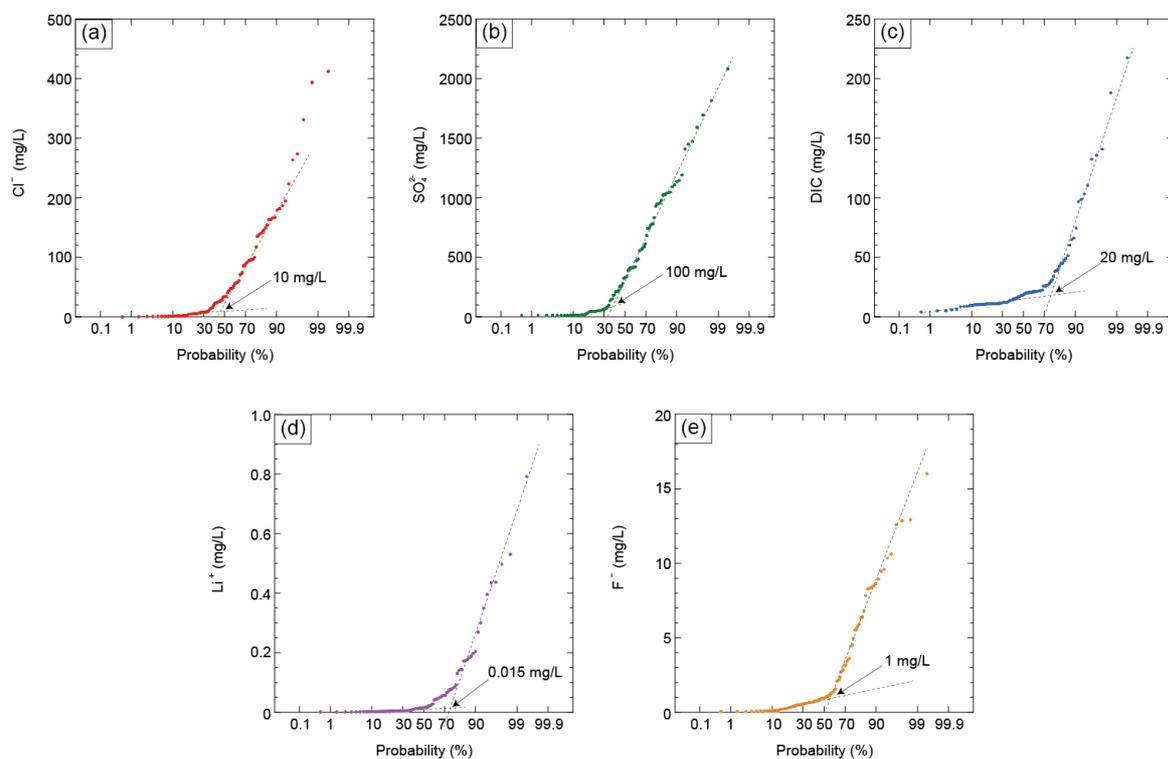


図 3.2.1.2-19 阿蘇カルデラ内の温泉水等の溶存成分の確率プロット

表 3.2.1.2-1 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

* : 図 3.2.1.2-22 の仮想端成分 D₁ の寄与が高いため, 図 3.2.1.2-23 で示した解析で対象外とした試料.

試料番号	地域	EC ($\mu\text{S/cm}$)	Cl (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	Li (mg/L)	F (mg/L)	Cds (mg/L)	DIC (mg/L)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)
1	北東側	987	14.8	33.7	0.080	16.09	78.9	104.4	-9.3	-63.0
2 *	北東側	272	8.6	43.4	0.002	0.60	8.8	21.3	-8.5	-54.7
3 *	北東側	283	9.3	51.3	0.002	0.67	8.3	21.8	-8.4	-54.2
4 *	北東側	280	9.2	51.4	0.002	0.67	8.4	21.4	-8.4	-53.9
5 *	北東側	737	27.2	203.9	0.041	0.93	22.1	26.5	-9.1	-56.5
6	北東側	1,706	62.0	325.9	0.796	1.09	133.6	133.6	-8.7	-57.2
7 *	北東側	305	12.5	76.5	0.003	1.00	6.0	10.7	-8.5	-55.2
8	赤水	2,970	165.2	942.8	0.500	0.21	108.5	111.6	-8.7	-57.4
9	赤水	3,160	181.2	1033.7	0.533	0.22	126.3	137.0	-8.7	-57.0
10	赤水	1,203	73.4	472.7	0.013	10.41	9.6	14.3	-8.6	-54.7
11	赤水	2,830	167.6	1448.1	0.054	6.37	19.8	20.1	-8.5	-55.5
12	赤水	1,387	56.2	582.4	0.078	9.50	8.7	12.3	-8.6	-56.0
13	赤水	2,230	118.7	925.5	0.143	6.85	24.9	29.0	-8.4	-54.9
14	赤水	2,720	147.1	1141.4	0.173	5.81	34.6	40.5	-8.4	-54.2
15	赤水	3,310	196.6	1693.8	0.143	7.88	18.9	21.2	-8.5	-54.8
16	赤水	4,200	266.1	1590.7	0.438	0.43	65.2	75.5	-8.6	-56.3
17	赤水	2,160	137.0	944.8	0.084	5.63	23.0	27.4	-8.5	-55.5
18	赤水	2,990	225.5	1407.8	0.301	0.52	38.0	47.8	-8.6	-54.7
19	赤水	1,475	165.4	412.5	0.065	13.01	20.8	22.0	-8.5	-53.8
20	赤水	1,183	58.8	478.8	0.043	12.66	26.1	26.4	-8.8	-55.1
21	赤水	2,230	415.4	548.8	0.056	8.99	24.4	34.8	-8.4	-53.2
22	赤水	2,177	396.9	579.3	0.074	12.92	25.3	32.0	-8.5	-53.1
23 *	内牧	1,102	45.7	315.9	0.140	1.28	29.3	38.9	-8.0	-52.4
24 *	内牧	1,841	90.8	560.3	0.003	1.34	28.6	45.7	-8.4	-54.8
25	内牧	2,410	142.9	953.4	0.189	2.87	31.7	39.3	-8.3	-55.5
26	内牧	2,620	151.8	975.1	0.198	2.78	37.0	45.7	-8.3	-56.2
27	内牧	2,770	168.7	1042.7	0.173	2.36	38.1	49.8	-8.3	-55.9
28	内牧	2,880	188.8	1132.3	0.351	0.98	55.3	65.7	-8.6	-55.8
29	内牧	794	53.6	172.7	0.067	6.42	19.4	26.9	-8.2	-55.6
30 *	内牧	980	58.1	334.8	0.091	1.51	12.0	20.9	-8.5	-52.8
31	西側	4,690	334.0	2086.3	0.437	0.82	55.5	61.1	-8.4	-55.6
32	西側	4,020	276.3	1817.0	0.270	0.23	47.9	52.2	-8.4	-54.2
33	西側	2,130	98.2	675.8	0.183	0.40	99.6	99.6	-8.3	-53.3
34	西側	1,174	28.8	175.4	0.130	0.46	87.2	97.9	-8.2	-55.1
35	西側	379	3.3	34.6	0.012	0.34	133.1	142.0	-8.2	-53.4
36	西側	959	16.0	404.9	0.015	0.27	11.2	13.2	-7.8	-53.1
37	南側	1,446	6.1	0.1	0.398	0.89	201.0	219.2	-9.6	-63.5
38	南側	1,510	35.4	35.2	0.177	1.11	169.2	189.7	-8.5	-56.0
39 *	南側	373	9.9	123.1	0.002	0.52	10.4	17.4	-8.5	-54.4
40 *	南側	232	6.0	25.9	0.001	0.32	3.7	23.0	-8.2	-53.3
41 *	南側	253	7.2	40.4	0.002	0.59	3.2	21.6	-7.9	-52.3
42 *	南側	548	5.3	0.9	0.021	2.72	59.3	67.0	-9.3	-60.8
43 *	南側	383	2.7	6.6	0.022	1.57	37.8	43.3	-8.8	-56.8

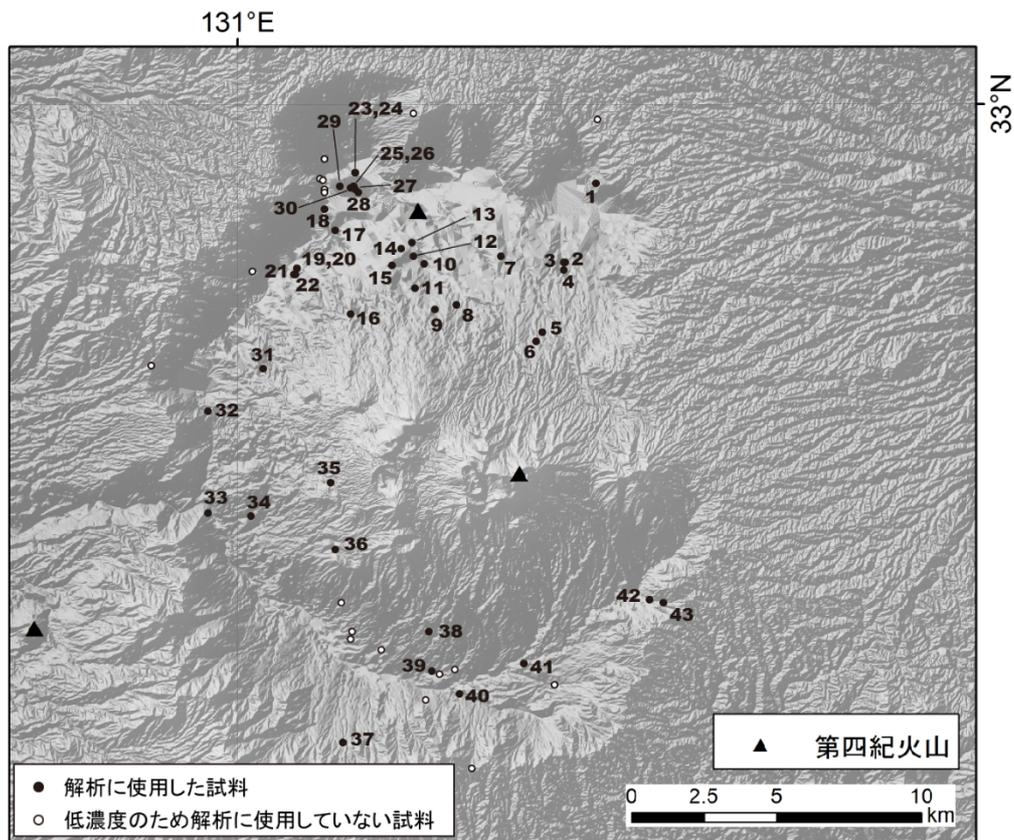


図 3.2.1.2-20 統計的手法によるマグマ起源熱水の組成の検討に使用した温泉水等の採取地点。

試料番号は表 3.2.1.2-1 に対応している。第四紀火山は西来ほか(2012)による。

このデータセットに対して、産総研 (2018a) にて抽出した説明成分である Cl, SO₄, Li, F, C_{ds} の 5 つによる解析を実施した。C_{ds} は水試料中に含まれる溶存無機炭素 (DIC) のうち、 $\delta^{13}\text{C}$ を指標として、深部起源 (deep-seated) の炭素濃度として計算したものである (産総研, 2018a)。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 C_{ds} は、マグマ起源炭素の濃度を示すと考えられる。また、カルデラ西側の噴気地域に湧出する温泉では、遊離ガスを付随するものがある。これらの温泉については、温泉水と遊離ガスの湧出量の観測値から、遊離ガスに含まれる CO₂ が温泉水に溶解したときの濃度を求めて、C_{ds} 濃度とした (表 3.2.1.2-2)。

表 3.2.1.2-2 遊離ガスを伴う試料の C_{ds} 濃度の計算

遊離ガスによる炭素の湧出量を求めるときと CO₂ ガスの温度は温泉水の温度と同一と仮定して計算し、それが同一時間に湧出する温泉水に全量溶解したときの濃度を求めた。

試料番号	遊離ガスの湧出量 (L/sec)	遊離ガス中の CO ₂ 濃度 (%)	遊離ガス中の CO ₂ の湧出量 (mL/sec)	温泉水の温度 (°C)	遊離ガスによる炭素の湧出量 (mg/sec)	温泉水の湧出量 (L/sec)	遊離ガスによる湧出炭素の濃度 (mg/L)	C _{ds} (mg/L)	遊離 CO ₂ を加えた C _{ds} (mg/L)
35	0.14	99.1	138.0	59.0	60.8	2.7	22.6	133.1	155.7
36	0.35	98.5	341.0	77.7	142.3	0.56	254.8	11.2	266.0

表 3.2.1.2-1 および表 3.2.1.2-2 のデータセットを用いて実施した主成分分析における累積寄与率は、第一主成分で 0.41、第二主成分までで 0.73、第三主成分までで 0.89 であり、目安となる 0.8 を超えるためには第三主成分までが必要となる。第一主成分は SO_4 、 Cl 、 Li との相関が高く、第二主成分は C_{ds} と Li との正相関と F との負の相関が見られた。第三主成分は F と C_{ds} との強い正相関を示した。主成分得点のプロット上での各説明変量の向きと、仮想端成分との関係では、仮想端成分 A_1 が SO_4 と Cl と Li 、仮想端成分 B_1 が F 、仮想端成分 C_1 が C_{ds} と Li で特徴付けられたが、仮想端成分 D_1 の方へ向かう説明変量がない(図 3.2.1.2-21)。つまり、仮想端成分 D_1 は Cl 、 SO_4 、 Li 、 F 、 C_{ds} の 5 つの成分の供給源となっておらず、全体の濃度レベルを希釈する成分であると考えられる。主成分分析の結果からは、地下水試料の化学組成の 40% を説明する第一主成分が、主に SO_4 と Cl の濃度の大小を示すと考えられるが、そのなかには、溶存成分濃度の低い成分による希釈が影響する試料があると考えられる。図 3.2.1.2-19 に示した確率プロットを利用して、溶存成分濃度が低い試料を除外したが、水素・酸素同位体組成は、これらの試料が天水起源であって、マグマ起源熱水の混入がないか、あってもごく僅かであることを示している(図 3.2.1.2-22)。このことは主成分分析の結果から想定される仮想端成分 D_1 が天水起源の浅層地下水成分であることを示唆する。

そこで、全体の濃度レベルを希釈する成分として考えられる仮想端成分 D_1 の寄与が高い試料を解析対象から除外して、主成分分析と最小二乗計算の再解析を実施した(除外対象を 70% 以上と 60% 以上の 2 通りで試行)。ここで除外された試料の主成分得点を確認すると、第一主成分が低く、第二主成分の絶対値が小さい試料が該当している。つまり、 Cl や SO_4 濃度が低く(第一主成分が低い)、 C_{ds} 、 Li 、 F といった成分の寄与が低い(第二主成分の絶対値が低い)試料が除外されたことになる。主成分分析の結果を受けて、さらに試料の絞り込みが必要であったことは、確率プロットによる選定(図 3.2.1.2-19)で解析に必要な試料を除外していないことを示しており、第一段階の選定手段として確率プロットの利用は妥当であると考えられる。

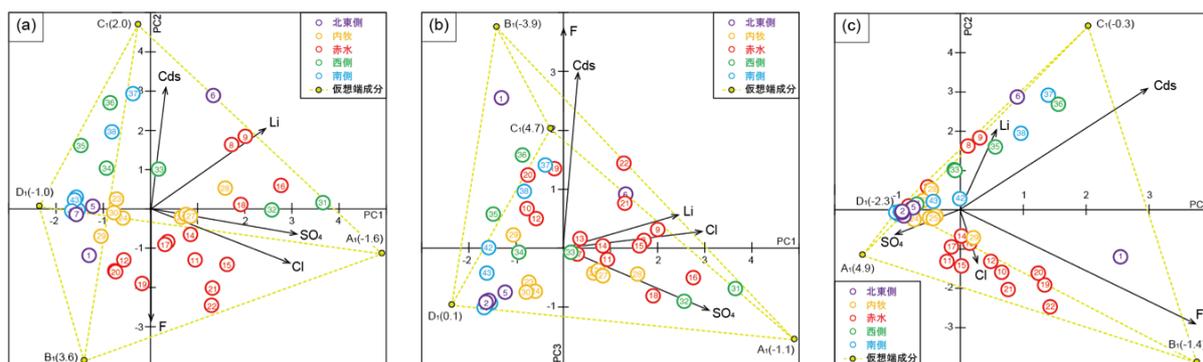


図 3.2.1.2-21 阿蘇カルデラ内の温泉水等の主成分分析の結果(その1)

a: 第一主成分と第二主成分 b: 第一主成分と第三主成分 c: 第二主成分と第三主成分。図中の番号は図 3.2.1.2-20 と表 3.2.1.2-1 に対応している。矢印は、説明成分と主成分との相関を示しており、長いものほど相関が高い(例えば、 F は、第一主成分との相関が低く、第二・第三主成分との相関が高いことを示している)。仮想端成分 ($\text{A}_1 \sim \text{D}_1$) について、カッコ内に座標にない主成分得点の数値を示している。仮想端成分を結んだ点線が最小二乗計算で求めた三角錐を示すが、地下水試料との上下関係は実際の俯瞰状況を反映していない。

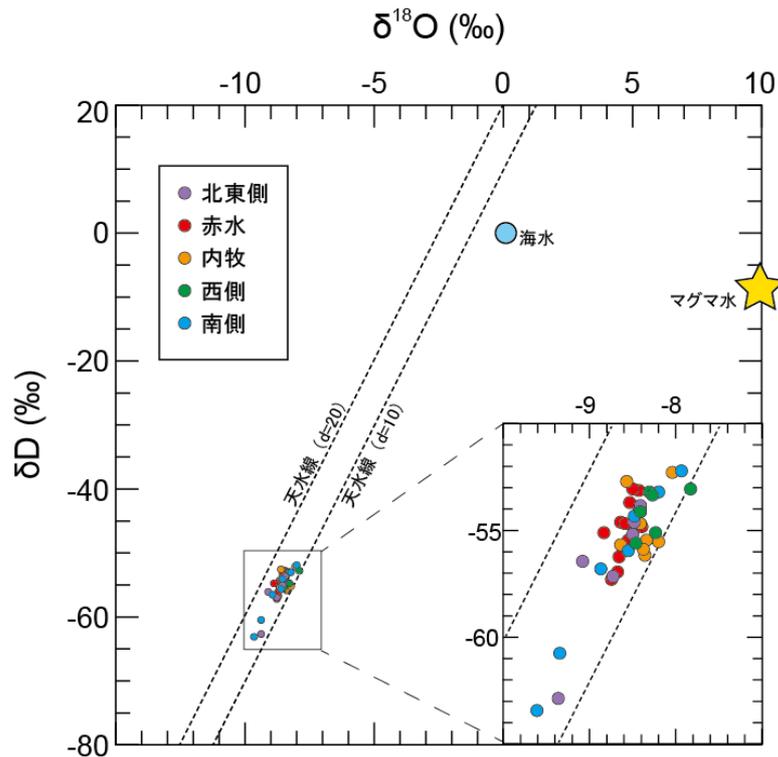


図 3.2.1.2-22 解析対象とした温泉水等の水素・酸素同位体組成

天水線に沿ってプロットされており、マグマ起源熱水や海水の寄与がほとんどないことがわかる。

仮想端成分 D_1 の寄与率が 70% と 60% で解析対象試料の除外したデータセットを用いて主成分分析と最小二乗計算の再解析を実施すると、特徴が異なる仮想端成分が示された。仮想端成分 D_1 の寄与率が 60% 以上の試料を除外したデータセットによる解析結果を図 3.2.1.2-23 に示す。累積寄与率は、第一主成分で 0.41、第二主成分までで 0.79、第三主成分までで 0.89 であり、目安となる 0.8 を超えるためには第三主成分までが必要となる（70% 以上の試料を除外して解析を行った場合の仮想端成分を $A_2 \sim D_2$ 、60% 以上の試料を除外した場合の仮想端成分を $A_3 \sim D_3$ とする）。仮想端成分 A_2 と A_3 が SO_4 と Cl 、仮想端成分 B_2 と B_3 が F 、仮想端成分 C_2 と C_3 が C_{ds} と Li とそれぞれ対応しており、仮想端成分と説明変量との関係は一致している。しかし、仮想端成分 D_2 と D_3 では異なる関係が見られ、仮想端成分 D_2 が特定の成分を反映していなかったのに対して、仮想端成分 D_3 が C_{ds} との関係を示した。つまり、仮想端成分 D_1 の寄与率が 60% 以上の試料を除外したデータセットによる解析では、仮想端成分を「 C_{ds} 」と「 Li と C_{ds} 」に分割して示す結果が得られたことになる。仮想端成分 D_1 の寄与が 60% 以上 70% 未満の試料のなかに、主成分分析の結果を左右するような試料が含まれており、それは、仮想端成分 D_2 が説明変量との関係が明確でなかったことから、マグマ起源熱水以外の成分を反映していると予想される。そのため、仮想端成分 D_1 の寄与が 60% 以上の試料を除外したデータセットによる解析を採用することとする。

主成分分析の結果は、第一～第三主成分のいずれも、それぞれの説明変量との関係が正負のいずれかに偏っておらず（図 3.2.1.2-23）、溶存成分全体の濃度の大小、つまりは、主たる要因が浅層地下水による希釈によって規定されていないことがわかる。第一主成分は SO_4 と Cl と

の正相関を示し、 C_{ds} と負の相関が見られる。第二主成分はFと正の C_{ds} とLiと負の関係がある。第三主成分ではFとLiとの正相関が見られる。解析で得られた仮想端成分のそれぞれの特徴は以下の通りである。仮想端成分 A_3 は高い SO_4 とCl濃度を示し、Na, K, Mg, Caといった陽イオンでも濃度が高く計算されている。仮想端成分 B_3 は、高いF濃度で特徴付けられ、最小二乗計算によって推定した溶存成分の濃度は、全体的に非常に低い。仮想端成分 C_3 と D_3 はどちらも C_{ds} で特徴付けられ、仮想端成分 C_3 ではLiの寄与が示されている。両者の C_{ds} 濃度を比較すると、 C_3 よりも D_3 の方が高濃度となった。仮想端成分 D_3 の寄与が高い地点である阿蘇カルデラ西側の地点で、遊離ガスによってもたらされる CO_2 成分が C_{ds} に加算されており（表 3.2.1.2-2）、他の試料と比較して C_{ds} 濃度が高くなっている。その一方で、これらの試料のLi濃度は低めである。このことが、仮想端成分 C_3 と D_3 で異なる説明変量との関係を示し、より高い C_{ds} 濃度を仮想端成分 D_3 で示す原因となったと考えられる。仮想端成分 C_3 と D_3 の違いはLiのみではなく、 SO_4 やClにも現れている。仮想端成分 C_3 には、濃度が低いものの SO_4 やClの寄与があるが（仮想端成分 A_3 の10%以下の濃度レベル）、仮想端成分 D_3 には、 SO_4 やClの寄与が見られない。仮想端成分 C_3 は C_{ds} 、Liや SO_4 、Cl等が溶存する地下水成分であって、仮想端成分 D_3 は C_{ds} のみの寄与を示しているようである。

各説明変量のおおよその濃度は、 C_{ds} が130 mg/L（仮想端成分 C_3 ）と170 mg/L（仮想端成分 D_3 ）、 SO_4 が3000 mg/L、Clが500 mg/L、Fが25 mg/L、Liが1 mg/L程度であった。これらの濃度には、計算誤差等の不確定要素が含まれており、用いるデータセットから数個の試料データを加減するだけで変化してしまうため、おおよその濃度レベルを示しているという認識で扱うべきであると考えられる。

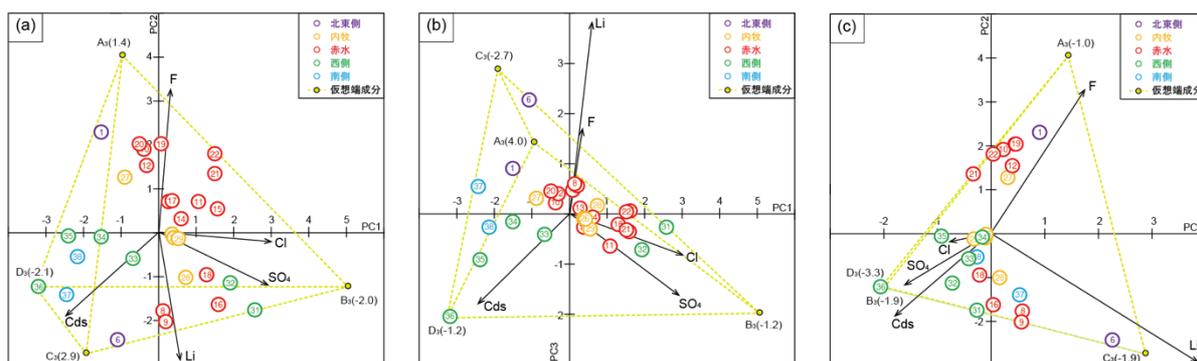


図 3.2.1.2-23 阿蘇カルデラ内の温泉水等の主成分分析の結果（その2）

a：第一主成分と第二主成分 b：第一主成分と第三主成分 c：第二主成分と第三主成分。図中の番号は図 3.2.1.2-20 と表 3.2.1.2-1 に対応している。矢印は、説明変量と主成分との相関を示しており、長いものほど相関が高い。仮想端成分 (A_3 ~ D_3) について、カッコ内に座標のない主成分得点の数値を示している。仮想端成分を結んだ点線が想定された三角錐を示すが、各試料のポイントとの前後関係は実際の俯瞰状況を反映していない。

それぞれの仮想端成分の寄与率を用いて、 SO_4+Cl 、 F 、 $\text{C}_{\text{ds}}+\text{Li}$ 、 C_{ds} の分布を示したものが図 3.2.1.2-24 になる。個々の仮想端成分の寄与率を比較して、最大の寄与率を示している仮想端成分に特徴的な化学成分ごとに、図 3.2.1.2-24 のポイントの中心の色を分けて示している。もし、2 番目・3 番目に大きい寄与を示した仮想端成分の寄与率が、最大の寄与率の 50% 以上の場合には、対応する化学成分の寄与があるものとして、図 3.2.1.2-24 のポイントの円周部の色で示している。個々の仮想端成分の寄与率を比較するとき、 C_{ds} は仮想端成分 C_3 と D_3 のそれぞれで寄与を示すことから、仮想端成分 C_3 と D_3 の寄与率の合計を C_{ds} の寄与として扱い、仮想端成分 C_3 が D_3 よりも高い寄与を示すものには、 Li の寄与があるものとした。

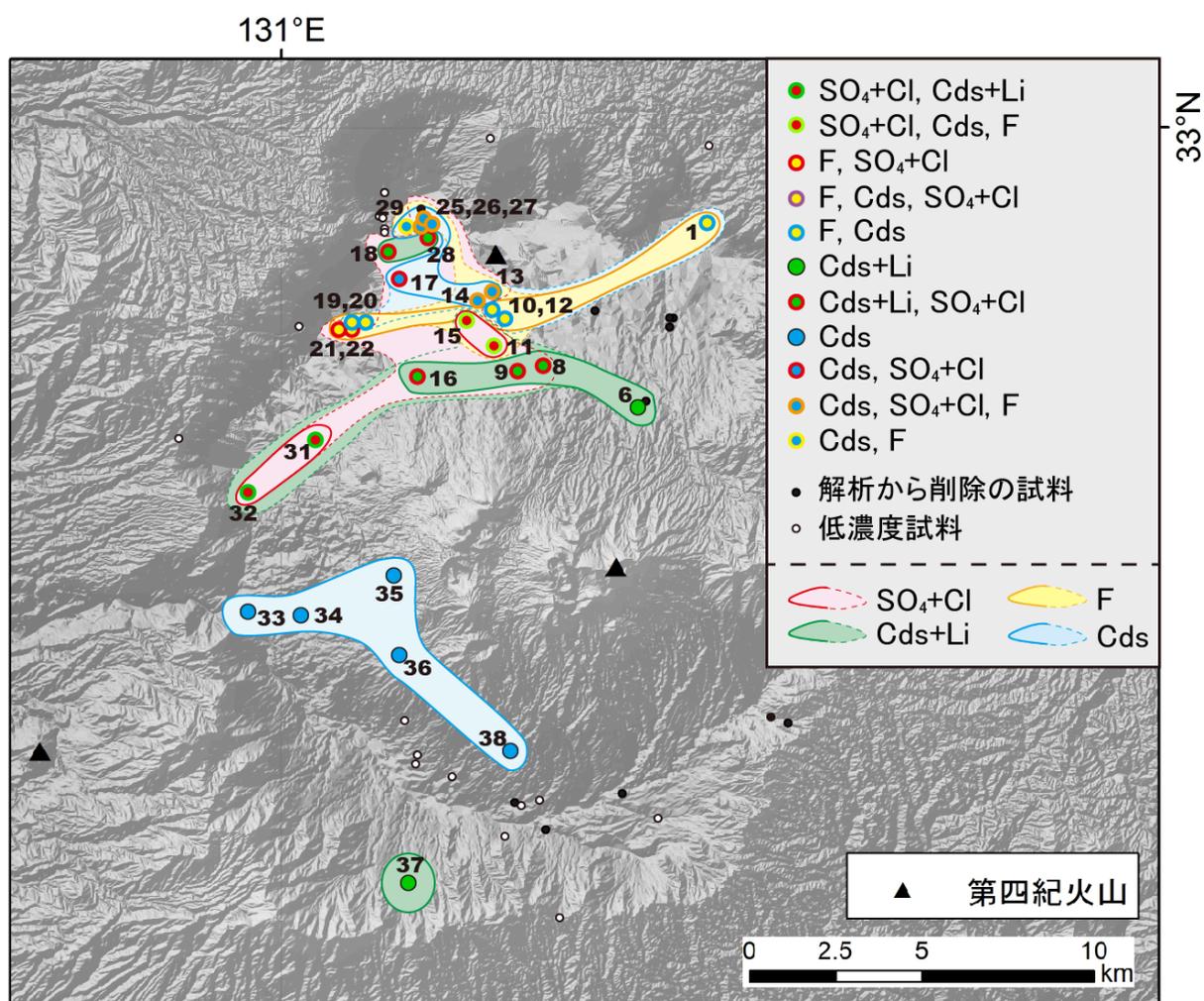


図 3.2.1.2-24 阿蘇カルデラ内の温泉水等に対する主成分分析による化学組成の特徴分類
仮想端成分に特徴的な化学成分ごとに色分けして分類している。最も高い寄与の化学成分が示された地域を実線
で囲んでおり、ある程度の寄与が認められる地域を点線で囲んでいる。ただし、境界の位置は不確定である。
ポイントが隠れてしまうものは位置をずらしてある。図中の番号は図 3.2.1.2-21 と表 3.2.1.2-1 に対応してい
る。第四紀火山は西来ほか(2012)による。

仮想端成分 A_3 (SO_4+Cl) が最も寄与が高いことが示された地域は、本塚火山の南側や山体の北西側であって、一定の寄与が認められる地域はさらに広範囲となり、内牧、狩尾、乙姫等が含まれる。狩尾には、リモナイト（褐鉄鉱）を産する鉱山があり、本塚火山周辺の地域には、高い SO_4 濃度をもつ「赤水型」と呼ばれる地下水が存在することが知られており、仮想端成分 A_3 の寄与が高い地域と重なっている。赤水型地下水の SO_4 の大半が火山ガス由来であることが、硫黄同位体比から推定されている（産総研, 2018a）。阿蘇火山の湯溜りから漏れた水が地下水となって供給したと考えた場合、本節の解析で得られている仮想端成分 A_3 の SO_4/Cl （重量比）は 5~6 程度であり、仮想端成分 A_3 が最も高い寄与を示す地下水等の試料では 6.0~8.6 であるのに対して、阿蘇火山の湯溜りの化学組成の報告を参照すると（大沢ほか, 2003; 恩田ほか, 2003）、 SO_4/Cl （重量比）は 1~1.5 程度であって、地下水の化学組成の説明を行うことが難しい。阿蘇カルデラにおける MT 観測の結果から、山体の浅部（数百メートルより浅い）に火山ガスの供給を受けた流体（おそらく地下水）があることが示されている（産総研, 2018a）。また、火山ガスは SO_4 を非常に多く含む（例えば、 SO_4/Cl （重量比）=40, Shinohara, 2013）。このような地下水の供給を想定すると、本節による解析結果を説明することができる。一方、Fe 濃度と SO_4 濃度との関係から、この地下水の成因として、火山体の近傍に形成された高硫化系の熱水系と岩石と長期にわたる相互作用の可能性も指摘されているが（本章 2.2 節参照）、本節の結果からその評価を行うためには、 SO_4/Cl がどのようになるのか等についての検討を要する。

F で特徴付けられる仮想端成分 B_3 の寄与が高い地点は、狩尾、内牧、一の宮等で、阿蘇カルデラの北側で見られる。阿蘇カルデラの北側のカルデラ壁直下では、深度 150m~500m で基盤の白亜紀花コウ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）。この花コウ岩が F の起源だと考えると、仮想端成分 B_3 の寄与が高い試料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。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ることができる。試料を採取した井戸の深度がわかっているものはわずかであるが、一の宮地区の試料を採取した井戸は基盤に達していると考えられるし、内牧地区の 1 つの試料（試料番号 27）も同様である。内牧地区の中には、井戸深度が深めであっても、仮想端成分 B_3 より A_3 の寄与が高いことを示す試料もあるため、採取深度が深ければ、仮想端成分 B_3 の寄与が最も高くなる訳では無い。また、内牧地区や狩尾地区からやや南側に外れた地域にある試料（試料番号 8, 9, 16）では、内牧の試料（試料番号 27）よりも井戸深度が深いものの、F 濃度はそれほど高くない。F 成分の寄与が見られる地域は、阿蘇カルデラ北側の中でも限定された地域であると思われる。

仮想端成分 C_3 ($C_{ds}+Li$) の寄与が高い地域は、阿蘇カルデラ北側の山体に近い位置にある井戸と南西側の山体から離れた地点にある井戸で、どれも 1000m 前後の深さがある（試料番号 6, 8, 9, 37）。前述のように、仮想端成分 C_3 は、 C_{ds} 、Li や SO_4 、Cl 等が溶存する地下水成分と考えられる。Li 成分は、高温の痕跡を示す指標として利用されており、Li/Cl 比による比較が行われている（風早ほか, 2014）。仮想端成分 C_3 の寄与が高い地域は、仮想端成分 A_3 (SO_4+Cl) の寄与が高い地域とほぼ一致するため、仮想端成分 C_3 の SO_4 や Cl 濃度推定には、高い不確実

性があると考えられるが、最小二乗計算によって求めた仮想端成分 C_3 の Li/Cl 比は、非常に高いことが推定され、この地域に、高温の痕跡を示す地下水の混入があることが示されている。一方、阿蘇カルデラの南西側で仮想端成分 C_3 の寄与が高いことを示す試料（試料番号 37）では、 SO_4 や Cl をほとんど含んでいないが、高い Li 濃度を示している。高い Li/Cl 比を持つ地下水が混入したことで、 Li 成分が供給されているとすれば、 SO_4 や Cl を除去する過程が必要となる。阿蘇カルデラ南西側に見られる仮想端成分 C_3 の寄与については、その起源や供給経路について、さらなる検証が必要である。

仮想端成分 D_3 (C_{ds}) は、阿蘇カルデラの西側から南西側の山体に近い地域と北側の狩尾、内牧といったエリアに見られる。仮想端成分 C_3 が深層まで掘削した井戸からの試料が多かったのに対して、仮想端成分 D_3 は自然湧出のものが多い。試料の採取状況としては、地表に湧出しているか、浅い井戸からのもの、深度が 100~200 メートルのもの、深度が数百メートルのものからなる（深度不明のものもある）。既に触れているが、仮想端成分 D_3 には C_{ds} 以外の成分の寄与が見られないことや、自然湧出や浅い井戸からの試料が多いことから、ガス態の CO_2 として運ばれた炭素成分が地下水へ溶解することで供給された成分であると思われる。もちろん、そのまま遊離ガスとして湧出するものもあることは、今回の調査でも確認されている。

4.2) ハロゲン組成による Cl の起源

マグマ起源熱水の湧出域や湧出量は、火山の影響範囲を推定する上で非常に重要である。しかし、通常、地表で採取できる水は起源の異なる様々な水の混合であり、マグマ起源熱水としての正確な湧出量を把握することは難しい。マグマ起源熱水は、塩素濃度が高いことが一つの特徴である。ハロゲン元素（ここでは Cl , Br , I ）は、水相で陰イオンとして安定に存在する。しかし、 Cl , Br , I は、それぞれ水-固相間の分配挙動や、有機物への親和性、海水中の濃度が大きく異なる。このような特徴を利用して、ハロゲン元素比は岩石や流体包有物等の起源推定に応用されている（小林ほか, 2015; Sumino et al., 2010）。産総研（2018a）では、 Br/Cl 比および I/Cl 比の関係において、「マグマ水」「油田・ガス田付随水」「海水」の 3 成分を仮定し、3 成分混合解析からマグマ起源塩素の濃度を推定した。しかし、質量保存の観点から、異なる起源の水の混合を考えた場合、元素比を用いた混合計算ではなく、各元素濃度を用いた混合計算の方がより厳密であると言える。そのため、本章では地下水試料(g)を対象とし、仮定した「海水(s)」「堆積物間隙水(c)」「マグマ水(m)」「天水(r)」の Cl , Br , I 濃度を用いて濃度ベースの四成分混合解析を行った。

$$S + C + M + R = 1 \quad (4.2.1)$$

$$Cl_g = Cl_s \times S + Cl_c \times C + Cl_m \times M + Cl_r \times R \quad (4.2.2)$$

$$Br_g = Br_s \times S + Br_c \times C + Br_m \times M + Br_r \times R \quad (4.2.3)$$

$$I_g = I_s \times S + I_c \times C + I_m \times M + I_r \times R \quad (4.2.4)$$

ここで、 S , C , M , R はそれぞれ海水、堆積物間隙水、マグマ水、天水の水の量の割合、 Cl , Br , I は添え字で示した各端成分の各元素濃度である。

海洋堆積物に含まれる間隙水と油田・ガス田付随水は、どちらも有機物が分解される過程で I や Br が水中に放出されるため、Br/Cl および I/Cl 比が高くなり、同様の範囲にプロットされる (Tomaru et al., 2009; Sumino et al., 2010 など) . 本年度の対象地域においては油田・ガス田が存在しないため、「堆積物間隙水」と表記することにした。また、平成 29 年度までの研究で、端成分マグマ水の I/Cl 比はバリエーションを持つことが分かっている (産総研, 2018a) . そのため、マグマ水の I/Cl は二点を仮定し (マグマ水 1 および 2) , 2 パターンの混合解析を行った。2 パターンの解析のうち、求めた水の量の割合の全てが正の値をとった場合は、平均値を使用した。いずれかのパターンで負の値をとる成分がある場合は、全ての成分が正の値となるパターンの結果のみを採用し、2 パターンとも負の値をとる成分が出た場合は、計算できないものとして扱った。以下に、阿蘇カルデラ・九重火山地域および十和田火山地域の結果を示す。

4.2.1) 阿蘇火山・九重火山地域

試料採取位置は図 3.2.1.2-25、試料の塩素、臭素、ヨウ素濃度、 C_{ds} 値を表 3.2.1.2-3 に示した (本章 6.2 節で使用する C_{ds} 値もあわせて記載) . 既存試料のデータは、高橋ほか (2018) 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。同一地点で複数回採水している場合も個別の試料番号を付与した。本地域で採取される地下水は、全体的に塩素濃度が低かったため、塩素濃度 100 mg/L 以上の地下水試料を解析対象とした。地下水の Br/Cl 比および I/Cl 比の関係を図 3.2.1.2-26 に示した。阿蘇カルデラ内で採取された一部の試料で Br 濃度が非常に低かった。これらの試料はリモナイトの採掘が行われている、阿蘇黄土の産出地域で採取された試料である。阿蘇黄土は鉄イオンを含む湧水が地表で空気酸化され、水酸化鉄が長期間堆積して形成されたと考えられており、酸化鉄 (主にゲータイト) の含有量は 49~72% である (末永ほか, 2008) . Br⁻イオンは地下水のトレーサーなどに利用され、基本的には保存性の高い元素であるが、鉄酸化物等に吸着することが報告されている (Goldberg and Kabengi, 2010; Korom and Seaman, 2012) . また、Br⁻イオンの鉄酸化物への吸着量は pH の低下とともに増加する (Goldberg and Kabengi, 2010) . 阿蘇黄土の産出地域で採取した試料の pH は 6.5-7.1 の範囲であったが、末永ほか (2008) で報告されている阿蘇黄土の土壌 pH は 3.5-5.1 であるため、湧水が阿蘇黄土層を通過する過程で Br⁻イオンが鉄酸化物へ吸着し、濃度が低下していると考えられる。そのため、阿蘇黄土の産出地域で取られた試料については、四成分解析の対象外とした。

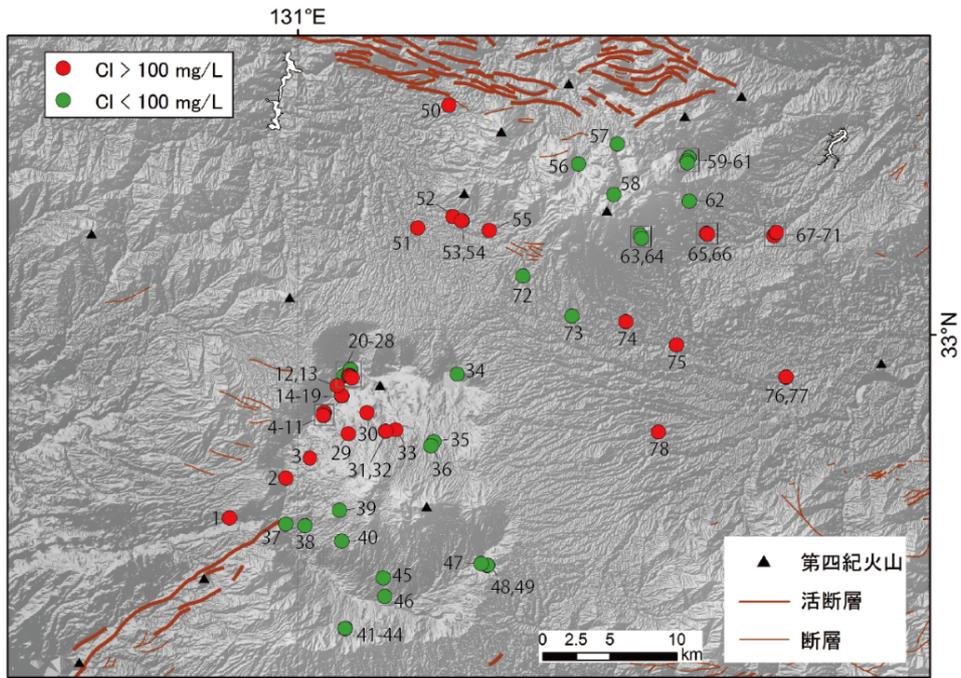


図 3.2.1.2-25 阿蘇および九重火山地域における地下水試料採取位置と試料番号
 地域分類 [阿蘇火山：試料番号 1-49, 九重火山ほか：試料番号 50-78].
 断層の情報は産総研 (2018b), 第四紀火山は西来ほか (2012) による.

表 3.2.1.2-3 阿蘇および九重火山地域における各試料の塩素, 臭素, ヨウ素濃度および C_{ds} 濃度
 未測定試料は no data とした。C_{ds} 値に*印がある試料は, 水および遊離ガスの流量測定から, 遊離ガスとして
 供給されている CO₂ 量が水中に溶解した時の濃度を求めた (表 3.2.1.2-2 を参照)。

試料番号	Cl (mg/L)	Br (mg/L)	I (µg/L)	C _{ds} (mg/L)	試料番号	Cl (mg/L)	Br (mg/L)	I (µg/L)	C _{ds} (mg/L)
阿蘇カルデラ地域					九重火山地域 ほか				
1	223.1	0.33	51	no data	50	1386.2	3.15	189	2.3
2	276.3	0.59	66	47.9	51	135.7	0.38	40	72.6
3	334.0	0.51	79	55.5	52	173.6	0.47	49	81.6
4	415.4	0.10	22	24.4	53	190.2	0.46	49	89.8
5	396.9	0.09	24	25.3	54	18.6	0.04	no data	27.5
6	171.3	0.07	18	24.2	55	243.3	0.65	72	120.6
7	177.9	0.08	19	24.4	56	66.2	0.07	4	168.5
8	114.1	0.07	17	23.8	57	5.2	0.01	<1	8168.8 *
9	58.8	0.09	no data	26.1	58	61.5	0.08	5	27.5
10	161.0	0.08	19	22.8	59	1.6	<0.01	<1	275.8
11	165.4	0.12	18	20.8	60	1.7	<0.01	no data	256.0
12	225.5	0.36	50	38.0	61	1.9	<0.01	no data	287.4
13	226.1	0.34	50	36.8	62	1.8	<0.01	<1	178.3
14	125.4	0.20	29	22.3	63	28.5	0.06	no data	270.2
15	126.5	0.17	27	22.5	64	50.2	0.11	10	368.8
16	136.0	0.20	24	22.9	65	158.8	0.21	29	451.3
17	136.4	0.20	31	22.2	66	306.2	0.45	37	442.9
18	137.0	0.21	23	23.0	67	92.2	0.13	no data	368.9
19	131.3	0.28	27	20.8	68	125.9	0.17	23	533.5
20	58.1	0.09	no data	12.0	69	63.8	0.09	no data	249.7
21	151.8	0.22	30	37.0	70	194.9	0.26	34	681.3
22	142.9	0.19	19	31.7	71	157.1	0.21	27	541.5
23	168.7	0.25	33	38.1	72	50.3	0.08	no data	63.8
24	161.4	0.23	36	38.5	73	51.7	0.08	no data	85.2
25	45.7	0.07	no data	29.3	74	138.8	0.22	22	103.4
26	90.8	0.13	no data	28.6	75	203.9	0.38	125	31.2
27	193.0	0.39	43	63.9	76	679.1	1.52	564	3.8
28	53.6	0.09	no data	19.4	77	676.0	1.68	538	3.7
29	266.1	0.57	63	65.2	78	222.0	0.49	47	311.3
30	186.8	0.36	35	20.3					
31	98.6	0.14	no data	73.1					
32	181.2	0.26	40	126.3					
33	165.2	0.25	38	108.5					
34	14.8	0.02	no data	78.9					
35	27.2	0.04	no data	22.1					
36	62.0	0.09	no data	133.6					
37	98.2	0.13	no data	99.6					
38	28.8	0.04	no data	87.2					
39	3.3	0.01	<1	155.7 *					
40	16.0	0.05	no data	266.0 *					
41	6.5	0.02	no data	204.7					
42	6.1	0.01	no data	201.0					
43	6.4	0.01	no data	204.3					
44	5.9	0.01	no data	199.2					
45	35.4	0.09	no data	169.2					
46	9.9	0.01	no data	10.4					
47	5.3	0.01	no data	59.3					
48	2.7	<0.01	no data	35.5					
49	2.7	<0.01	no data	37.8					

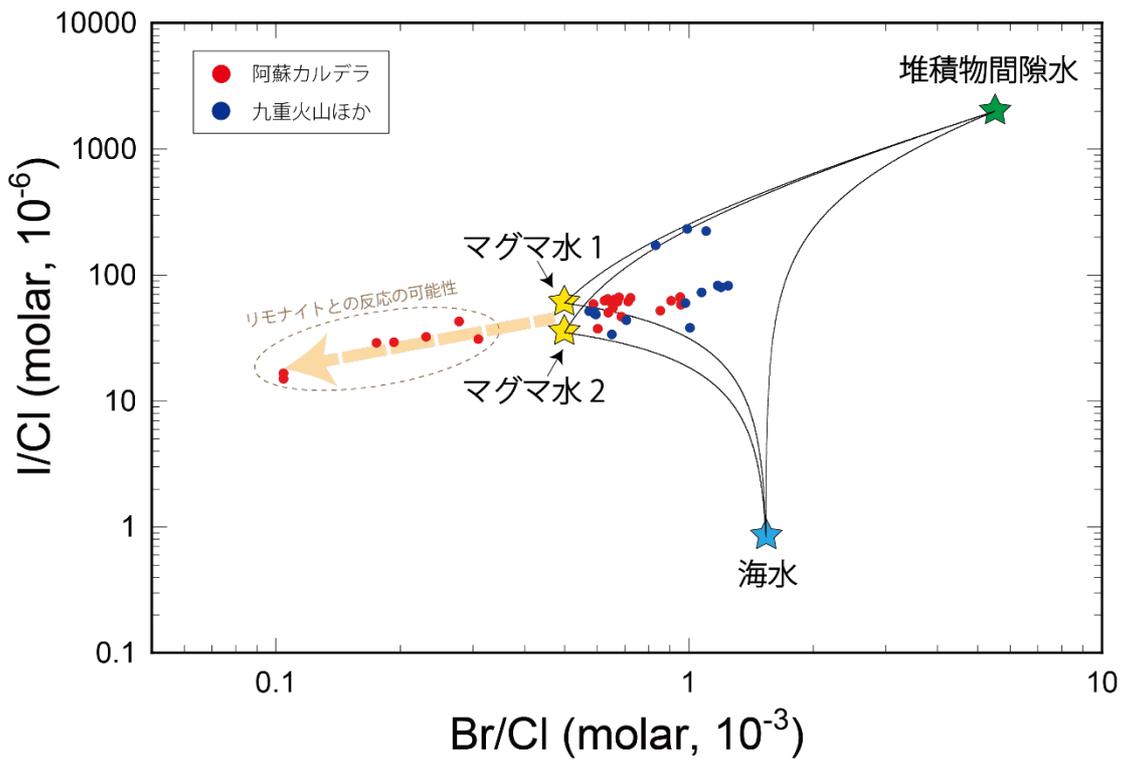


図 3.2.1.2-26 阿蘇および九重火山地域における水試料の I/Cl 比および Br/Cl 比の関係
 阿蘇火山地域を赤色，九重火山地域を青色とした。また，Br/Cl 比が低く，リモナイトとの反応の可能性が高い試料を茶色の破線で囲った。

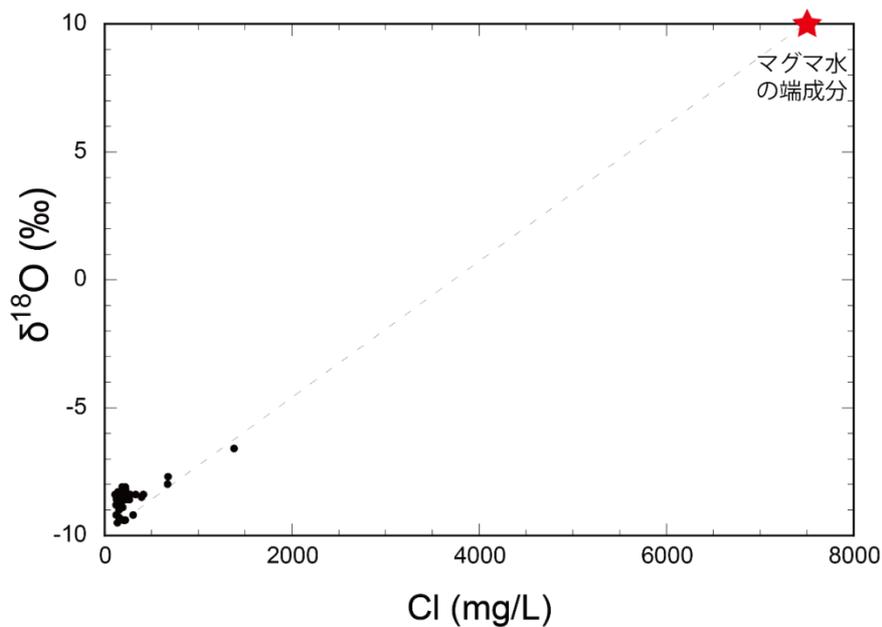


図 3.2.1.2-27 阿蘇および九重火山地域における水試料の酸素同位体比および塩素濃度の関係
 赤色の星印は推定したマグマ水の端成分である。

四成分混合解析における、各端成分の元素濃度を表 3.2.1.2-4 にまとめた。海水の各元素濃度は野崎 (1997) および藤永 (2005) を参照した。堆積物間隙水の端成分は、Sumino et al. (2010) や福田・永田 (1982) などを参考に決定した。マグマ水の端成分は、図 3.2.1.2-26 から、データが混合曲線内になるべく入るように入りに Br/Cl 比および I/Cl 比を決定した。その後、酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) および塩素濃度の関係において、 $\delta^{18}\text{O}$ と Cl 濃度の関係を $\delta^{18}\text{O}=+10\%$ まで外挿し (マグマ水の $\delta^{18}\text{O}$ は+5~+10%程度)、マグマ水の塩素濃度の端成分を 7500 mg/L とした (図 4.2.1-3)。この塩素濃度は、酒井ほか (2013) で示されている九重の火山ガスの δD および塩素濃度の関係から推測される端成分とも整合的である。求めた塩素濃度と、推定した Br/Cl および I/Cl から、マグマ水の臭素・ヨウ素濃度を決定した。天水の端成分は、Tagami and Uchida (2006) で報告されている筑後川の値を使用した。

四成分混合解析によって推定した塩素の起源を図 3.2.1.2-28 に示す。地下水に溶存する全塩素の中に占めるマグマ起源塩素の割合は、阿蘇火山地域および竹田市周辺では 57-92%と高い割合で含まれていた。また、海水起源の塩素の割合は、くじゅう連山西側地域で 41-52%、阿蘇カルデラ地域・竹田市周辺の一部の試料において約 35%含まれていた。調査地域の表層は厚い火山岩や火砕流堆積物、凝灰岩等に覆われており、地下深部の地質情報を各地点で得るのは困難であるが、少なくとも九重火山地域においては中新世の宇佐層群相当層 (グリーンタフ) が広く分布している (松本, 1984)。九重火山西部で、マグマ起源塩素の割合が阿蘇火山地域よりも低くなっているのは、グリーンタフ中に古い海水がより多く残っているためと推測される。

表 3.2.1.2-4 阿蘇および九重火山地域における各端成分の塩素・臭素・ヨウ素濃度

	海水	マグマ水1	マグマ水2	堆積物間隙水	天水
Cl	19852	7500	7500	22000	11.3
Br	68.74	8.45	8.45	273	0.032
I	0.060	1.61	0.94	158	0.0027

(mg/L)

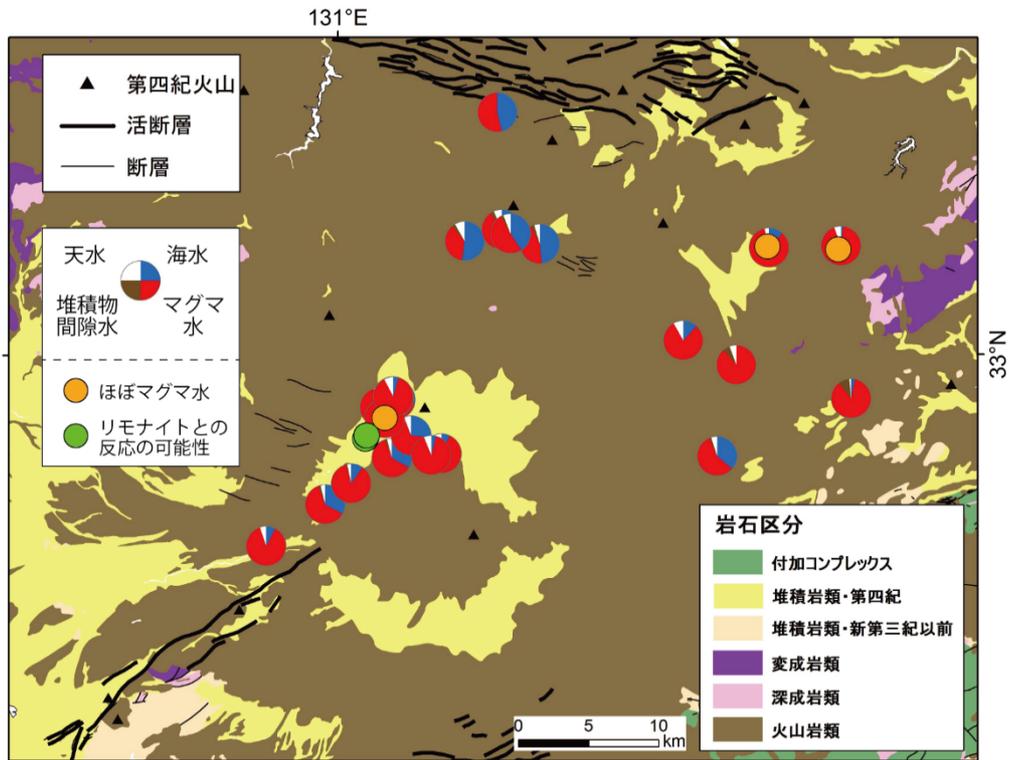


図 3.2.1.2-28 阿蘇および九重火山地域におけるハロゲン元素濃度を用いた四成分混合解析によって算出した塩素の起源

岩石区分の情報は産総研（2015），断層の情報は産総研（2018b），第四紀火山は西来ほか（2012）による。解析結果は，採水地点が近接している場合，マグマ起源熱水成分が高い試料が上になるように重ねて表示した。

4.2.2) 十和田火山地域

十和田火山地域については，本年度に採取した試料で，塩素濃度が 200 mg/L 以上の 13 試料を対象に解析を行った。試料採取位置は図 3.2.1.2-29，試料の塩素，臭素，ヨウ素濃度， C_{ds} 値を表 3.2.1.2-5 に示した。

十和田火山地域で採取した試料の I/Cl 比および Br/Cl 比を図 3.2.1.2-30 に示した。本年度は，平成 29 年度の東北北部地域よりも対象地域が狭いため，仮定する端成分をデータにあわせて微修正した。地下水試料の塩素濃度と酸素同位体比の関係を $\delta^{18}O = +10\%$ まで外挿し，マグマ水の端成分の端成分を 18000 mg/L とした(図 3.2.1.2-31)。マグマ水の I, Br 濃度は推定した I/Cl 比および Br/Cl 比から求め，他の成分は阿蘇カルデラ地域と同様に設定した(表 3.2.1.2-6)。天水の各元素濃度は，Tagami and Uchida (2006)で報告されている北上川・馬淵川の平均値を使用した。

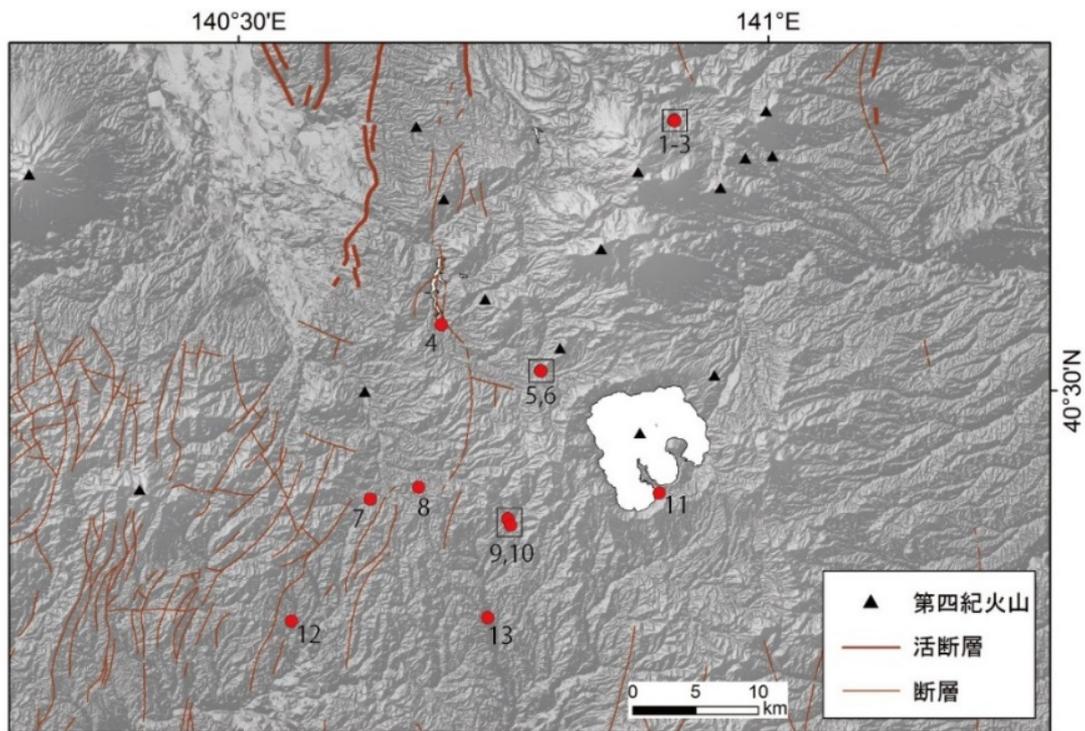


図 3.2.1.2-29 十和田火山地域における地下水試料採取位置と試料番号.

断層の情報は産総研 (2018b), 第四紀火山は西来ほか (2012) による.

表 3.2.1.2-5 十和田火山地域における試料各試料の塩素, 臭素, ヨウ素濃度および C_{ds} 濃度

C_{ds} 値に*印がある試料は, 水および遊離ガスの流量測定から, 遊離ガスとして供給されている CO_2 量が水中に溶解した時の濃度を求めた.

試料番号	Cl (mg/L)	Br (mg/L)	I (μ g/L)	C_{ds} (mg/L)
1	356.7	0.40	169	225.5 *
2	315.0	0.35	150	243.1 *
3	276.8	0.32	129	266.5 *
4	287.0	0.69	97	3.2
5	363.5	0.80	125	33.8
6	274.3	0.62	94	23.2
7	4143.8	9.27	551	514.9 *
8	1033.9	2.13	155	498.3
9	870.0	2.01	116	1085.9 *
10	290.3	0.66	41	5208.7 *
11	316.7	0.44	230	75.6
12	237.3	0.49	9	1.3
13	988.3	1.66	94	112.5

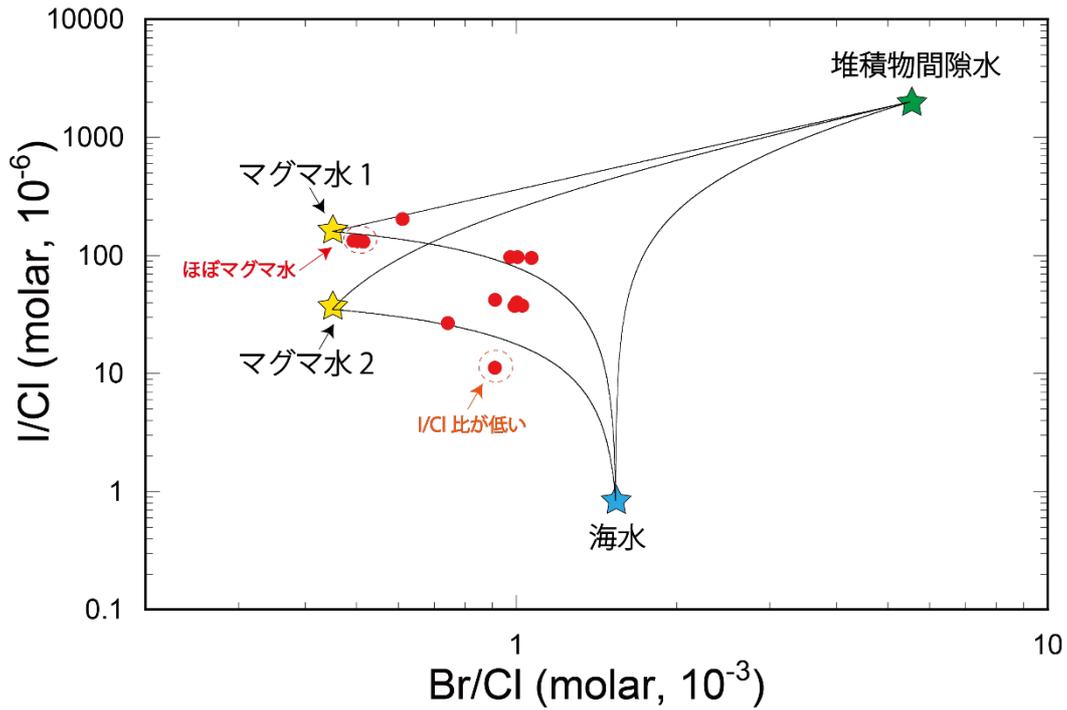


図 3.2.1.2-30 十和田火山地域における水試料の I/Cl 比および Br/Cl 比の関係.

混合曲線外にプロットされ、解析を行わなかった試料のうち、端成分マグマ水付近にプロットされる試料を赤色の破線で、I/Cl 比が低い試料をオレンジ色の破線で囲った。

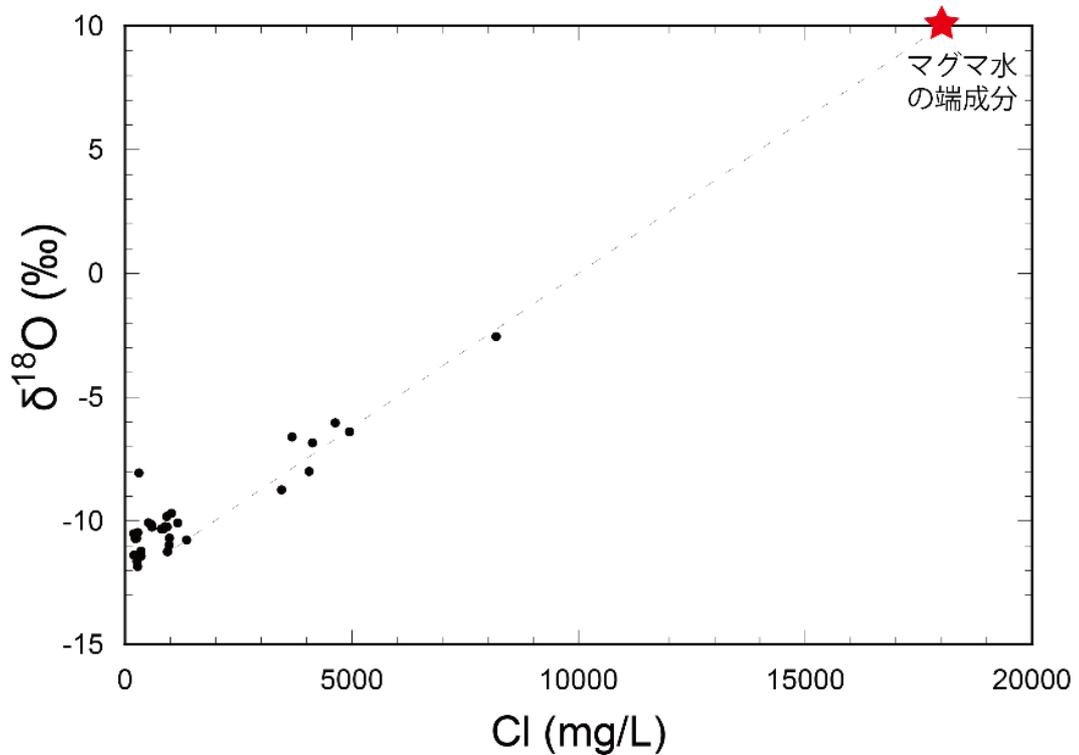


図 3.2.1.2-31 十和田火山地域における水試料の酸素同位体比および塩素濃度の関係

解析対象地域において、2018 年度以前に採取した試料のデータも含めた。赤色の星印は推定したマグマ水の端成分である。

表 3.2.1.2-6 十和田火山地域における各端成分の塩素・臭素・ヨウ素濃度

	海水	スラブ水1	スラブ水2	堆積物間隙水	天水
Cl	19852	18000	18000	22000	5.7
Br	68.74	18.26	18.26	273	0.022
I	0.060	10.31	2.26	158	0.0018

(mg/L)

四成分混合解析の結果を図 3.2.1.2-32 に示した。I/Cl 比が低い試料については、解析を行わなかった。また、マグマ水付近に位置し、混合曲線から外れてしまう試料については、ほぼマグマ水として扱った。本解析では、マグマ水 1 とマグマ水 2 で全ての割合が正の値をとった場合は平均値を使用している。東北地方の場合は地域を限定しても、マグマ水付近にプロットされる I/Cl 比のバリエーションが大きいため、マグマ水 1 とマグマ水 2 で求めたマグマ起源塩素の濃度の違いは阿蘇カルデラ地域よりも大きくなった。東北地方におけるマグマ水の適切な端成分の推定は今後の課題であるが、塩素の起源としては 50%以上がマグマ起源で、海水との混合であると考えられる。本地域は内陸部に位置しているため、グリーンタフ中に取り残された古い海水であると考えられる（北村, 1986）。

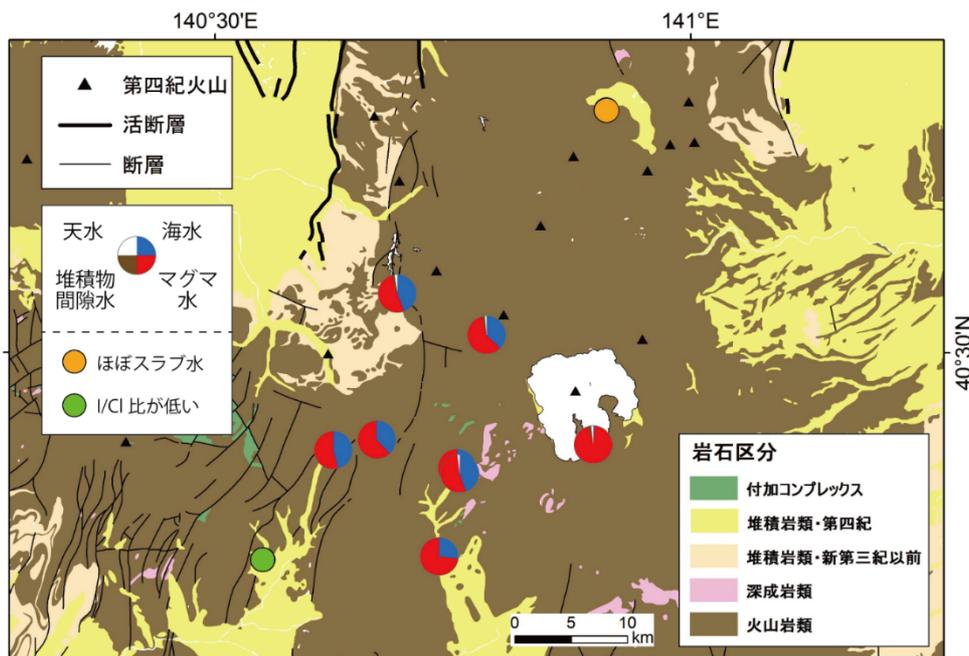


図 3.2.1.2-32 十和田火山地域におけるハロゲン元素濃度を用いた四成分混合解析による塩素の起源成分の割合

岩石区分および断層の情報は産総研（2018b）、第四紀火山は西来ほか（2012）による。解析結果は、採水地点が近接している場合、マグマ起源熱水成分が高い試料が上になるように重ねて表示した。

5) 起源マグマの推定

5.1) マグマ起源熱水の放出源：リチウムの利用

マグマ起源の熱水流体の化学的特徴は、高圧環境では NaCl が卓越し、低圧環境では HCl が卓越することがわかっている (Shinohara, 2009). したがって、マグマ起源熱水流体が深部マグマに由来した場合は NaCl-HCO₃(-SO₄)型となり、浅部マグマに由来する場合は HCl-H₂SO₄型の熱水流体になる。カルデラ噴火の原因となる深部マグマの状態を反映すると考えられる NaCl-HCO₃(-SO₄)型を浅部マグマ由来の HCl-H₂SO₄型もしくは NaCl-SO₄型を区別するため、Li 指標について検討を行った結果を以下にまとめる (産総研, 2017). なお、阿蘇カルデラ内の温泉水はすべて Cl 濃度が低いため、Li 指標による検討は行っていないが、他火山では有効利用できるものと考えられる。

風早ほか (2014) は、深層地下水に含まれる塩水について、マグマ起源熱水を含めたスラブ起源水の指標として、Li/Cl 重量比が 10⁻³ 以上 (Cl 濃度 > 200 mg/L に適用) を提案している。海水の Li 濃度は 0.2 mg/L で、その Li/Cl 比は 1.0 x 10⁻⁵ (重量比) であるので、マグマ起源水は 100 倍以上高い比を持つ。Li 濃度が高くなる原因は、高温で岩石中の Li が熱水に移動するが、その後低温になっても再沈殿等を起こさない特性によるものと考えられている (You et al., 1996). 上述の Li 指標に適合する第四紀火山近傍でみつかると深層地下水は、NaCl-HCO₃(-SO₄)型である (風早, 2014). 第四紀火山近傍の深部由来の熱水流体は Li/Cl 重量比が 0.001 以上のスラブ起源熱水流体の特徴を持つため、深部でマグマから放出された熱水流体と考えられる。

全国の第四紀火山 (西来ほか, 2012) の中心から 15 km 以内に存在する温泉を深層地下水データベース (高橋ほか, 2018) より抽出した。浅部マグマ (火山ガス) に由来する熱水流体を含む水として pH が 3 以下で、かつ Cl 濃度が 200 mg/L 以上の強酸性温泉水を抽出した。さらに、深部マグマ起源の熱水成分を含む水として、pH が 3 以上かつ Li/Cl 重量比が 0.001 以上 (Cl 濃度が 200 mg/L 以上) の NaCl-HCO₃(-SO₄)型の深層地下水を抽出した。図 3.2.1.2-33 にこの両者の特徴について、Li-Cl-Br の関係を用いて示す。図から明らかなように、浅部マグマの火山ガスに由来する成分を含むと考えられる温泉水は 1 箇所を除きすべてが Li/Cl 重量比が 0.001 以下である。火山ガスに由来する成分でスラブ起源水の指標である Li/Cl 比が低いのは、火山ガス放出時に、HCl や SO₂ はガス種としてマグマから放出されるが、Li はガス相に移動しないことが原因であると考えられる。火山ガスは地下水に溶解後、強酸性を呈し、周囲の岩石・鉱物と反応し、Li を獲得すると考えられるが、その量はほとんどの場合少量であることを示している。以上より、Li/Cl 指標は、水質タイプと同様に浅部と深部のマグマ起源成分の分離に有効であると考えられる。

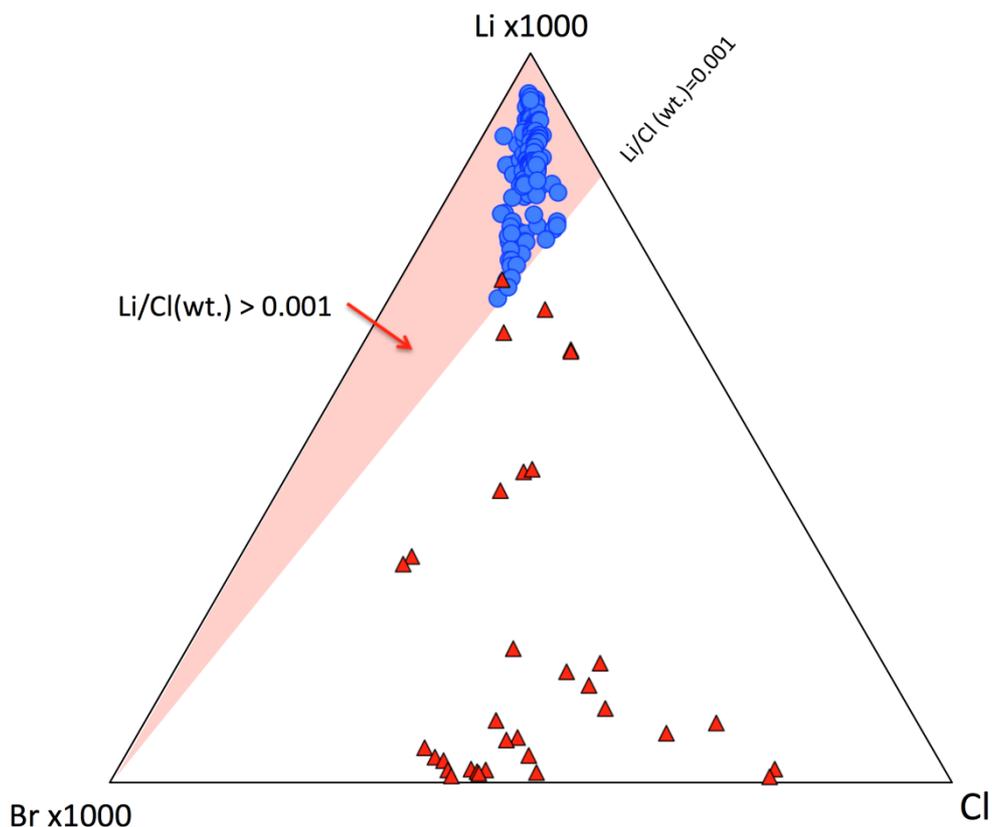


図 3.2.1.2-33 深部マグマ由来の熱水 (●) と火山ガス起源の温泉水 (▲) の Li-Cl-Br 組成

5.2) 放射性塩素同位体比による起源同定法の検討

深部マグマから放出された熱水の組成は、マグマの組成(苦鉄質であるか、珪長質であるか)とマグマの活動状態(マグマの供給が継続され発達中であるか固化段階にあるか)を反映する。地表付近から採取された熱水においても熱水の起源を特定した上でしかるべき化学・同位体成分を選定すれば、熱水の供給源のマグマの組成・活動状態を特定できる可能性を持つ。

本節では、温泉水中の放射性塩素同位体比($^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$)を用いた手法を検討する。マグマ中に存在する Cl のうち、放射性塩素同位体 (^{36}Cl) 濃度はマグマの組成・地殻内の滞留に応じた変化を示す。平成 28 年度および平成 29 年度の検討において、阿蘇カルデラ火山内の湧水深層地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の時間変化に関するモデル計算を行い、阿蘇カルデラ深層に賦存するマグマについて、大規模な流紋岩質マグマが無いことが示唆された。本年度はさらに阿蘇カルデラ内の深層地下水、特に中岳北西部の比較的若い時期に流紋岩質マグマを噴出した地域においても $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ のデータを取得し、新たにより現実的なモデル計算を行う。また、十和田カルデラ内及びその周辺においても $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ のデータを取得し、阿蘇カルデラ以外の地域においても適用性を検討する。

5.2.1) 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)。現段階では、正確な $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の測定

には、さらに今後の技術開発が必要とされる。また、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。現在は核実験前のレベルに下がっているものの、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 ($>10^{-13}$)・天水に含まれる宇宙線起源中の ^{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、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比によるマグマ種別の判別に関する適用可能性について検討する。

5.2.2) 阿蘇火山周辺の深層地下水における $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比

平成29年度に引き続き阿蘇カルデラ内の深層地下水について $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比のデータを取得した。表 3.2.1.2-7 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、宇宙線起源 ^{36}Cl の影響が少なくなるように天水による希釈を受けていない Cl 濃度の高い地点を選定するのが望ましいが、阿蘇カルデラ内の深層地下水の Cl 濃度は、120~340 mg/L と低い。この Cl の起源は Li/Cl 比や Br/Cl 比によって明瞭に区別される (表 3.2.1.2-7)。 $\text{Br}\cdot\text{Cl}$ とも濃度が低く Br/Cl 比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 比は $0.5\sim 2.2\times 10^{-3}$ (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)。本年度に阿蘇中岳西部北西部のデータを追加したが、こちらも Li/Cl 比が高く、 Br/Cl 比が低い。また、溶存 He 及び遊離ガス中の $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比は非常に高く、上部マントル値に近い (図 3.2.1.2-34)。これらのことから、 Cl はマグマ起源と考えられる。本章 4.2 節で検討した Cl の起源の検討では、阿蘇カルデラ内では、マグマ起源成分が高い割合となっており整合的である。

表 3.2.1.2-7 阿蘇および九重火山周辺における湧水・深層地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 、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)	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}^{\dagger}$	^3H (TU)	$^3\text{He}/^4\text{He}$ (cor Ra) §	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	(a)
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	(a)
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	(a)
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	(a)
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	(a)
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	(a)
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		(a)
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		(a)
F	46.5	6.9	0.44	334.0	0.51	1.31E-03	1.53E-03		<0.03	7.24	(a)
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	(a)
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	(a)
P	44.5	7.0	0.36	193.1	0.39	1.85E-03	2.00E-03	7.37E-16 ± 5.76E-16	<0.03	4.71	(b)
Q	20.8	6.7	0.13	197.6	0.42	6.34E-04	2.12E-03	-2.15E-16 ± 4.48E-16	0.31	6.46	(b)
W	47.8	7.2	0.27	276.3	0.59	9.78E-04	2.15E-03	1.29E-15 ± 1.09E-15	<0.03	4.70	本調査
X	58.9	7.3	0.44	266.1	0.57	1.65E-03	2.16E-03	1.23E-15 ± 8.46E-16	0.09 ± 0.02		同上
九重火山周辺											
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	(b)
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	(b)
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	(b)

† 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。

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

$^{\#}$: (a) 産業技術総合研究所(2017), (b) 産業技術総合研究所(2018a)

$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の結果を図 3.2.1.2-35 に示す。阿蘇カルデラ内の試料は 1 地点を除きすべて 1.3×10^{-15} 以下であり、例外的に高い比を示す地点が一つある。産総研 (2018a) でも言及したように、これには 1.2 T. U. のトリチウムが含まれている (図中の赤丸●)。先に記したように、トリチウムの含まれる試料は、核実験起源或いは宇宙線起源の ^{36}Cl を含むと思われ、マグマ起源 Cl の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比を反映していないと思われる。よって、以降の考察にはこの試料を省く。

九重火山周辺は 3×10^{-15} 以上であり、明らかに $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比は阿蘇カルデラ内と比べて高い。ただし、九重周辺の湧水・深層地下水はすべてトリチウムが検出されており、核実験起源・宇宙線起源 ^{36}Cl の寄与の結果、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比が高くなった可能性がある (図 3.2.1.2-36)。それに加えて、4.2.1 節で検討した Cl の起源成分には、古海水が高い割合で含まれることから、地殻内に長期滞留した塩水が高い $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比を持っていることに起因する可能性もある。

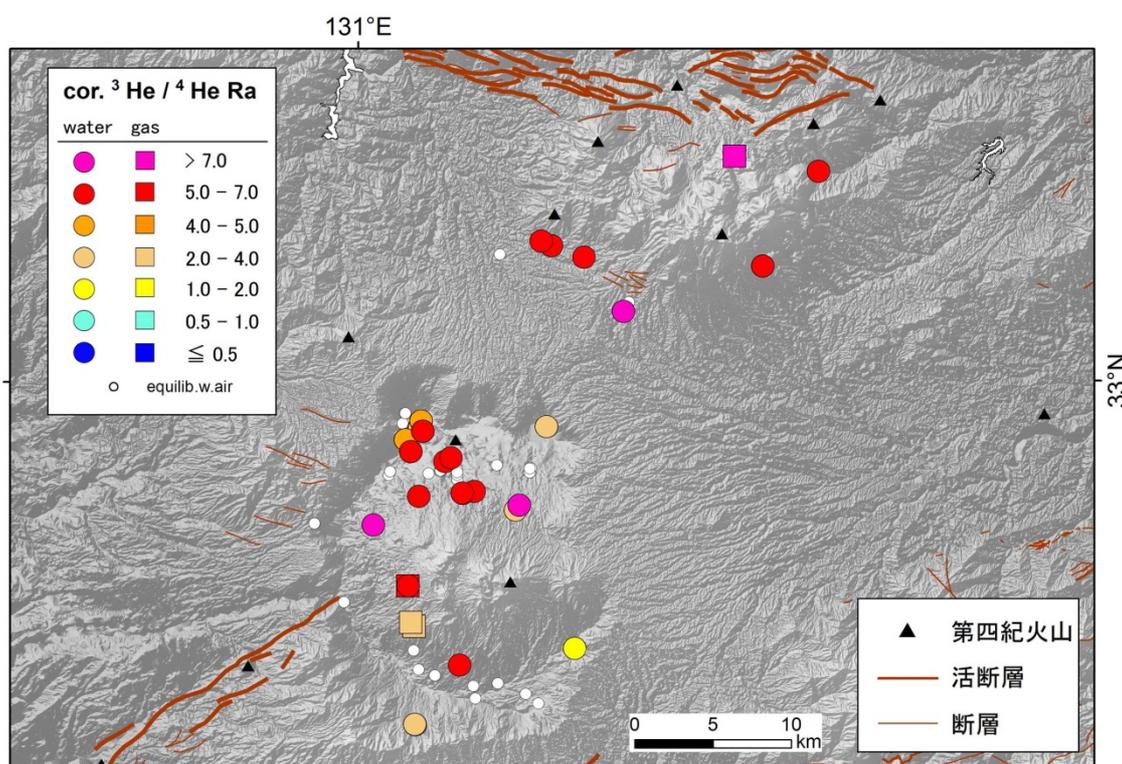


図 3.2.1.2-34 阿蘇および九重火山周辺における湧水・深層地下水の $^3\text{He}/^4\text{He}$

$^3\text{He}/^4\text{He}$ は大気成分の影響を取り除いた補正值を使用している。

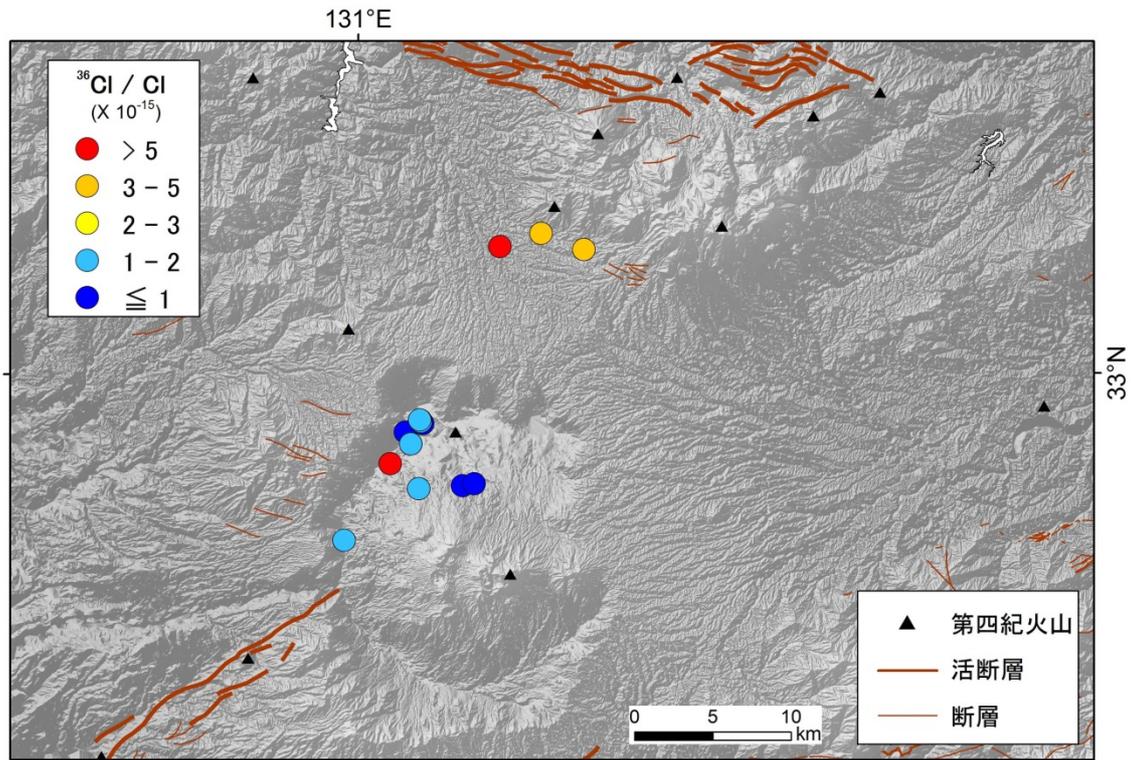


図 3.2.1.2-35 阿蘇および九重火山周辺における湧水・深層地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$

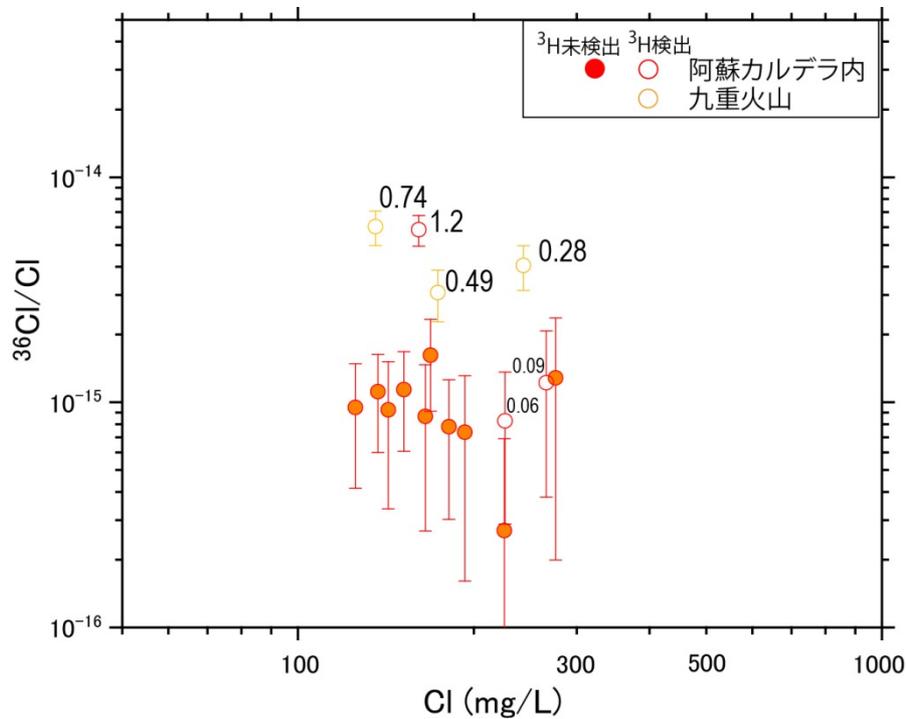


図 3.2.1.2-36 阿蘇および九重火山における湧水・深層地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ と Cl 濃度の関係
 図中の数字はトリチウム濃度(T.U).トリチウムが検出される4地点はいずれも $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ がやや高く、核実験起源あるいは宇宙線起源の ^{36}Cl の混入が示唆され、マグマ起源の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を反映していない可能性がある。

5.2.3) 地殻におけるマグマ滞留中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の変化

5.2.3.1) マグマ滞留中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の経時変化に必要なパラメータ

本節では、湧水・深層地下水中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比が、マグマ種別の判定のための指標となり得るかについて検討する。苦鉄質マグマであるか珪長質マグマであるかは、マグマ滞留中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の経時変化に現れる可能性がある。経時変化を見るためのパラメータの計算は産総研(2018a)において行われた。ここでは、参考のため再録する。

^{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 万年程度で一定の値、放射平衡値に達する：

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln \frac{R_e - R_{mag}}{R_e - R_i} \quad (5.2.1)$$

(5.2.1)式より、

マグマ中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の経時変化は、

$$R_{mag} = R_e - (R_e - R_i)e^{-\lambda t} \quad (5.2.2)$$

となる。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 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 、マグマ起源 Cl の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の初期値を示す。放射平衡値は岩石・流体の化学組成、特に U・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(産総研, 2013)。マントルにおける U・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 U・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、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の放射平衡値は 5×10^{-17} となる(産総研, 2013)。なお、実際のマグマは DMM の部分熔融により U・Th が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経過する時間に応じて $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比は変化している。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。

苦鉄質マグマおよび珪長質マグマの $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比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 3.2.1.2-37 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 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比は高くなることを意味する。

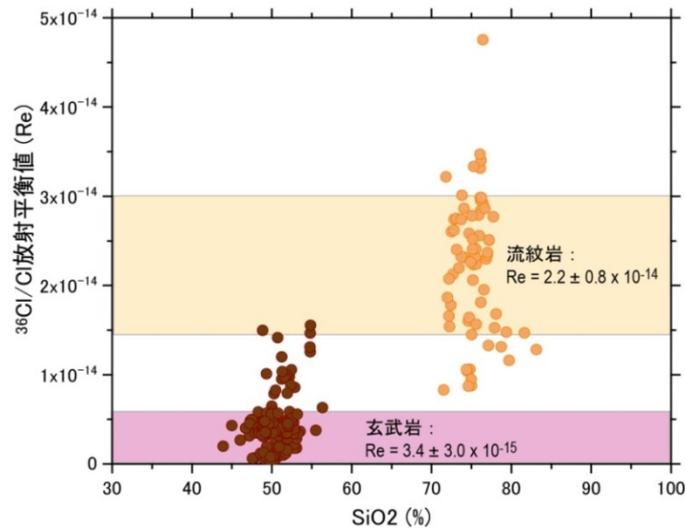


図 3.2.1.2-37 玄武岩及び流紋岩組成のマグマにおける $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 放射平衡値

5.2.3.2) 阿蘇火山におけるマグマの $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の経時変化モデルと深層地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比

産総研 (2018a) では、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、マグマの $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の時間変化が苦鉄質と、珪長質マグマによってどの程度異なるかを計算し、阿蘇カルデラ内の深層地下水と比較した。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、産総研 (2018a) では、現在から 9 万年前に新たにマグマが供給された場合に $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比が取り得る値を示した。苦鉄質マグマ中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比は 6.7×10^{-16} (放射平衡値の誤差を考慮にいとると $1.2 \sim 11.0 \times 10^{-16}$ の範囲をとる) 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。マグマ中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の進化を考えると阿蘇カルデラ内の湧水・深層地下水は、苦鉄質マグマを反映しているように見えた。さらに、まず苦鉄質マグマがマグマ溜り中に蓄積され、その後珪長質に変化した場合の計算を行った。この場合も、阿蘇カルデラ内の湧水・深層地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比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である場合は、苦鉄質マグマの進化と区別は付きにくくなる。

産総研 (2018a) では簡略化のために、約 9 万年前の阿蘇カルデラ噴火後、直ちに苦鉄質マグマがマグマ溜りに供給されたという仮定の下で計算した。しかし、実際には上部マントルにおいて生成された初生マグマはいったん下部地殻内に滞留し、そこから連続的にマグマ溜りに供給されると考えられる。ここでは、より現実的なモデルとして初生マグマが数万年程度地殻下部に滞留し、そこから分化生成した玄武岩質マグマが上昇し、マグマ溜りに連続的に供給される場合について、マグマ溜り中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 変化のモデル計算結果を示す (図 3.2.1.2-38)。産総研 (2018a) では DMM の値 (5.0×10^{-17}) を持つマグマがマグマ溜りに供給される計算であった。しかし、今回のモデルでは 9 万年前の阿蘇カルデラ噴火後にマグマが新規に供給される時点で、 $2.7 \pm 2.0 \times 10^{-16}$ (マグマが下部地殻内を滞留・上昇する期間を 3 万年とした場合) あるいは、 $7.3 \pm 6.1 \times 10^{-16}$ (10 万年とした場合) まで上昇し、これが初期値となる。阿蘇カルデラ内の深層地下水中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比は、現在、マグマ溜りにあるマグマが苦鉄質である場合の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 計算値と誤差の範囲を考えると良く一致している (図 3.2.1.2-38 (a, b))。また、図

3.2.1.2-38 (c, d)ではマグマ溜りへの苦鉄質マグマの連続供給とともに珪長質マグマが生成され始めたときの計算を行った。珪長質マグマの生成が始まるとともに、マグマに U・Th が濃集され、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比上昇の時間変化はより高くなる。連続的にマグマが供給される場合は、珪長質マグマの生成による $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の上昇と新規に供給される $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の低い苦鉄質マグマの影響のため、珪長質マグマ形成の場合の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比上昇の程度は産総研 (2018a) で行った計算よりも低くなる傾向がある。しかし、珪長質マグマの生成がより初期に起こった場合は、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の上昇値は明らかに深層地下水のデータを上回っている。より後期に珪長質マグマの生成が起こった場合は、一部の深層地下水の実測値に近づいている。このモデルでは、珪長質マグマの生成が比較的最近起こっている場合は、ある程度の量の珪長質マグマが存在することを示唆する。

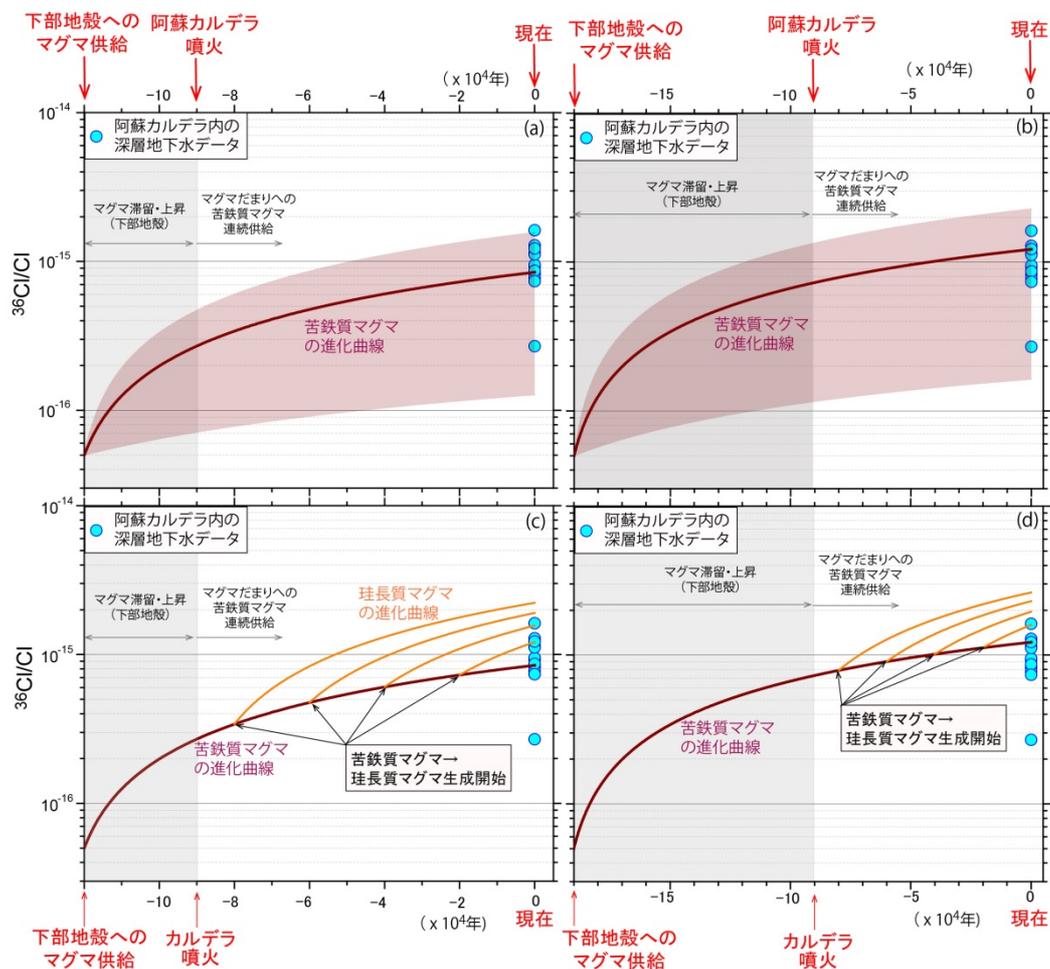


図 3.2.1.2-38 苦鉄質および珪長質マグマ滞留中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の進化曲線

阿蘇火山において、下部地殻において初生マグマが滞留し、そこから約9万年前のカルデラ噴火後に連続的にマグマ溜りに苦鉄質マグマが供給された場合の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の進化図。(a)では下部地殻におけるマグマ滞留の期間を3万年とした場合、(b)下部地殻におけるマグマ滞留の期間を10万年とした場合のモデル計算を新たに行った。(c)、(d)では(a)、(b)のモデルに加え、珪長質マグマが生成された場合のモデル進化図(産総研, 2018a)。珪長質マグマの生成とともに、連続的に $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の低い苦鉄質マグマの供給を考慮に入れた計算を行っている。

以上をまとめると、現時点の分析技術では地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の誤差が大きいこともあり、断定的な結論は導けないものの、1) マグマ起源の Cl は、主に苦鉄質マグマから放出されていること、2) ある程度時間を経過し蓄積された大規模珪長質マグマが存在しないこと、および、3) 珪長質マグマは存在していても限られた小規模な量であることの3点が強く示唆される。

5.2.3.3) 十和田カルデラ周辺深層地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比

本年度は、さらに、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比によるマグマ種別判別手法の適用性を考えるため、十和田カルデラ周辺域の深層地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の特徴を把握した。分析結果を表 3.2.1.2-8 に他の化学組成、トリチウム濃度、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ とともに示した。また、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の平面分布図を図 3.2.1.2-39 に示した。十和田カルデラ周辺深層地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比は $0.76 \sim 6.8 \times 10^{-15}$ と幅広い値を示した。そのうち低い値 ($< 2 \times 10^{-15}$) を示す地点 (E, F, G 地点) は八甲田周辺及び、十和田湖南西約 10 km の地点である。これらについては苦鉄質マグマが生成段階にある場合の特徴と類似している。この結果は、この地域はヘリウム同位体比が非常に高いことと整合的である (図 3.2.1.2-40)。

一方、比較的高い $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比を示す他の地点の解釈については、いくつかの要因があるため注意が必要である。珪長質マグマが十分な時間が経って固化している場合に加え、高い $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を示す C, D, H 地点 (表 3.2.1.2-8) ではトリチウム (^3H) が検出されているため、宇宙線起源の ^{36}Cl を含むことで $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比が高くなっている可能性がある。また、本章 5.2.2 節の Cl の起源の検討結果では、カルデラ周辺部に古海水の混入があると考えられるため、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比が高くなる可能性がある点にも注意すべきである。これらについては、Cl の起源を十分に吟味した上で解釈する必要がある。

表 3.2.1.2-8 十和田火山周辺の深層地下水における $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$, ^3H , $^3\text{He}/^4\text{He}$ および化学組成

	水温 (°C)	pH	Li (mg/L)	Cl (mg/L)	Br (mg/L)	Li/Cl (重量比)	Br/Cl (重量比)	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}^{\dagger}$	^3H (TU)	$^3\text{He}/^4\text{He}$ (cor Ra) §
十和田カルデラ周辺										
A	39.6	8.4	0.01	79.4	0.11	1.12E-04	1.35E-03	$2.54\text{E-}15 \pm 1.03\text{E-}15$	<0.04	
B	28.6	7.5	0.05	316.7	0.44	1.72E-04	1.38E-03	$2.30\text{E-}15 \pm 1.05\text{E-}15$	<0.03	
C	60.4	7.1	0.24	363.5	0.80	6.62E-04	2.20E-03	$3.58\text{E-}15 \pm 1.23\text{E-}15$	0.12 ± 0.02	3.47
D	44.1	6.4	2.25	1033.9	2.13	2.18E-03	2.06E-03	$5.55\text{E-}15 \pm 1.52\text{E-}15$	0.29 ± 0.02	
E	45.4	6.5	1.18	870.0	2.01	1.36E-03	2.32E-03	$7.56\text{E-}16 \pm 7.17\text{E-}16$	0.21 ± 0.02	7.51
F	37.6	6.3	0.26	290.3	0.66	9.06E-04	2.26E-03	$1.96\text{E-}15 \pm 9.94\text{E-}16$	<0.03	7.49
G	39.9	2.6	0.02	356.7	0.40	5.72E-05	1.13E-03	$1.50\text{E-}15 \pm 8.88\text{E-}16$	0.73 ± 0.03	5.67
H	62.3	7.8	0.81	599.7	1.25	1.35E-03	2.09E-03	$6.82\text{E-}15 \pm 1.55\text{E-}15$	0.74 ± 0.03	

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

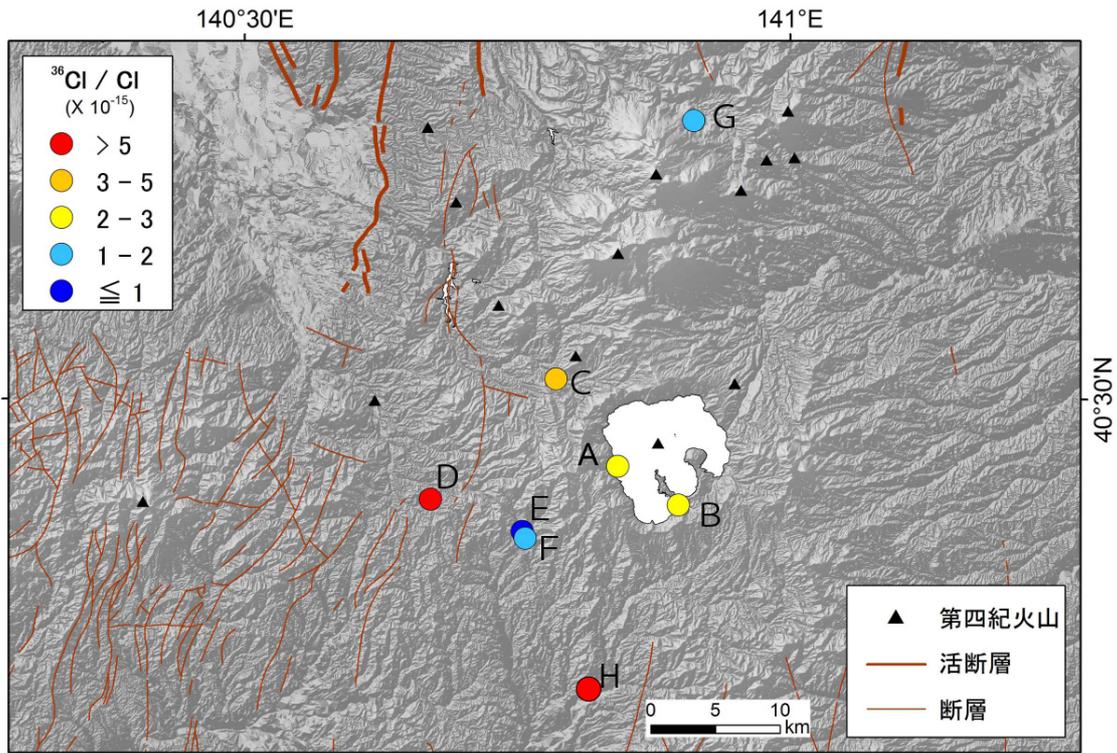


図 3.2.1.2-39 十和田火山周辺における湧水・深層地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の分布

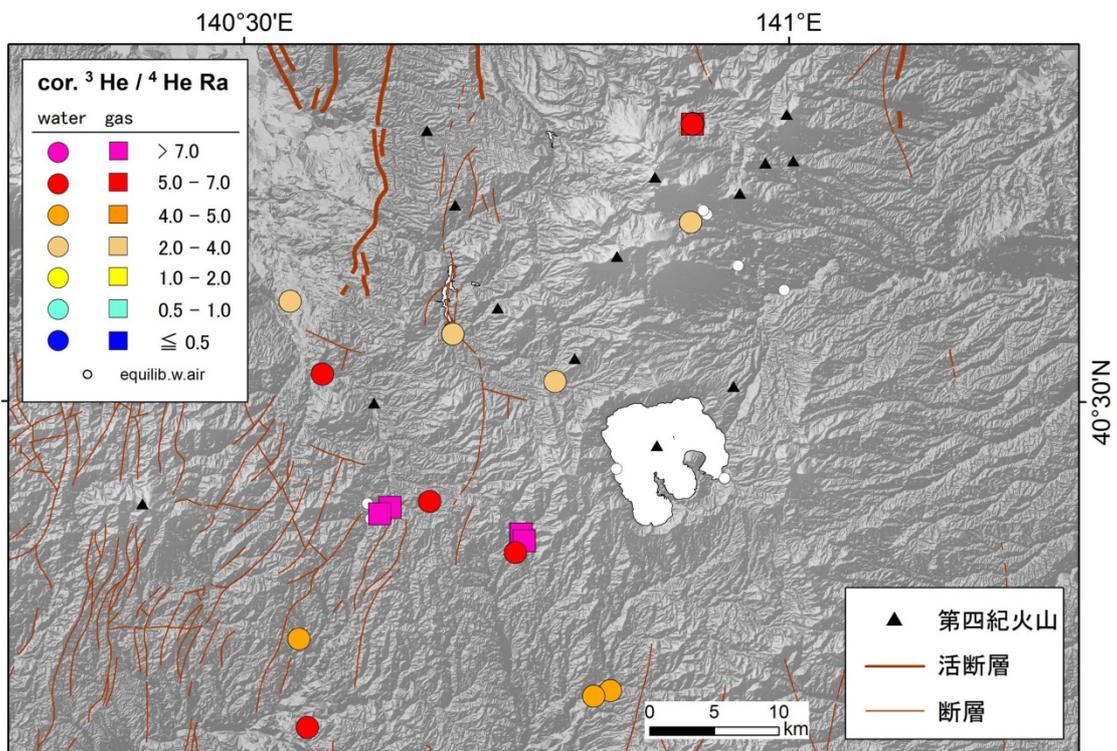


図 3.2.1.2-40 十和田火山周辺における湧水・深層地下水の $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比の分布

$^3\text{He}/^4\text{He}$ は大気成分の影響を取り除いた補正值を使用している。

6) 深部マグマの状態推定手法の検討

6.1) マグマ溜りの状態と脱水プロセスの関係

大規模カルデラ噴火を引き起こす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、産総研(2018a)において検討したモデルについて、さらに詳細な検討を加え、マグマから放出される熱水についての化学的特徴を明らかにした。具体的には、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理論的に検討した。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。苦鉄質マグマが地殻を溶融し、珪長質マグマを生成する場合もあるが、放出される熱水組成は苦鉄質マグマから生成される珪長質マグマの量比によって決まり、その生成プロセスは影響しない。以下、苦鉄質および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った。

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し、各成分種が気相に分配される。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 , CO_2 , Cl 種である。 H_2O と CO_2 の溶解度は篠原・風早(1994)によりまとめられたデータを用いた。産総研(2018a)では、Cl種のマグマと熱水間の分配は、珪長質メルト-熱水流体間ではShinohara et al. (1989)による値を用い、苦鉄質マグマでは100MPa(深度~4km)以下でのみClが分配する(Stelling et al., 2008)とした。しかし、いずれもCl濃度が非常に高い場合のデータであり、現実のマグマ中のCl濃度とかけ離れていたため問題があった。本章においては、Beermann et al. (2015)がとりまとめたClのメルト-熱水流体間の分配データを用いて、熱水組成の再計算を行った。

S種については、マグマおよび熱水環境下で SO_2 , H_2S , SO_4^{2-} , S^{2-} など多様な存在形態をとること、および、熱水上昇過程で硫化物として沈殿する場合があるため、マグマの化学組成に加えて酸化還元状態や上昇過程にも依存するなどの問題により取り扱わない。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、ここでは扱わない。本章では、まず、マグマから放出される熱水流体の化学組成の推定手法を示し、マグマ溜りの単純進化モデルに基づいて、各プロセスで放出される熱水流体の化学的特徴の変化を示す。

6.1.1) 熱水流体の化学的特徴の推定

気泡内の熱水流体組成

マグマから放出される熱水流体の化学組成は、ある温度・圧力条件での揮発物質の溶解度と気液二相間の分配で決まる。ここでは、風早・篠原(1994)にまとめた熱水流体の H_2O - CO_2 系の解析手法に加えて、Beermann et al. (2015)に示されたメルト-熱水流体間のClの分配値を用いて、苦鉄質および珪長質マグマから放出される熱水流体の H_2O - CO_2 -Cl系の組成を計算する。以下、熱水流体は H_2O - CO_2 系のP-V-Tシステムで近似でき、Clは微量のため分圧をもたず分配によって気液二相に分配されると仮定する。

マグマへの i というガス種の分圧 P_i (kb)における溶解度(S_i ; mol/kg)は,

$$S_i = k_i P_i y_i \quad (6.1.1)$$

ここで, k_i , y_i はマグマ種およびガス種により決まる実験的定数であり, 1200°C の苦鉄質マグマでは H_2O および CO_2 それぞれについて, $k_w = 1.7$, $k_c = 0.009$, および, $y_w = 0.69$, $y_c = 1$ である. また, 800°C の珪長質マグマでは $k_w = 2.3$, $k_c = 0.011$, および, $y_w = 0.64$, $y_c = 1$ である.

(篠原・風早, 1994). Cl については, 微量であること, および, H_2O に親和性が高く独立に溶解度として扱うことが困難なことから (理想気体と大きく異なる), メルト-熱水流体間の分配により組成の検討を行う. 実在のマグマでは CO_2 の溶解度が H_2O と比較して非常に小さいため, 苦鉄質マグマ中では少ない CO_2 が高圧下で過飽和となる. たとえば, 苦鉄質マグマに 0.2wt%の CO_2 が含まれていれば, (6.1.1)式より飽和圧力は 5kb であるので, 深さ 20km においてマグマに気泡ができることになる. 気泡ができれば H_2O もメルト中の H_2O 濃度の溶解度のときの圧力に等しい分圧を持って気泡に存在する. つまり, 理想混合を仮定すると, あるマグマの気泡の圧力 (P_b) は, H_2O と CO_2 の分圧の合計になり,

$$P_b = P_m = P_w + P_c = (C_w/k_w)^{1/y_w} + (C_c/k_c) \quad (6.1.2)$$

ここで, C_w と C_c はマグマの H_2O および CO_2 の含有量(mol/kg)である. 気泡の圧力は, マグマの圧力(P_m)に等しいと近似できる.

気泡内の熱水流体の化学組成 (CO_2/H_2O) は, ガス種の溶解度の違いを反映して圧力により大きく変化する. 気泡の CO_2/H_2O (mol 比) は, メルト-熱水流体間の溶解平衡を仮定すると, それぞれの分圧の比(P_c/P_w)で表され,

$$CO_2/H_2O = P_c/P_w = C_c^{degas}/C_w^{degas} = (C_{c0} \cdot S_c)/(C_{w0} \cdot S_w) \quad (6.1.3)$$

である. ここで, C_{w0} および C_{c0} は発泡する前のマグマに含まれる H_2O および CO_2 濃度である. なお, C_c^{degas} は気泡に移動した CO_2 濃度 (mol/kg) で, C_w^{degas} は気泡に移動した H_2O 濃度 (mol/kg) である.

マグマの圧力 P_m は, 気泡の圧力, つまり P_w と P_c の和であるので, (6.1.2), (6.1.3) 式より,

$$P_m = P_w (1 + (C_{w0} \cdot k_w P_w y_w)/(C_{c0} \cdot k_c (P_m - P_w))) \quad (6.1.4)$$

となり, 本式によりある C_{w0} , C_{c0} の初期値セットについて, ある P_m の圧力で気泡の H_2O の分圧を計算できる. P_c は (6.1.2) 式より P_m と P_w の差となる.

以上より, メルト中および熱水流体の気泡に移動した H_2O および CO_2 の濃度やその割合などを各圧力で求めることができる.

次に、メルト-熱水流体間の Cl の分配について示す。Cl の分配値 ($D_{Cl}^{fluid/melt}$) は、産総研 (2018a) の報告に用いたデータセットに問題があったため、Beermann et al. (2015) にコンパイルされたデータから、現実の苦鉄質マグマおよび珪長質マグマに近いデータを選別した。分配値 ($D_{Cl}^{fluid/melt}$) は、熱水流体中の Cl 濃度(wt%)とメルト中の Cl 濃度(wt%)の比である。注意されたいのは、この両者は同じ wt%であるが、前者が熱水における濃度で後者はメルトにおける濃度である。分配値は苦鉄質マグマおよび珪長質マグマのそれぞれについて、

$$D_{Cl}^{fluid/melt} (\text{mafic}) = 1 \quad (6.1.5)$$

$$D_{Cl}^{fluid/melt} (\text{felsic}) = 40 \quad (6.1.6)$$

とし、圧力依存性はないものとした。

Cl の分配は、メルトの Na, K 濃度や Cl 含有量の依存性があり非常に複雑であることに加え、実際のマグマに含まれる低 Cl 濃度域の実験結果が不足している。現時点では、このデータセットが最も妥当なものと考えられる。

Wt%で定義された分配値を mol/kg に直すと、気泡内の熱水流体の Cl 濃度(C_{Cl}^{fluid} (mol/kg)) は、

$$C_{Cl}^{fluid} = D_{Cl}^{fluid/melt} \times C_{Cl}^{melt} \quad (6.1.7)$$

ここで、メルトの Cl 濃度 (C_{Cl}^{melt} ; mol/kg) は、

$$C_{Cl}^{melt} = C_{Cl0} - 1000 C_{Cl}^{fluid} C_{w}^{degas}/M_w \quad (6.1.8)$$

で表される。ここで、 C_{Cl0} は、発泡前のメルトに含まれる Cl のメルト中の濃度(mol/kg)で、 M_w は H_2O の分子量である。 C_{w}^{degas} は(6.1.3)式における $C_{w0} \cdot S_w$ である。

以上より、ある初期値のガス成分濃度を持つマグマからある圧力で気泡 (熱水流体) として放出される流体組成(H_2O , CO_2 , Cl)を求めることができる。以下にまとめると、1kg のメルトから気泡として脱ガスし放出されるガス成分のメルト中の濃度(mol/kg)は、それぞれ、

$$H_2O: C_w^{degas} = C_{w0} - S_w \text{ (at } P_w) \quad (6.1.9)$$

$$CO_2: C_c^{degas} = C_{c0} - S_c \text{ (at } P_c) \quad (6.1.10)$$

$$Cl: C_{Cl}^{degas} = 1000 C_{Cl}^{fluid} C_w^{degas}/M_w \quad (6.1.11)$$

である。

マグマ固化時に放出される熱水流体組成

マグマが固化するときは、存在していた気泡を分離した後に、マグマに残存していた H_2O 、 CO_2 、 Cl の全量が熱水流体として放出されると仮定する。 H_2O 、 CO_2 については、気泡が存在していたときのそれぞれの分圧に対応した溶解度分 (S_w および S_c) がメルトに残っている。また、 Cl についてはメルトに分配された Cl が残っている。すなわち、固化時に放出されるガス成分のメルト中の濃度(mol/kg)は、それぞれ、

$$\text{H}_2\text{O}: C_{w^{\text{solid}}} \text{ (mol/kg)} = S_w \text{ (at } P_w) \quad (6.1.12)$$

$$\text{CO}_2: C_{c^{\text{solid}}} \text{ (mol/kg)} = S_c \text{ (at } P_c) \quad (6.1.13)$$

$$\text{Cl}: C_{\text{Cl}^{\text{solid}}} \text{ (mol/kg)} = C_{\text{Cl}^0} - C_{\text{Cl}^{\text{degas}}} \quad (6.1.14)$$

である。以上に示した式(6.1.9)~(6.1.14)により、マグマの発泡あるいは固化に伴い放出される熱水流体成分の組成を求めることができる。

6.1.2) マグマ溜りの進化モデルによる熱水放出

マグマ溜りから放出される熱水は、溶解度や分配により大きく異なる組成を持つことが期待される。マグマ溜りの進化に伴い各段階で放出される熱水流体の組成特徴を求めるため、以下に示す単純化したマグマ溜りの進化のモデルを用いた(図 3.2.1.2-41)。図 3.2.1.2-41 に示した進化は I)初期状態から II) 苦鉄質マグマ活動、III)カルデラ噴火準備へと進行し、最終的に、IV) カルデラ噴火か V) 花コウ岩体の形成のどちらかに至る。このモデルは最も単純化されたものであるが、それでも多少複雑である。以下に、苦鉄質マグマの供給から珪長質マグマの噴火・固化に至る変化について記載するとともに、マグマから気泡として脱ガスし生じる熱水流体 (FD-1~3) , およびマグマの固化時に放出される熱水流体(FS-1~3) について定義する。

- (I) 最初期に珪長質マグマを生成する元になる深部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。圧力は 5kb(~20km)とする。その気泡はマグマから熱水流体(FD-1)として分離されマグマとは独立に上昇する。
- (II) もし、深部にマグマがとどまれば気泡を失った苦鉄質マグマが固化し、熱水流体(FS-1)を放出する。あるいは、2kb(~8km)まで上昇した苦鉄質マグマが発泡・脱ガスし、熱水流体(FD-2)を放出する。この苦鉄質マグマが上昇後(2kb)、固化した場合は固化に伴い熱水流体(FS-2)が放出される
- (III) 苦鉄質マグマが結晶分化作用(あるいは、地殻の溶融)により、その重量の約 25%に相当する珪長質マグマを圧力 1~2kb (4~8km) にて生成する。珪長質マグマは、苦鉄質マグマ(2kb; 8km)からは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。珪長質マグマを生成した場合は、苦鉄質マグマから熱水流体(FS-2)が珪長質マグマに供給される。珪長質マグマは過飽和になり、気泡を形成し、熱水流体(FD-3)を放出する。
- (IV) 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。
- (V) あるいは、珪長質マグマの固化により花コウ岩が形成され、熱水流体(FS-3)が放出される。

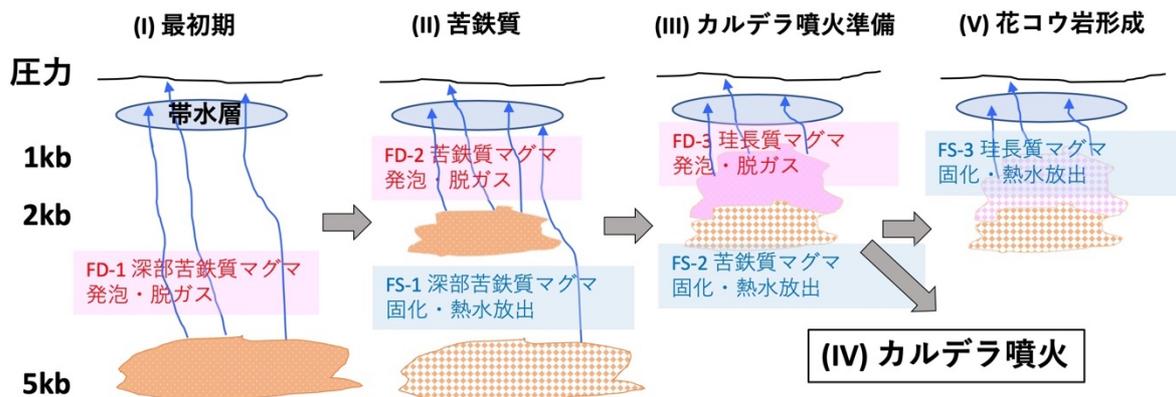


図 3.2.1.2-41 マグマ溜まりの進化モデル（詳細は文中に記載）

6.1.3) マグマ溜まりの進化に伴い放出される熱水流体の組成変化

本節では、本章 6.1.1 節でまとめたマグマの脱ガスにより放出される熱水流体の組成(H_2O , CO_2 , Cl)の結果を用いて、本章 6.1.2 節の単純なマグマ溜り進化モデルでどのような組成を持った熱水流体が放出されるのかを示す。

まず、初期値として、マントルから供給される苦鉄質マグマの熱水流体成分の組成を以下のように設定した。

$$C_{w0}(\text{wt}\%) = 1.0, 2.0, 3.0 \text{ wt}\%$$

$$C_{c0}(\text{wt}\%) = 0.2 \text{ wt}\%$$

$$C_{Cl0}(\text{wt}\%) = 0.05, 0.10, 0.20 \text{ wt}\%$$

この数値は、 CO_2 を除いて苦鉄質マグマの斑晶に含まれるメルト包有物について多くのデータが公開されている分析結果の範囲にある。 CO_2 (C_{c0}) はメルト包有物では過飽和になっている場合があり、過小評価されやすいので、ここでは少し大きめの値を設定している。本来は、各火山における初期値の推定をまず行った上で用いるべきものである。この条件で、上述した(I)最初期～(V)花コウ岩形成までのそれぞれのマグマプロセス(図 3.2.1.2-41)について、本章 6.1.1 節に示した手法を用い熱水流体の組成計算を行った。その結果を図 3.2.1.2-42 の(A)～(F)に図示した。

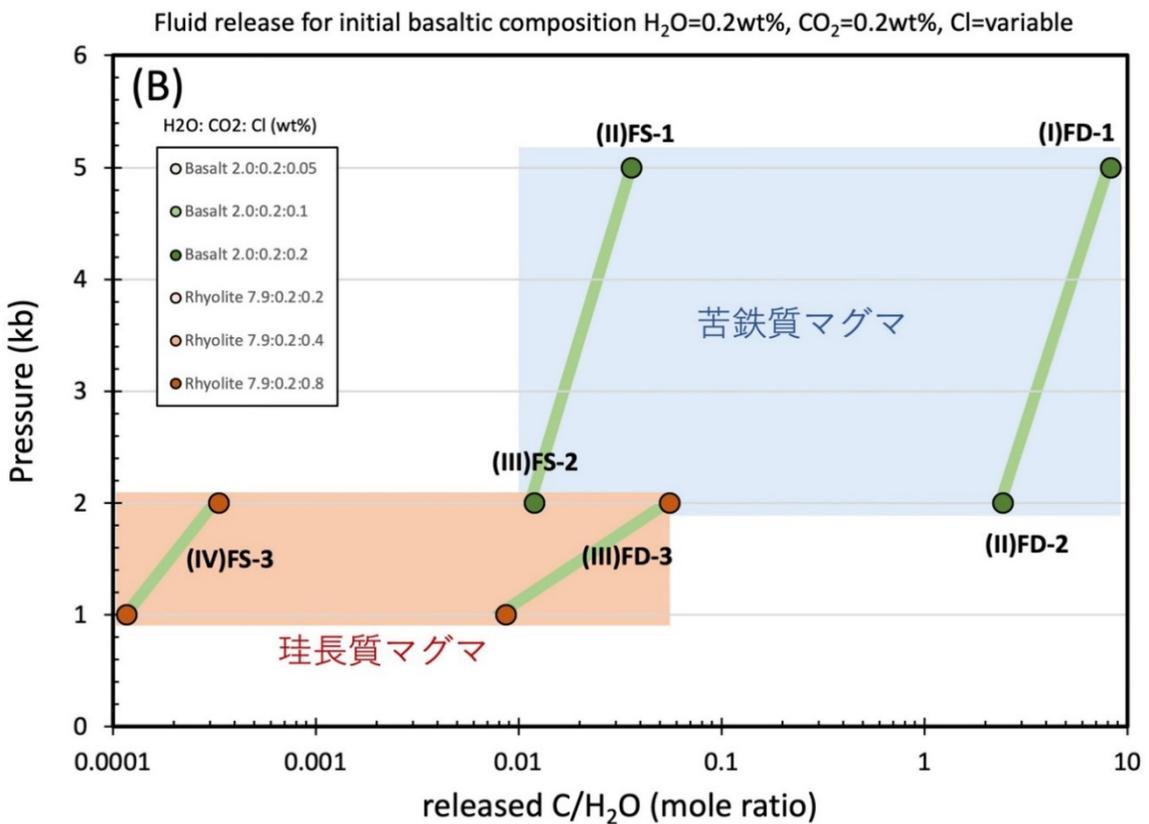
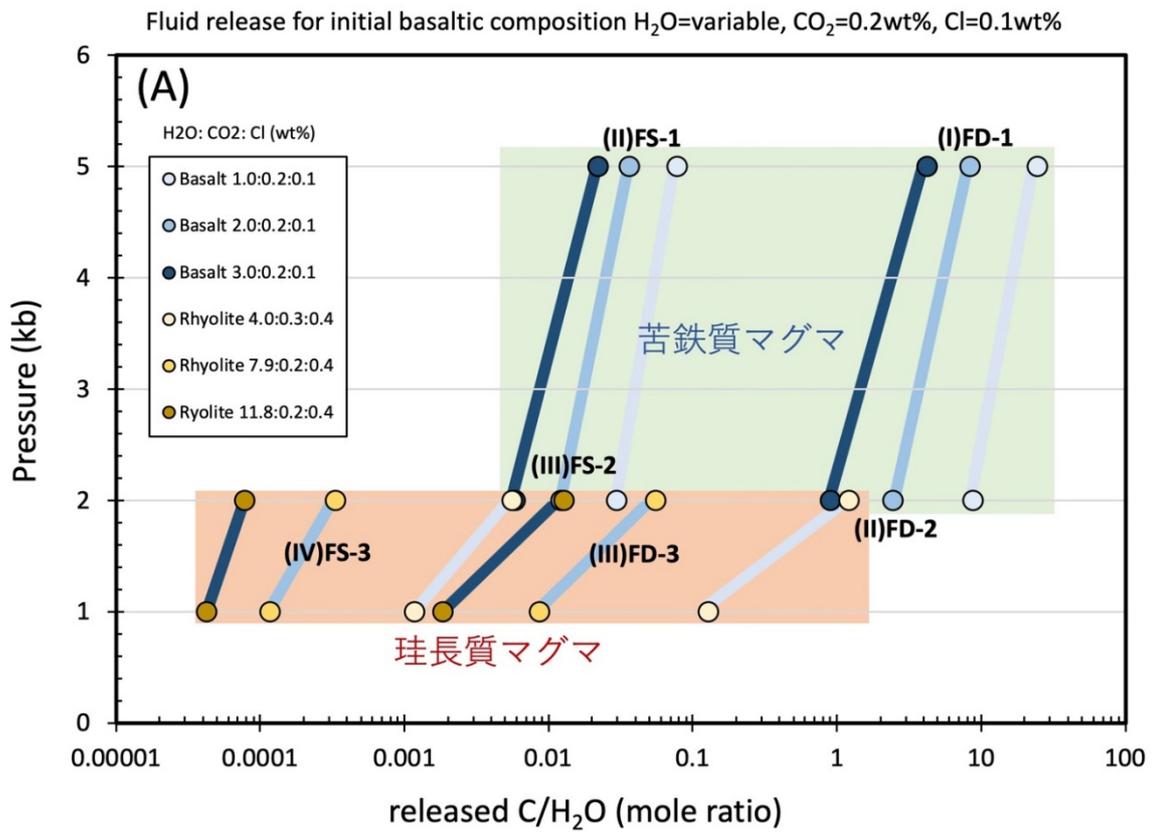


図 3.2.1.2-42 マグマ溜りの進化モデルの各プロセスで放出される熱水流体の化学組成の変化
 (A) C/H₂O 比：苦鉄質マグマの H₂O 初期濃度を变化. (B) C/H₂O 比：苦鉄質マグマの Cl 初期濃度を变化.

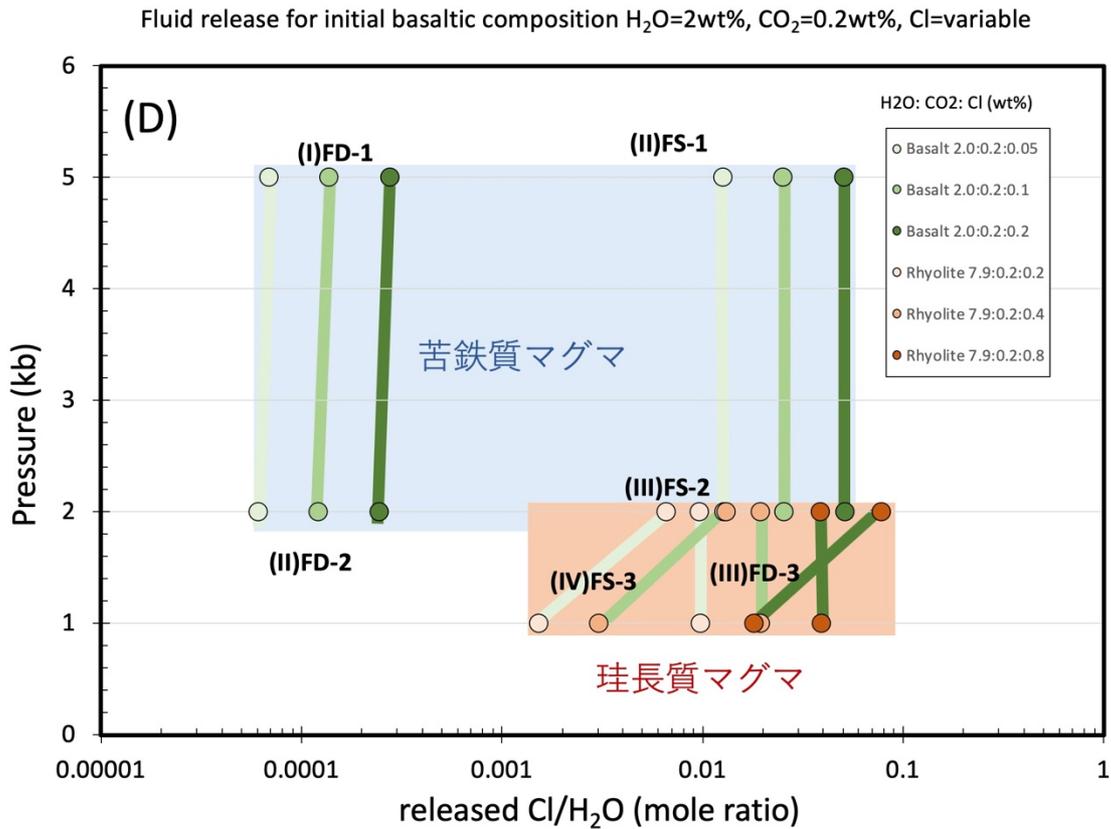
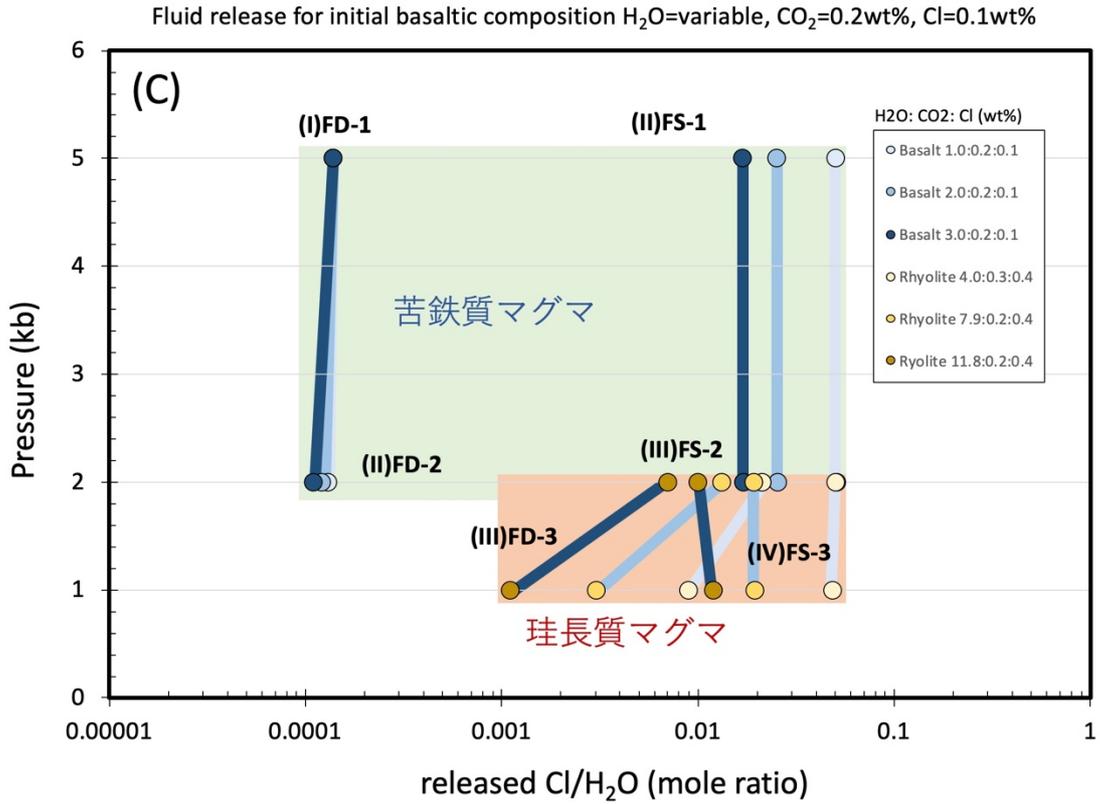


図 3.2.1.2-42 (続き) マグマ溜りの進化モデルの各プロセスで放出される熱水流体の化学組成の変化

(C) Cl/H₂O 比 : 苦鉄質マグマの H₂O 初期濃度を变化. (D) Cl/H₂O 比 : 苦鉄質マグマの Cl 初期濃度を变化.

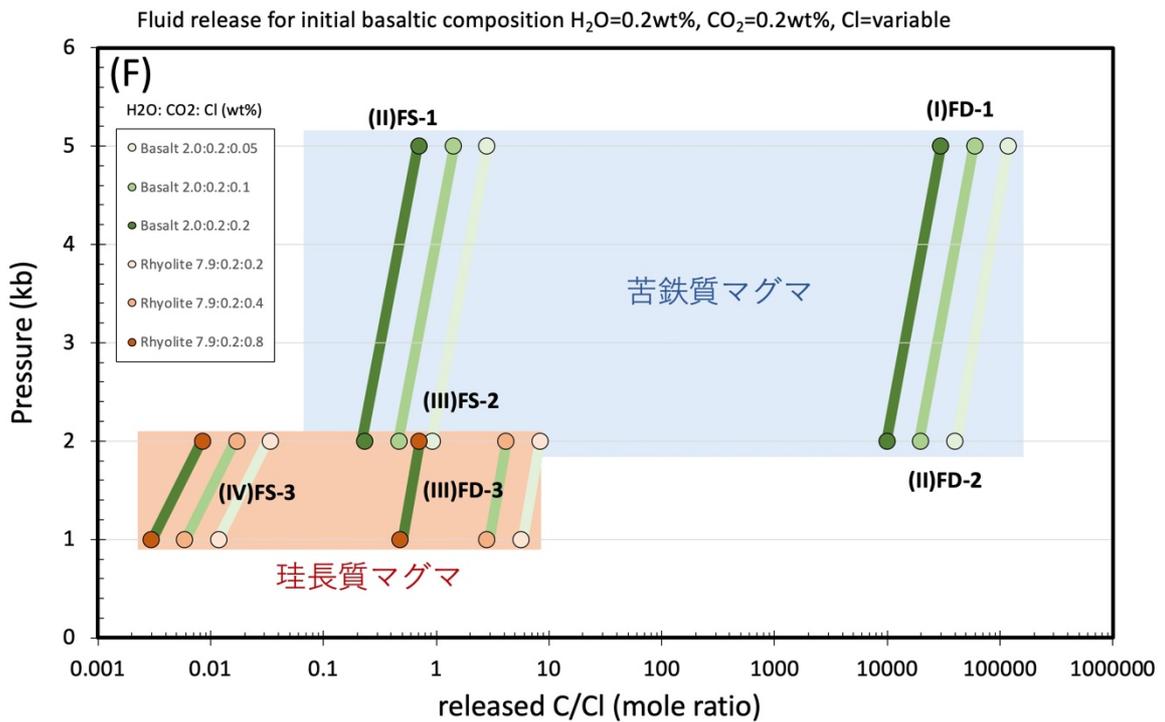
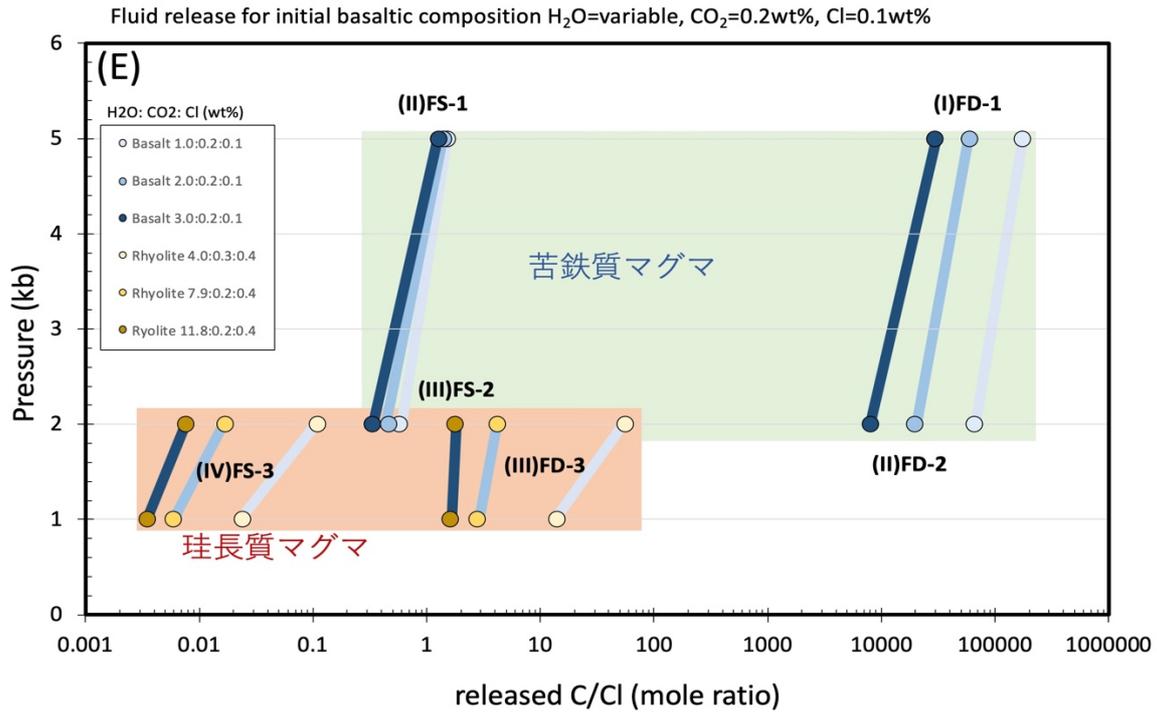


図 3.2.1.2-42 (続き) マグマ溜りの進化モデルの各プロセスで放出される熱水流体の化学組成の変化

(E)C/Cl 比：苦鉄質マグマの H₂O 初期濃度を変化。(F)C/Cl 比：苦鉄質マグマの Cl 初期濃度を変化。

図 3.2.1.2-42(A)および(B) (以下, 図 A および図 B) は, それぞれ各プロセスにおいてマグマから放出される熱水流体の $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比 (モル比; 以下 $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ 比) を苦鉄質マグマの初期濃度値 $C_{c0}=0.2\text{wt}\%$, $C_{Cl0}=0.1\text{wt}\%$ に固定し, C_{w0} を 1~3wt% に変化させた場合 (図 A) と $C_{w0}=2\text{wt}\%$, $C_{c0}=0.2\text{wt}\%$ で C_{Cl0} を 0.05~0.2wt% に変化させた場合 (図 B) である. 珪長質マグマの固化時に放出される熱水流体(FS-3)は $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ 比が最も低くなり, 苦鉄質マグマが発泡し放出する熱水流体の $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ 比が最も高い値を持つ. H_2O と CO_2 は, その溶解度に大きな違いがあり, 高压下でも溶解度の低い CO_2 がマグマ発泡時に脱ガスしやすいため, $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ 比に四~五桁の幅を持つ大きなバリエーションができることがわかる. 図 A では, 苦鉄質マグマの H_2O の初期濃度の違いにより, 苦鉄質マグマから放出される熱水流体の $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ 比は一桁程度変化し, 珪長質マグマ由来の熱水流体は二桁ほど変化する. H_2O 濃度初期値が小さいほど放出される熱水流体の $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ 比が高くなる. 図 A には, 珪長質マグマが 1~2kb (4~8km) に存在した場合について示しているが, 深いほど $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ 比が高くなる. 図 B は, Cl の初期濃度値を変化させたものであるが, 本モデルでは H_2O および CO_2 の溶解・脱ガスプロセスに影響しないと仮定しているので, Cl の初期濃度の違いによらず $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ 比が決まる. 図 B から, $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ 比では苦鉄質マグマの固化時に放出される熱水流体 FS-1 および-2 と, 珪長質マグマが発泡し脱ガスする FD-3 は区別できないことがよくわかる.

図 3.2.1.2-42 (C)および(D) (以下, 図 C および図 D) は, それぞれ各プロセスにおいてマグマから放出される熱水流体の $\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ 比を苦鉄質マグマの初期濃度値 $C_{c0}=0.2\text{wt}\%$, $C_{Cl0}=0.1\text{wt}\%$ に固定し, C_{w0} を 1~3wt% に変化させた場合 (図 C) と $C_{w0}=2\text{wt}\%$, $C_{c0}=0.2\text{wt}\%$ で C_{Cl0} を 0.05~0.2wt% に変化させた場合 (図 D) である. $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ 比の場合と異なり, 苦鉄質マグマの初期発泡時に放出される熱水流体(FD-1,FD-2)の $\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ 比が最も低くなり, それ以外のプロセスでは, $\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ は比較的狭い範囲(0.001~0.02)に決まる. $\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ 比の変化幅は, すべてのプロセスで約三桁の幅に収まる. Cl 濃度の初期値を変化させた図 D でも, 図 C と同様の特徴が見られる. これは, Cl と H_2O のマグマへの溶解特性が似ていることによる.

図 3.2.1.2-42(E)および(F) (以下, 図 E および図 F) は, それぞれ各プロセスにおいてマグマから放出される熱水流体の CO_2/Cl 比 (以下, C/Cl 比) を苦鉄質マグマの初期濃度値 $C_{c0}=0.2\text{wt}\%$, $C_{Cl0}=0.1\text{wt}\%$ に固定し, C_{w0} を 1~3wt% に変化させた場合 (図 E) と $C_{w0}=2\text{wt}\%$, $C_{c0}=0.2\text{wt}\%$ で C_{Cl0} を 0.05~0.2wt% に変化させた場合 (図 F) である. $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ 比 (図 A, B) や $\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ 比 (図 C, D) の場合と異なり, C/Cl 比の変化幅は, 最も大きくなり, すべてのプロセスで七桁以上の幅になる. 苦鉄質マグマの初期発泡時に放出される熱水流体(FD-1,FD-2)の C/Cl 比が最も高くなり, C/Cl 比は $10^4\sim 10^5$ であり, 珪長質マグマの固化時の熱水流体 (FS-3) の C/Cl 比は 0.01~1 程度になる. それ以外のプロセスで放出される熱水流体 (FS-1,2 および FD-3) では, C/Cl 比は比較的狭い範囲(1~70)に決まりそれぞれの区別が困難である. C/Cl 比の大きな変化幅は, 溶解特性が最も異なる Cl と CO_2 の 2 成分の比を取ったことによる.

上述した, マグマから放出される熱水流体の化学的特徴をうまく生かせば, 地下のマグマ溜りの状態を知るためのよい指標になると考えられる. マグマ起源熱水流体は上昇し, 地下水に供給されたときに希釈されるため, マグマ起源の H_2O の混入情報を得るのが難しい場合が多く

なると予想される。したがって、図 E および F に示した C/Cl 比が、H₂O 情報を含まないこと、および、変化の幅が非常に大きいことから、地下水の分析により地下深部のマグマの情報を得るのに最も適していると考えられる。次章では、採取した火山近傍の地下水に含まれるマグマ起源の C/Cl 比を推定し、本手法を適用して地下マグマの種別や状態の解明を試みる。

6.2) 阿蘇火山および他火山への適用（九重火山，十和田カルデラ）

本章 6.1 節にて示したように、C/Cl 比はマグマ溜りの状態を推定するために有効な指標である。平成 29 年度までの研究では、水試料に含まれる C_{ds}（深部起源炭素）およびマグマ起源 Cl の濃度（以下 Cl_m 濃度）から C/Cl 比を推定していた。しかし、CO₂ は溶存して水中に存在するだけでなく、遊離ガスとして存在している場合がある。遊離ガスとしての供給量が多い場合には、遊離ガスおよび水の流量をそれぞれ測定し、両相に含まれる CO₂ 量を考慮する必要がある。平成 30 年度は、ガスの量が多い地点で、ガスおよび水の流量の測定を実施し、両相に由来する C 量の見積もりを行い（詳細な計算方法は、本章 4.1 節に記載）、C/Cl 比を算出した。以下に、阿蘇カルデラ地域、九重火山地域、および、十和田カルデラ地域における地下水の C/Cl 比分布とマグマの存在状態に関する情報をまとめた結果を示す。

6.2.1) 阿蘇火山

阿蘇カルデラ内における地下水の C/Cl 比

本地域は、地下水の Cl 濃度が全体的に低いことが特徴である。そのため、塩素の起源推定を行った試料 (Cl>100 mg/L) だけでなく、低濃度試料についても C/Cl 比を適切に評価する必要がある。そこで、C/Cl 比の誤差が大きくなる C_{ds} および Cl 濃度が共に 10 mg/L 以下の試料のみを計算から除外して解析を実施した。ハロゲン元素濃度を用いて起源分離ができた試料については Cl_m 濃度を用いて C_{ds}/Cl_m 比（以下、C/Cl 比）を算出した（本章 4.2 節参照）。また、阿蘇カルデラでは、地下水中の Cl はマグマ起源が卓越することから、低濃度試料 (Cl<100 mg/L) および四成分解析において混合曲線から外れた試料については、全塩素濃度から阿蘇地域の雨水の塩素濃度 (Cl = 0.5 mg/L, 上野・宮本, 2016) を差し引いた Cl 濃度をマグマ起源 Cl と仮定し、Cl_m 濃度と同等に扱った。

阿蘇カルデラ内におけるマグマ起源の Cl 濃度、C 濃度、C/Cl 比の分布を図 3.2.1.2-43 に示した。C/Cl 比は 0.5-167 の範囲をとり、比較的塩素濃度が高い北西部地域においては 10 以下の値であった。南部地域は相対的に C 濃度が高く、C/Cl 比が 10 以上の地点も多く見られた。全塩素濃度から雨水の塩素濃度を引いて Cl_m 濃度とした場合は、ハロゲン元素濃度を用いて Cl_m 濃度を算出した場合と比較して、C/Cl 比を過小評価してしまう可能性があるが、本地域では塩素の起源としてマグマ水の割合が高いため、大部分の試料については大きな影響がないと推測される。これに該当する 23 試料について、全塩素に占めるマグマ起源塩素の割合が 60% と仮定すると (60% は、ハロゲン元素濃度を用いて推定されたマグマ起源塩素の割合の下限域、本章 4.2 節参照)、図 3.2.1.2-43 (c) で色区分が変化するのは 4 試料 (試料番号 20・26 : ●→●, 試料番号 36・38 : ●→●) のみであった。その他の試料については色区分が変化せず、地域分布に大きな変化は生じない (色区分の詳細については、次節を参照)。また、図 3.2.1.2-43 (c)

において小さい丸で示した試料は、サンプリング時に遊離ガスが出ていることを確認している
 が、水およびガスの流量観測ができていない試料で、C/Cl 比が過小評価されている可能性がある。
 ガス組成の分析を行っていないが、湧出時にガスとして CO₂ が出ている場合は影響が大き
 いので注意が必要である。

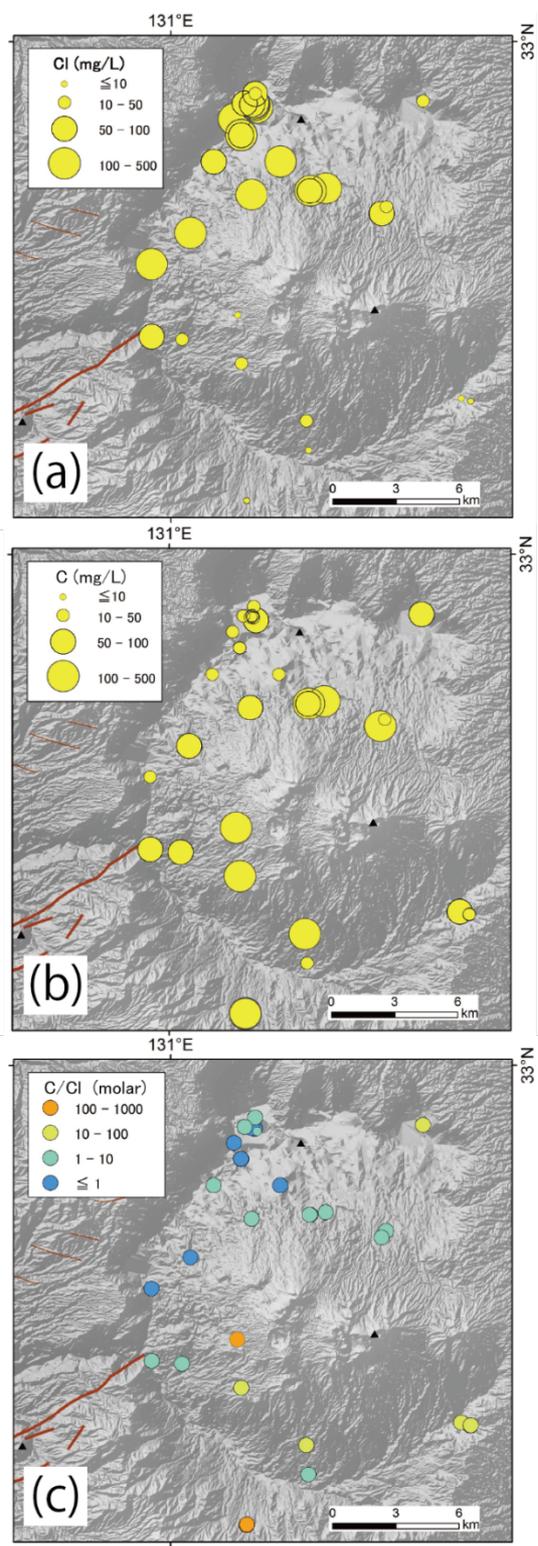


図 3.2.1.2-43 阿蘇カルデラ内で採取した水試料におけるマグマ起源の(a) Cl 濃度, (b) C 濃度,

(c) C/Cl モル比

(c)小さい丸は、遊離ガスが出ている地点で C/Cl 比を過小評価している可能性が高い地点。

阿蘇火山のマグマ状態の推定

本章 5.2 節において、地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比を用いた手法により、1) 苦鉄質マグマのみが存在している可能性は低く、珪長質マグマから放出された熱水も地下水に供給されている可能性があること、また、2) 現在の珪長質マグマは、カルデラ噴火を引き起こすような大規模なものではなく、小規模なものである可能性が高いと思われることを示した。この結果を踏まえた上で、本節では、前節において示した地下水の C/Cl 比を用いマグマの状態について考察する。

本章 6.1 節に示したように、マグマの状態により放出される熱水流体の化学組成、特に C/Cl 比が大きく変化する。図 3.2.1.2-44 に各マグマプロセスにおいて放出される熱水流体の C/Cl 比を示す。本図には、前節において示した阿蘇カルデラの内の地下水の C/Cl 比の範囲をカラーバーで示し、その色は図 3.2.1.2-43(c)と同じである。

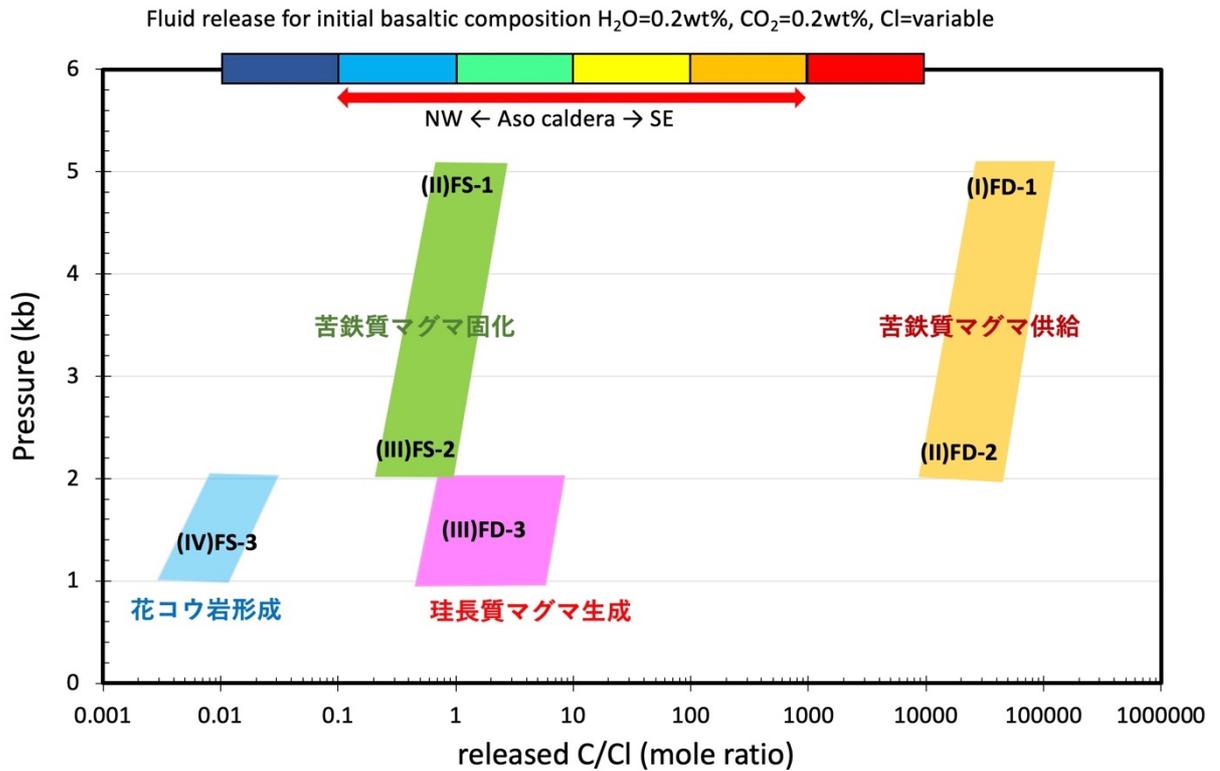


図 3.2.1.2-44 各マグマプロセスにおいて放出される熱水流体の C/Cl 比(図 3.2.1.2-42(F)を簡略化) 阿蘇カルデラ内の地下水データの範囲を図の上部に示した。カラーバーは図 3.2.1.2-43(c)で用いたものと同じ。

阿蘇カルデラ内では、地下水に含まれるマグマ起源成分の C/Cl 比が 3 桁以上の幅であった。低い値は、阿蘇カルデラ内の北西部に見られ、C/Cl 比が 1 以下であり図 3.2.1.2-43(c)では、●で示されている。この値は図 3.2.1.2-44 より珪長質マグマ活動による熱水供給を示唆する。カルデラ内部の周囲にみつかると C/Cl 比が 1~10 の●で示される地点では、苦鉄質マグマの固化に伴う熱水放出か、珪長質マグマの生成か区別できない。しかしながら、珪長質マグマが生成し

ていたとしても、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比を用いた手法（本章 5.2 節）では、珪長質マグマは小規模である可能性が高いと考えられる。カルデラ内の南部にみつかるとある地点では、 C/Cl 比が高くなっており 10 以上の値を持つ。このエリアでは、深部において、苦鉄質マグマの供給に伴い放出された熱水流体が上昇していると考えられる。以上の知見を図 3.2.1.2-45 にまとめた。阿蘇カルデラ内で C/Cl 比に明瞭な地域性が存在し、カルデラ内でのマグマの存在形態や活動の違いを反映していると考えられる。これは、本章 4.1 節でカルデラ内の地下水の化学組成について統計的手法で分類した結果とも整合的である。

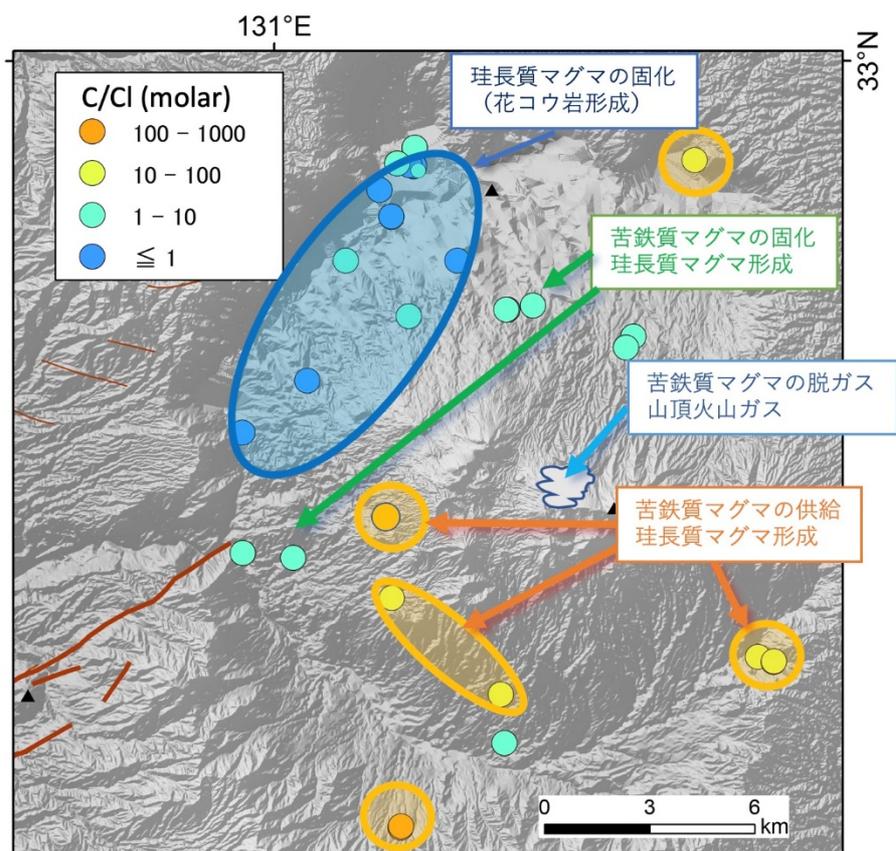


図 3.2.1.2-45 地下水に含まれるマグマ起源 C/Cl 比に基づく阿蘇カルデラ内のマグマの状態の推定結果（まとめ）

6.2.2) 他の火山（九重および十和田火山）

九重火山地域

九重火山地域：九重火山地域においても阿蘇カルデラ地域と同様に C/Cl 比の評価を行った（図 3.2.1.2-46）。ハロゲン元素を用いて塩素の起源推定ができた試料については Cl_m 濃度を用いて、低濃度試料 ($\text{Cl} < 100 \text{ mg/L}$) および四成分混合解析において混合曲線から外れた試料については、雨水の塩素濃度 ($\text{Cl} = 0.2 \text{ mg/L}$, 後藤ほか, 2002) を差し引いて Cl_m 濃度とした。 C/Cl 比は 0.01-4832 の範囲をとり、6桁の幅があった。 C/Cl 比は特に北東部で高い傾向があり、

10以上の値をもつ。このエリアでは、地下から苦鉄質マグマの供給に伴う熱水流体が上昇していると考えられる。一方、南部地域および東部地域では、C/Cl比10以下の値であった。●が卓越する地域では、苦鉄質マグマの固化に伴う熱水放出、または、珪長質マグマの生成が起こっていると推測される。なお、全塩素濃度を用いてC/Cl比を算出した16試料について、全塩素に占めるマグマ起源塩素の割合が50%であったと仮定すると、図3.2.1.2-46(c)において色区分が変わるのは5試料(試料番号56・65:●→●, 試料番号57:●→●, 試料番号59・61:●→●)であった。本地域においては、遊離ガスが確認されているが、流量観測ができていない地点が多く、C/Cl比を過小評価している可能性が高いため、今後再度の調査を行う必要がある。

九重火山地域は、火山活動年代の若い東部の地下水にC/Cl比が高いマグマ起源熱水流体が混入している。苦鉄質マグマの供給が現在も東部を中心に生じている可能性があると考えられる。西部地域では、C/Cl比だけでは珪長質マグマの生成か、苦鉄質マグマの固化過程であるかの区別ができない。九重火山西部で $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比が高い値を示しており(5.2.2節)、珪長質マグマの存在が示唆されるが、詳細を検討するためには、さらに多くのデータが必要である。

十和田火山地域

本地域は比較的塩素濃度が高いため、平成30年度に採取した試料のうち、Cl濃度が200 mg/L以上のものを解析対象とした。ハロゲン元素比を用いた塩素の起源推定の際に、混合曲線から外れた試料については、全塩素濃度を用いて、その他については Cl_m 濃度を用いて、C/Cl比の計算を行った(図3.2.1.2-47)。なお、全塩素濃度を用いてC/Cl比を算出した試料で、仮に全塩素に占めるマグマ起源塩素の割合が50%であったとしても、図3.2.1.2-47(c)に示したC/Cl比の色は変化しない。得られたC/Cl比は0.02-99.9の範囲にある。十和田カルデラの南西部の1地点(●)だけが低いC/Cl比を持つ。本章5.2.3.3節において検討したように $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比についても、その地点だけが低い値であり、苦鉄質マグマが供給されている可能性を示唆する。その他の場所では、全て10以下となった。ほとんどの地点でC/Cl比が1以下であり、それらの地域では、地下で花こう岩が形成されていることを示唆する。今後、さらにデータを増やすとともに、低塩素濃度の試料の解析を進め、詳細な検討を行う必要がある。

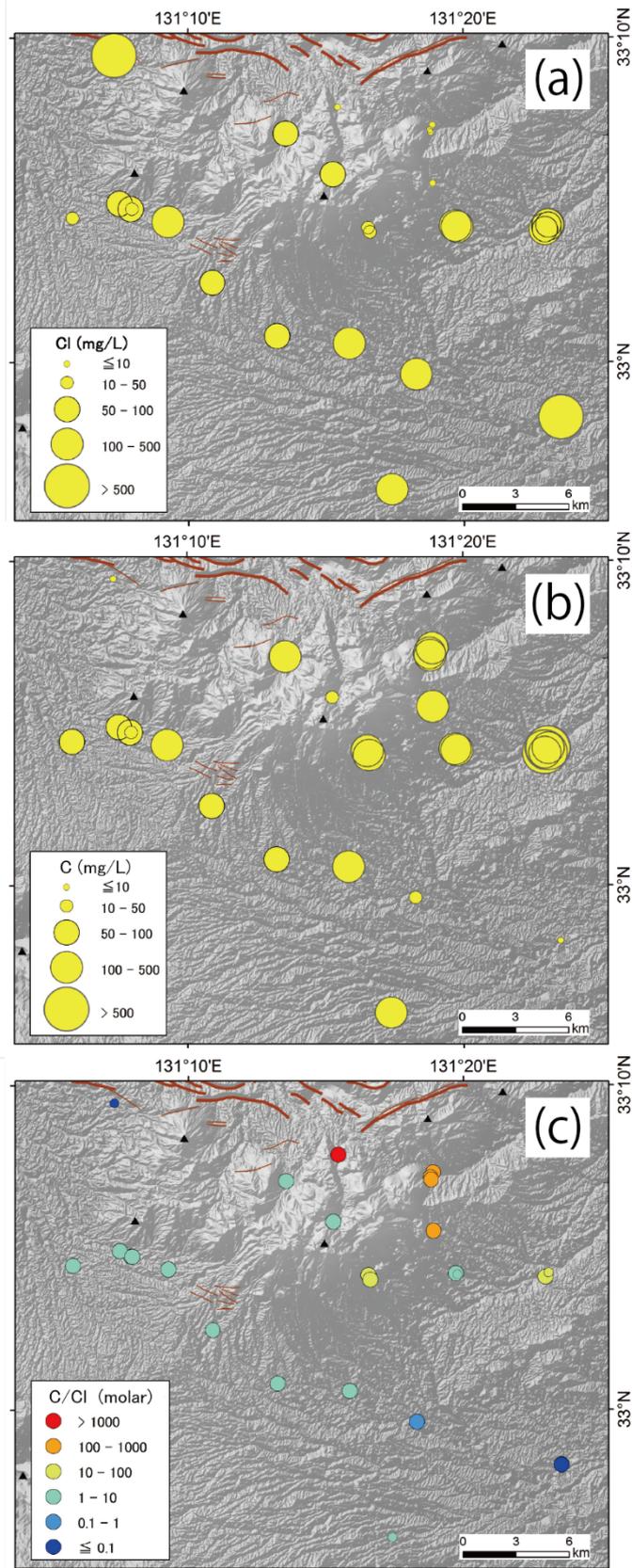


図 3.2.1.2-46 九重火山地域で採取した水試料におけるマグマ起源の(a) Cl 濃度, (b) C 濃度,
(c) C/Cl モル比

(c)小さい丸は、遊離ガスが出ている地点で C/Cl 比を過小評価している可能性が高い地点。

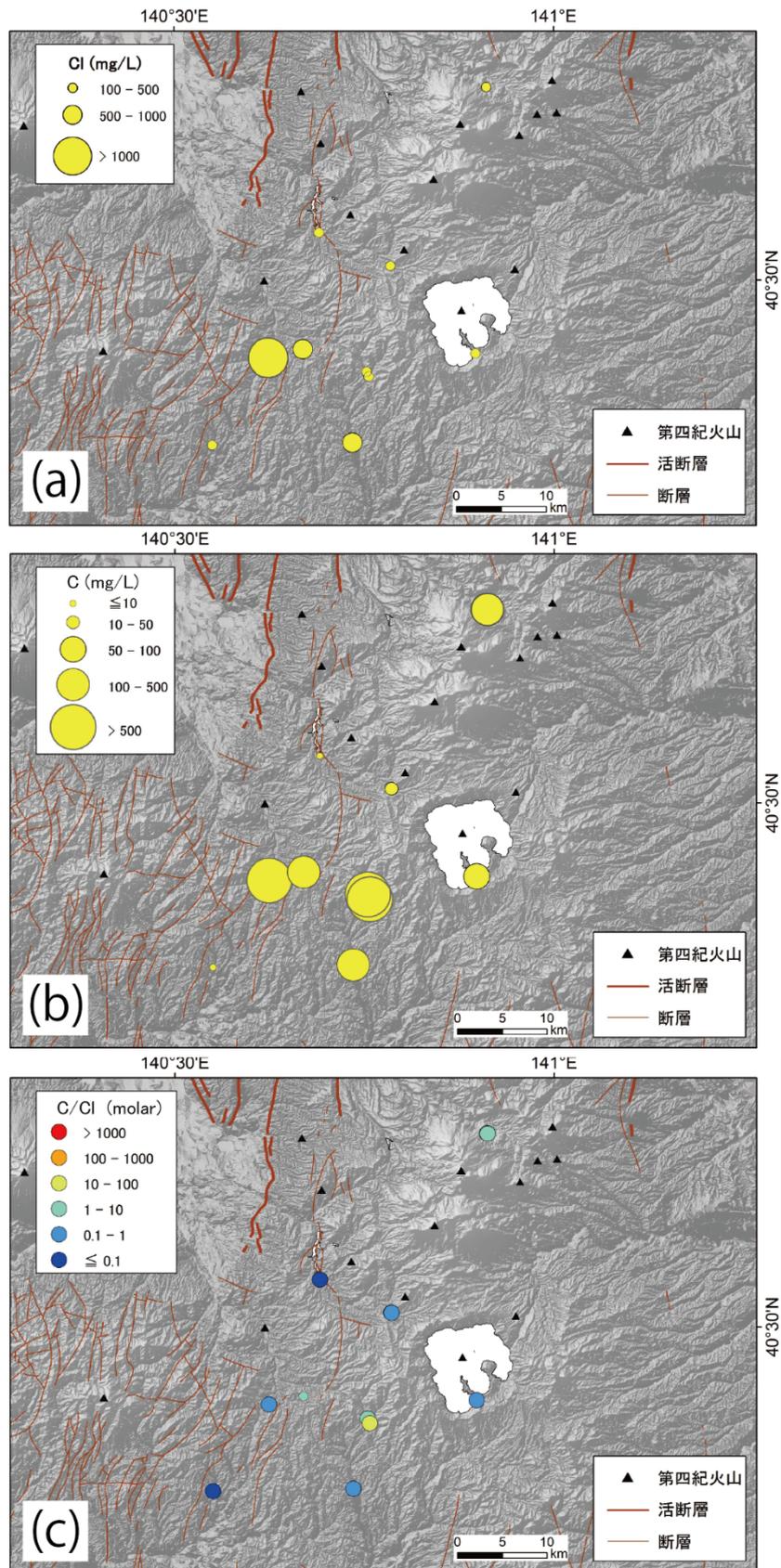


図 3.2.1.2-47 十和田火山地域で採取した水試料におけるマグマ起源の(a) Cl 濃度, (b) C 濃度, (c) C/Cl モル比

(c)小さい丸は、遊離ガスが出ている地点で C/Cl 比を過小評価している可能性が高い地点。

7) まとめと今後の課題

平成 30 年度は、主に阿蘇火山において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、地下水、湧水、温泉水、河川水の地球化学的調査研究を行い、下記に示す調査・研究項目について検討した結果をまとめ、課題についても記載した。

- ・ マグマ起源熱水の空間的広がりやフラックス
- ・ 地下水・湧水に含まれる成分の起源
- ・ 地下水変動調査
- ・ マグマ起源熱水の組成の検討
- ・ 起源マグマの推定
- ・ 深部マグマの状態推定手法の検討

7.1) まとめ

① マグマ起源熱水の空間的広がりやフラックス

平成 27 年度～平成 29 年度に行ったカルデラ及びその周辺の河川水等の調査により、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た。河川水文学的に観測されたカルデラ内の地下水系に供給される Cl および S の総量は、それぞれ 30t (Cl)/day および 66t (S)/day である。山頂から火山ガスとして放出される Cl(HCl) および S(SO₂+H₂S)の放出量は、それぞれ 16t (Cl)および 215t (S)/day と報告されている。カルデラ内の地下水系を介して放出される Cl と S の量は、山頂の放出量と比較して、Cl は約 2 倍、S は約 1/3 倍である。これは概ね山頂放出と同規模のマグマ起源ガスの成分が、地下水系からも流出していることを示す。山頂から放出されるガスは、溶融マグマの脱ガスによるものであるため S/Cl 比 (= 13) が高く、地下水系から放出される S/Cl 比 (= 2.2) が小さい。これは、Cl よりも脱ガスしやすい S が失われたマグマに由来する熱水流体が地下水系に供給されていることを示唆する。

マグマ起源 CO₂ の混入率が高い湧水が、中央火口丘群だけでなく、外輪山とカルデラの境界部にも少なからず分布することが明らかとなった。火山山体地表面からの CO₂ の拡散放出について阿蘇外輪山のトレッキングコースで行い、深部起源の CO₂ フラックス観測を試みた。土壌ガスの CO₂ の δ¹³C を測定した結果、特定のエリアでマグマ由来の CO₂ を多く含むことがわかったが、その CO₂ フラックスはさほど大きくはなかった。本観測により、阿蘇火山北外輪山の外輪山-カルデラ境界部の落差 360m の斜面の上半部の 2～3 ヶ所にマグマに由来する CO₂ の放出ゾーンがあると考えられることがわかった。

② 地下水・湧水に含まれる成分の起源

阿蘇カルデラ内北部の本塚火山地域に湧出する「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結果、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。本塚火山の活動期 (5 万年前) に、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、現在の湧水の S フラックス値が高いことから、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 地下水変動調査

平成 28 年 11 月～平成 30 年 10 月の期間に、それまで地下水調査結果を用いて設定した 6 か所モニタリングサイトにおいて、地下水の水温、pH、化学組成、炭素およびヘリウム同位体比の変動情報を得るため数ヶ月間隔で調査を行った。今回の観測期間では特に大きな変動は見られなかった。今回の結果より、6 か所のモニタリングサイトにおける各水質項目については、平常時の値が変動する幅などについての情報を得ることができおり、一つのベースライン基準となる。カルデラ活動が活発化の兆候を示した場合には、今回のモニタリングサイトにおける $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比や $\delta^{13}\text{C}$ などを中心としたマグマ起源の成分の値に変化がみられる可能性は高いと考えられる。

4) マグマ起源熱水の組成の検討

4.1) 地下水の化学・同位体組成を用いたマグマ起源熱水の端成分組成の検討

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特徴について検討した。主成分得点のばらつきを説明できる仮定の端成分を仮定し、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。

4.2) ハロゲン組成による Cl の起源

地下水の塩素・臭素・ヨウ素濃度を用いた四成分混合解析（4 つの端成分：海水、堆積物間隙水、マグマ水、天水）によって、阿蘇カルデラ・九重火山周辺および十和田カルデラ周辺の塩素の起源を推定した。地下水に溶存する全塩素の中に占めるマグマ起源塩素の割合は、阿蘇カルデラ地域および竹田市周辺では 57-92%、九重火山西側地域で 37-53%、十和田カルデラ地域で 50-95%であった。

5) 起源マグマの推定

5.1) Li/Cl の利用法

マグマ起源熱水流体が深部マグマに由来した場合は $\text{NaCl}\cdot\text{HCO}_3\cdot(\text{SO}_4)$ 型となり、浅部マグマに由来する場合は $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 型の熱水流体になる。カルデラ噴火の原因となる深部マグマの状態を反映すると考えられる $\text{NaCl}\cdot\text{HCO}_3\cdot(\text{SO}_4)$ 型と浅部マグマ由来の $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 型もしくは $\text{NaCl}\cdot\text{SO}_4$ 型を区別するため、Li 指標の利用法を示した。ただし、阿蘇カルデラ地域では地下水の Cl 濃度が低いため本手法の適用は見送った。他の火山では、利用可能な場合があると考えられる。

5.2) 放射性塩素同位体比による起源同定法の検討

マグマ中に存在する Cl のうち、放射性塩素同位体 (^{36}Cl) 濃度はマグマの組成・地殻内の滞

留に応じた変化を示す。阿蘇カルデラに連続的に供給される玄武岩質マグマ、あるいはその後生成される流紋岩質マグマから熱水流体が放出された際に、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の時間変化に関するモデル計算を行った。その結果、放射性塩素同位体比が非常に低いことから、マグマ起源の Cl は、主に苦鉄質マグマから放出されていること、および、ある程度時間を経過し蓄積された珪長質マグマが存在せず、珪長質マグマは存在していても限られた量であることが示唆された。

地下水に古海水が混ざっている可能性がある場合、トリチウムなどが検出され宇宙線起源 ^{36}Cl の影響を考えられる場合等は、これらの影響によりマグマ中の本来の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比を示していない可能性がある。十和田カルデラについては、これらにより明瞭な結果は得られていない可能性がある。

6) 深部マグマの状態推定手法の検討

6.1) マグマ溜りの状態と脱水プロセスの関係

現在までに利用可能な H_2O , CO_2 , Cl に関するマグマへの溶解度やマグマ-熱水流体間の分配のデータを用いて、深部マグマから脱ガスする熱水流体の化学的特徴を推定する手法を示した。最も単純なマグマ進化モデルを用いて、初期に供給される苦鉄質マグマ～最後に固結する珪長質マグマに至る過程で、放出される熱水流体の特徴を検討した結果、 C/Cl 比が最も有効であることがわかった。

6.2) 阿蘇火山、九重火山および十和田火山の事例の検討

阿蘇カルデラ内では、地下水に含まれるマグマ起源成分の C/Cl 比が 3 桁以上の幅で地域性を持ち存在していることから、地下のマグマの状態について検討を行った。その結果、カルデラ内北西部では小規模な珪長質マグマの生成・固化による熱水供給があり、カルデラ南部では苦鉄質マグマ供給および珪長質マグマ生成に伴い放出された熱水流体が上昇していると考えられる。

九重火山および十和田火山において、地下水に含まれるマグマ起源の C/Cl 比を検討し、阿蘇火山と同様に本手法を適用した。両地域ともデータが不十分なため予察的な検討を行った。九重火山では、火山活動年代の若い東部の地下水に C/Cl 比が高いマグマ起源熱水流体が混入していることから、苦鉄質マグマの供給が現在も東部を中心に生じている可能性がある。一方、西部地域では、 C/Cl 比だけでは珪長質マグマの生成か、苦鉄質マグマの固化過程であるかの区別ができなかった。十和田火山では、カルデラから 10 km 離れた南西部の一地点に苦鉄質マグマの供給を示す熱水流体の上昇が認められた。この結果は、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の結果ともよく整合する。その他の地点では、 C/Cl 比がいずれも非常に低いことから、地下では珪長質マグマの固化過程にあるのではないかと考えられる。

以上より、3つの火山において検討を行ったが、それぞれに C/Cl 比の分布や C/Cl 比の値のバリエーションの範囲に特徴があることがわかった。

7.2) 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、河川水の調査により、マグマ起源成分の解

析、地下水系を介した S および Cl 流量等が解明された。今後、地下水に含まれる Cl, S 等の起源が海水である可能性が考えられる海底カルデラなどの火山においてマグマ起源成分の解析を行うには、新規手法も導入し、適用可能性について検討をすすめる必要がある。具体的には、海中ラドン濃度等の曳航観測などが考えられる。

② マグマ起源熱水の放出源の検討

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($^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$)を用いた手法を検討した。阿蘇カルデラでは地下水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比が非常に低いため、苦鉄質マグマの活動が主体であり、珪長質マグマは存在しても小規模であると推定された。しかしながら、九重火山や十和田火山地域においては、調査した深層地下水の多くに浅層地下水の混入があり、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の値の妥当性に問題があった。また、地域によっては深層地下水に高い $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比を持つ古海水が混入しているため、マグマ起源の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比を決定することが困難な場合がある。このような本手法の適用性の問題について、さらに九重および十和田火山でデータを収集し、検討を進める必要がある。

一方で、海底カルデラやカルデラ湖をもつ火山においては、海底下の地下水の大部分が海水であることから、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比を用いる手法自体が利用できない可能性が高い。マグマ起源熱水の放出源の検討に利用できる可能性のある他の手法について検討を進め、適用してゆくことが重要である。具体的には希土類元素組成および重元素同位体組成によるマグマ種別判定、マグマ起源熱水流体の上昇過程推定法の検討などが挙げられる。

③ マグマ起源熱水の組成の検討

ハロゲン元素比を用いた Cl の起源解析によって得られたマグマ起源 Cl の混合比に関する結果は、概ね地質情報との対応が可能であり、後述する C/Cl 法を適用する上で非常に有効である。しかし、十和田火山の事例では、地下水の I/Cl 比に大きなバリエーションあり、その原因や端成分の範囲の妥当性の検討が必要である。さらに、混合比の誤差などについて、今後より詳細な検討が必要である。

また、これまでに行っていない検討として、地下水モニタリングにより化学種の変動を捉えることでマグマ起源成分の変化等が得られれば、その変動特性を解析することにより、マグマの情報が得られるのではないかと期待される。モニタリングデータの解析技術に関する検討も重要であると考えられる。

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、まだ不確かな部分や不可能な部分があり、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比、ヘリウム同位体比等の複数の手法を

同時に適用する等により，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，本手法の適用性の確認のために，今回予察的に検討した九重火山や十和田火山において，より詳細に検討を行う必要がある．一方で，地球物理学的データや火山活動史や噴出物の特徴等の地質学データとの整合性の確認なども重要である．

また，海底カルデラ火山等においては，Cl データの利用が困難であることから，海水の影響を受けない元素種を用いたまったく別の手法の導入も含めて今後検討してゆく必要がある．

【付録】

A-1 土壌 CO₂ 観測の方法

本章 1.2 節（土壌 CO₂ 観測によるマグマ起源 CO₂ の検出とフラックス）にて報告した土壌 CO₂ フラックス観測について、その手法についてまとめる。

土壌 CO₂ フラックスの測定

CO₂ のフラックス（拡散放出量）を、高感度二酸化炭素ガス拡散フラックスメーター（West Systems 社製，High resolution Carbon Dioxide diffuse flux meter）を用いて測定した（図 A-1-1）。同装置は、土壌表層に置いたチャンバー（accumulation chamber）に流入してくる土壌ガスを循環させて、赤外線吸収法（ダブルビーム方式赤外線二酸化炭素センサー LICOR LI820 Carbon dioxide detector）で CO₂ 濃度の上昇率を測定して、CO₂ フラックスを求めるものである。水分除去剤には、メーカー推奨の過塩素酸マグネシウムではなく、取り扱いの容易なドライライト（脱水用硫酸カルシウム）を用いた。測定は、攪拌ファン付の内容容量 $6.2 \times 10^{-3} \text{m}^3$ ・底面積 $3.14 \times 10^{-2} \text{m}^2$ のチャンバー（type B：直径 200 mm、高さ 200 mm）を平らにした地表にかぶせ（図 A-1-1）、チャンバー内の CO₂ ガス濃度の上昇率（Slope: ppm/sec）を計測した。



図 A-1-1 土壌 CO₂ フラックス観測装置（左の写真）と観測の様子（中央の写真）およびチャンバーの設置状況（右の写真，デジタル温度計による土壌温度も計測中）

2017 年の観測では、このチャンバー内の CO₂ 濃度上昇率をフラックスの代用値としたが、2018 年の観測（8 月 18 日・19 日および 11 月 7 日・8 日）では ebro 社製デジタル温度計 TFX410 による気温と土壌温度，Lutron 社製デジタル温湿度計 PHB-318 内蔵の気圧測定機能を使って気圧計測を行い、チャンバー内の CO₂ ガス濃度の上昇率（Slope: ppm/sec）にチャンバー内容量，気温，高度によって決まる係数（AcK： Accumulation chamber Constant）を乗じて求めた（式(1)）。

$$\text{CO}_2 \text{ Flux (g/m}^2 \cdot \text{day)} = \text{Slope (ppm/sec)} \times \text{AcK} \quad (1)$$

なお, AcK の計算式は, 下記の通りである (West Systems 社の Handbook Release 8.2 の p.4.2 から転載. ここでは AcK が K と表記されている.).

The accumulation chamber factors

Here following the formula used to compute the A.c.K.:

$$K = \frac{86400 \cdot P}{10^6 \cdot R \cdot T_k} \cdot \frac{V}{A}$$

Where

- P is the barometric pressure expressed in mBar (HPa)
- R is the gas constant 0.08314510 bar L K⁻¹ mol⁻¹
- T_k is the air temperature expressed in Kelvin degree
- V is the chamber net volume in cubic meters
- A is the chamber inlet net area in square meters.

The dimensions of the A.c.K. are

$$K = \frac{\text{moles} \cdot \text{meter}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}}{\text{ppm} \cdot \text{sec}^{-1}}$$

フラックスメーターのチャンバーからの土壌 CO₂ 試料の採取

土壌から大気へ拡散してくる CO₂ フラックスは, 深部由来のものとそれ以外のもの (土壌 CO₂ と混入大気 CO₂) が合わさったものである. そこで, それらを区別し, 深部由来の CO₂ の割合を知るために, フラックスメーター・チャンバーから採取した CO₂ ガスの炭素安定同位体 (δ¹³C) 測定用の試料の採取を行った.

同位体測定用の CO₂ ガス試料は, 図 A-1-2 に示したように, 注射針を取り付けたプラスチック製注射器を使い, フラックスメーターのチャンバー上面に設けられた予備取出口のシリコンセプタムを通して取り出し, あらかじめ内部を真空としたバイアル (10ml) に採取した. なお, 後述のように, この方法は土壌 CO₂ フラックスの少ない状況に対しては適当な方法ではないと思われる.



図 A-1-2 土壌 CO₂ フラックスメーターのチャンバーからの土壌ガス試料の採取作業の様子 (写真) とチャンバーを上から見た模式図

さく孔による土壌中 CO₂ 濃度測定と土壌ガスの採取

前項とは別に、土壤ガス中の CO_2 の濃度と $\delta^{13}\text{C}$ のデータを取得するために、 CO_2 フラックス観測点近傍の土壤に採気用のさく孔を行って、土壤 CO_2 ガスを直接採取した(図 A-1-3, -4)。作業は下記の要領で行った。株式会社セロリ製ボーリングバーを用いて 80 cm 程度の縦穴をあけ(図 A-1-3)、さく孔後速やかに直径約 2cm、長さ約 20~30cm の塩ビ管を挿入し、ガス取り出し部を配したゴム栓をその上部(大気側)に取り付けた(以後、採気孔と呼ぶ。図 A-1-4 の A、図 A-1-5)。さく孔直後の採気孔内は大気が混在している恐れがあるため、以後の計測・試料採取の前に採気孔内のガスをプラスチック製注射器で採気孔の容積に見合う量を吸引し除去した。

その後、図 A-1-4 の B に示すように、採気孔内に溜まった土壤ガスの CO_2 濃度をガス検知管(ガステック社製あるいは光明理化学工業製)で測定し、次いで、採気孔内の土壤ガスをプラスチック製注射器に採取してから、あらかじめ内部を真空としたバイアル(10ml)に注入して保管した。



図 A-1-3 ボーリングバーによるさく孔作業の様子。(左上の写真) ボーリングバー、実際に使用したものは掘削長 865mm・掘削径 16mm の標準タイプ)、(3枚の連続写真)

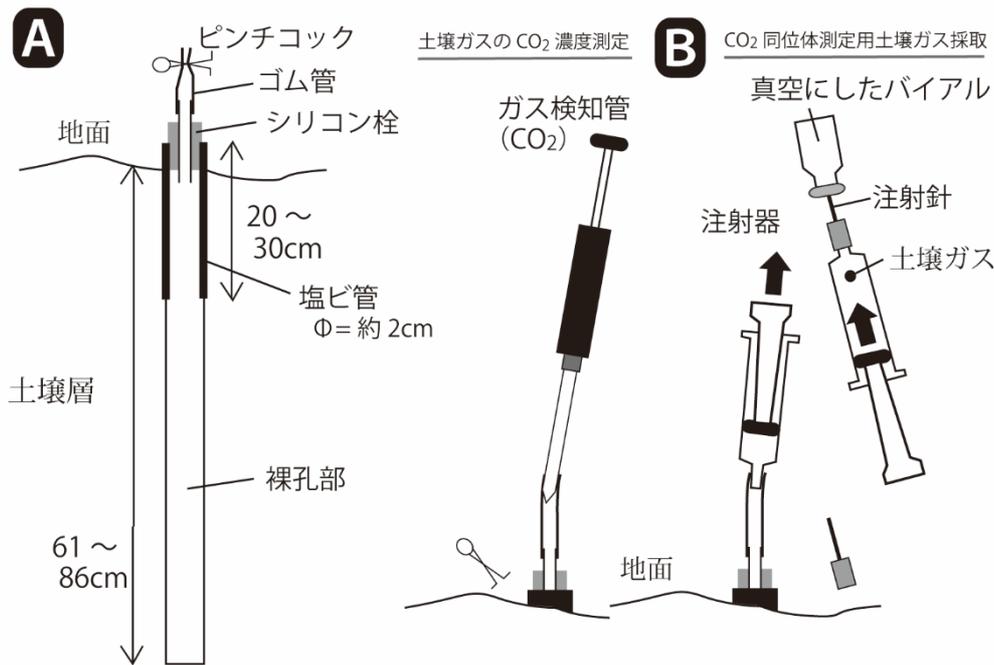


図 A-1-4 A : 採気孔の模式断面図, B : 土壌ガスの CO₂ 濃度測定 (左) と採取 (右)



図 A-1-5 採気孔への塩ビ管とガス取り出し用のゴム栓の設置作業 (左) と設置状態 (右)

土壌ガス試料中の CO₂ の炭素同位体測定

調査で採取したバイアル中の CO₂ ガスの $\delta^{13}\text{C}$ を、連続フロー型質量分析計 Delta-V advantage+GasBench II (Thermo Fisher Scientific Inc.) で測定した。ピークエリアから CO₂ 濃度を算出し、出力と分子イオン比との積分から同位体比を計算した。分析装置では、測定に適した CO₂ 濃度の幅が決まっており、今回の試料のうちいくつかは、その範囲より高い CO₂ 濃度であることが、現地観測から分かっていたため、それらについてはガスタイトシリンジを用いた希釈を行ってから、分析を実施した。

フラックスメーターのチャンバーとさく孔による採取試料の比較

土壌から放出される CO₂ の $\delta^{13}\text{C}$ を知るために、2種類の試料採取方法のどちらが適しているのかについて、結果の比較を行った。CO₂ の濃度（逆数）と炭素安定同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）の関係図上に示す（図 A-1-6）。図中には想定される3つの起源 CO₂ の混合関係が示してあり（深部起源 CO₂:別府地熱地帯で得たデータ, 土壌起源 CO₂:本観測の調査孔から採取した最も $\delta^{13}\text{C}$ が小さな CO₂ のデータ), 採気孔から直接採取した CO₂ は概ね深部起源 CO₂ と土壌起源 CO₂ の混合物であることを指し示しているが（大気起源 CO₂ の混入率は多くても15%程度）、チャンバーから採取した CO₂ はそれとは大きく異なり大気 CO₂ の混入割合が極めて高く、混合による濃度の逆数と $\delta^{13}\text{C}$ の直線関係が明瞭ではない。

チャンバーから採取する方法は簡便であるためしばしば使われる方法であるが、それは土壌から放出される CO₂ のフラックスが大きく、観測を始める前にチャンバー内に存在する大気 CO₂ が相対的に無視できる場合に有効で、本観測では不適切であり、採気管から採取した試料による結果を採用することとした。

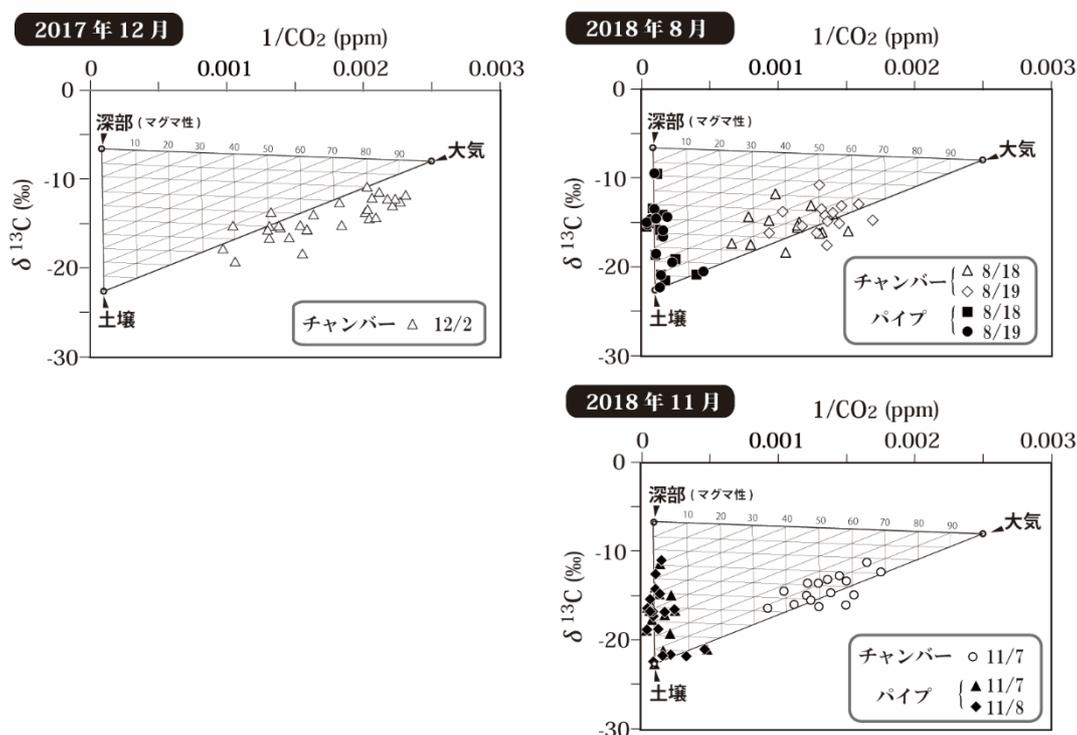


図 A-1-6 フラックスメーターのチャンバーから採取した CO₂ ガス（土壌 CO₂ ガス試料の代用）と調査孔から直接採取した土壌 CO₂ ガスの濃度と炭素安定同位体比の比較.

混合関係の端成分（深部起源 CO₂, 土壌起源 CO₂, 大気 CO₂）の同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）・濃度は、それぞれ -6.6‰・11300ppm, -22.6‰・400ppm, -8‰・10000ppm.

A-2 阿蘇カルデラにおける湧水・地下水の繰り返し観測の測定結果

本章 3 節（阿蘇カルデラにおける湧水・地下水の繰り返し観測）にて報告した繰り返し観測についてのデータを表 A-2-1, 表 A-2-2, 表 A-2-3 に示す。

表 A-2-1 繰り返し観測における現地測定項目データ

W01	Date	Time	温度 (°C)* ¹	pH* ²	EC (μS/cm)* ²	Eh (mV)* ³
	2016/11/28	11:00	13	8.45	76.5	202
	2017/1/31	10:30	11.4	6.65	58.2	231
	2017/4/12	11:00	12	7.45	67.2	168
	2017/7/12	10:35	15.1	6.71	106.4	385
	2017/10/31	11:10	13.8	6.97	543	439
	2018/1/30	16:20	8.3	8.01	88.5	492
	2018/5/9	11:05	12.8	7.82	103	478
	2018/7/10	11:23	14.5	7.62	595	403
	2018/10/29	11:45	13.4	8.25	318	385

W02	Date	Time	温度 (°C)* ¹	pH* ²	EC (μS/cm)* ²	Eh (mV)* ³
	2016/11/28	12:09	12.4	8.01	137.9	190
	2017/1/31	13:10	10.5	7.02	65.6	224
	2017/4/12	15:00	13.7	7.98	64.9	129
	2017/7/12	15:27	15.8	7.9	75.1	349
	2017/10/31	12:10	14.6	7.42	121.2	422
	2018/1/30	12:15	6.8	8.12	109.2	516
	2018/5/9	16:22	14.3	8.03	142.2	420
	2018/7/10	9:15	15.6	8.02	94.8	361
	2018/10/29	15:40	13.1	7.8	561	386

W03	Date	Time	温度 (°C)* ¹	pH* ²	EC (μS/cm)* ²	Eh (mV)* ³
	2016/11/28	15:55	13.5	7.71	65.5	158
	2017/2/1	13:20	13.5	8.62	56.8	116
	2017/4/13	13:10	12.9	7.53	181	180
	2017/7/13	10:45	12.8	6.8	385	434
	2017/11/1	13:05	13.6	7.5	234	377
	2018/1/31	10:55	11.7	7.94	213	476
	2018/5/10	9:50	12.2	7.76	79.6	462
	2018/7/10	15:55	12.8	6.47	64.7	374
	2018/10/29	13:50	13.5	7.65	484	381

表 A-2-1 繰り返し観測における現地測定項目データ（続き）

Date	Time	温度 (°C)*1	pH*2	EC (μS/cm)*2	Eh (mV)*3
2016/11/29	12:31	16.4	6.63	662	242
2017/1/31	11:20	21.5	6.5	3260	243
2017/4/12	12:00	20.5	6.79	3270	227
2017/7/13	12:45	20.8	6.68	3130	144
2017/10/31	12:20	20.6	6.63	3124	146
2018/2/1	10:05	20.5	6.83	3520	137
2018/5/10	湧出が止まっていたため採水できず.				
2018/7/10	12:25	20.8	6.83	3200	106
2018/10/30	9:30	20.6	6.82	3350	102

(2016年11月までW04、2017年1月以降W05)

Date	Time	温度 (°C)*1	pH*2	EC (μS/cm)*2	Eh (mV)*3
2016/11/28	14:25	44.8	7.16	2820	183
2017/1/31	14:20	45.8	7.23	2930	206
2017/4/12	13:00	43.5	7.4	2830	203
2017/7/11	13:30	44.5	6.99	2890	114
2017/11/1	15:40	43.8	7.05	2930	96
2018/2/1	11:15	43.1	6.96	3060	114
2018/5/9	15:04	42.8	7.12	2730	84
2018/7/10	14:10	45.3	6.98	3010	109
2018/10/30	10:20	43.9	7.12	3020	80

Date	Time	温度 (°C)*1	pH*2	EC (μS/cm)*2	Eh (mV)*3
2016/11/29	14:04	34.2	6.53	2190	224
2017/2/1	11:00	34.1	6.49	2380	233
2017/4/13	11:00	36.6	6.6	2510	229
2017/7/11	11:05	36.9	6.41	2340	259
2017/11/1	10:03	34.4	6.57	2380	235
2018/1/31	13:00	30.7	6.58	2310	227
2018/5/10	13:05	30.7	6.69	3440	196
2018/7/12	12:30	36.8	6.54	2330	169
2018/10/30	12:00	36	6.51	2360	189

表 A-2-2 各地点で得られたモニタリングデータ

Loc. No.	latitude (WGS84)	longitude (WGS84)	試料採取日	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	Li (mg/L)	NH ₄ (mg/L)	Cl (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	dD (‰)	d ¹⁸ O (‰)	d ¹³ C_DIC (‰)	³ He/ ⁴ He (Ra)	⁴ He/ ²⁰ Ne	
W 01	湧水	32.9959	131.0636	2016/11/28	3.74	1.12	1.77	5.99	<0.1	n.d.	1.61	2.03	32.3	0.64	-52.2	-8.4	-9.3		
				2017/1/31	3.41	0.99	1.47	5.12	<0.1	n.d.	1.61	2.10	28.4	0.42	-51.8	-8.3	-6.8		
				2017/4/12	3.18	0.96	1.32	4.76	<0.1	n.d.	2.21	2.50	24.0	1.60	-51.1	-8.2	-9.4		
				2017/7/12	3.15	0.98	1.33	4.79	<0.1	n.d.	1.56	2.25	35.0	0.50	-52.7	-8.3	-12.4		
				2017/10/31	3.87	1.20	1.93	6.67	<0.1	n.d.	1.56	2.00	36.7	0.46	-52.5	-8.3	-11.3		
				2018/1/30	3.39	0.93	1.46	5.00	<0.1	n.d.	1.58	2.06	28.2	0.53	-52.1	-8.2	-5.1		
				2018/5/9	2.8	0.92	1.16	4.24	<0.1	n.d.	1.86	2.52	20.3	1.40	-52.4	-8.3	-10.5		
				2018/7/10	3.37	1.08	1.52	5.38	<0.1	n.d.	1.48	2.11	29.2	0.63	-53.2	-8.4	-12.9		
2018/10/29	3.86	1.23	1.80	6.27	<0.1	n.d.	1.43	1.77	35.5	0.32	-53.0	-8.2	-9.1						
W 02	湧水	32.9182	130.9702	2016/11/28	3.77	1.15	1.81	4.77	<0.1	n.d.	2.23	3.10	25.2	2.44	-51.0	-8.1	-7.9	0.97	0.25
				2017/1/31	3.76	1.05	1.68	4.45	<0.1	n.d.	2.23	3.15	24.8	2.63	-50.2	-8.1	-5.9	0.91	0.26
				2017/4/12	3.68	1.17	1.66	4.50	<0.1	n.d.	2.39	3.32	23.5	2.81	-50.1	-8.2	-7.4	0.99	0.26
				2017/7/11	3.83	1.18	1.79	4.76	<0.1	n.d.	2.92	3.02	33.1	3.01	-50.7	-8.0	-10.9	0.96	0.27
				2017/11/2	3.86	1.46	1.78	4.75	<0.1	n.d.	2.75	3.17	25.8	2.52	-50.8	-8.1	-8.8	1.01	0.26
				2018/1/30	3.78	1.04	1.73	4.64	<0.1	n.d.	2.44	3.16	25.1	2.43	-50.1	-8.0	-5.3	0.96	0.25
				2018/5/9	3.57	1.18	1.65	4.51	<0.1	n.d.	2.70	2.79	22.7	2.91	-49.8	-7.9	-8.3	1.00	0.25
				2018/7/11	3.78	1.21	1.71	4.63	<0.1	n.d.	3.14	2.87	23.2	3.03	-50.5	-7.9	-9.2	0.98	0.30
2018/10/29	3.78	1.20	1.74	4.73	<0.1	n.d.	2.51	2.94	25.3	2.31	-50.8	-8.0	-7.3						
W 03	湧水	32.7935	131.0845	2016/11/28	2.89	1.11	1.07	4.53	<0.1	n.d.	1.36	2.85	22.9	<0.1	-54.1	-8.6	-8.0		
				2017/2/1	2.77	0.99	0.91	3.93	<0.1	n.d.	1.37	2.85	20.7	<0.1	-53.6	-8.5	-8.1		
				2017/4/13	2.72	1.11	0.82	3.44	<0.1	n.d.	1.73	2.52	18.5	0.14	-54.2	-8.8	-9.9		
				2017/7/13	2.72	0.99	1.05	4.30	<0.1	n.d.	1.32	2.27	23.1	<0.1	-52.3	-8.2	-12.5		
				2017/11/1	2.93	1.13	1.10	4.55	<0.1	n.d.	1.43	2.41	24.4	<0.1	-53.2	-8.5	-9.1		
				2018/1/31	2.87	1.13	0.95	4.17	<0.1	<0.1	1.37	2.64	22.5	0.13	-53.8	-8.6	-6.8		
				2018/5/10	2.29	0.89	0.79	3.20	<0.1	<0.1	1.32	2.21	16.8	<0.1	-54.7	-8.6	-10.2		
				2018/7/10	2.58	0.97	0.96	3.96	<0.1	n.d.	1.33	2.42	20.7	<0.1	-54.1	-8.5	-11.7		
2018/10/29	3.18	1.32	1.27	5.27	<0.1	n.d.	1.30	2.17	28.6	<0.1	-54.6	-8.7	-7.8						
W 04	地下水 (井戸、 自噴)	32.9436	131.0677	2016/8/24	30.4	7.39	25.5	50.9	<0.1	n.d.	26.9	250.6	13.8	2.12	-53.4	-8.3	-5.7	1.18	0.27
				2016/10/25	30.1	7.31	25.3	50.4	<0.1	n.d.	26.4	245.6	14.0	2.11	-52.7	-8.6	-5.7	1.23	0.28
				2016/11/29	30.1	7.31	25.2	50.2	<0.1	n.d.	26.8	246.9	13.9	2.14	-53.7	-8.3	-5.3	1.26	0.27
W 05	地下水 (井戸、 自噴)	32.9488	131.0561	2017/1/26	207.6	40.4	173.6	338	0.14	1.37	197	1694	65.0	<0.1	-54.8	-8.5	-5.7	4.24	0.63
				2017/1/31	206.1	39.8	172.0	335	0.14	1.34	206	1708	67.1	<0.1	-54.9	-8.5	-5.9	4.06	0.59
				2017/4/12	207.8	40.2	173.9	339	0.14	1.42	210	1690	49.0	<0.1	-55.3	-8.3	-6.1	4.09	0.58
				2017/10/31	204.7	39.8	170.3	333	0.13	1.37	205	1688	46.2	n.d.	-54.6	-8.4	-5.6	4.23	0.61
				2018/2/1	206.8	40.2	172.3	332	0.14	1.35	206	1742	78.9	<0.1	-55.0	-8.4	-5.8	4.73	0.68
				2018/7/10	198.3	40.9	159.9	324	0.17	1.34	187	1608	52.0	n.d.	-55.1	-8.4	-5.6		
2018/10/30	202.7	41.0	167.7	338	0.15	1.42	202	1714	52.9	<0.1	-55.9	-8.5	-5.6						
H 01	温泉	32.9717	131.0441	2016/11/28	324.6	48.0	123.6	161	0.35	2.71	189	1132	264	<0.1	-55.8	-8.6	-6.5	4.89	3.23
				2017/1/31	318.3	47.5	119.8	147	0.36	2.67	186	1114	259	<0.1	-55.5	-8.7	-6.2	4.73	6.38
				2017/4/12	317.9	47.4	119.8	156	0.36	n.d.	188	1092	257	<0.1	-55.5	-8.6	-7.0	4.29	1.98
				2017/7/11	325.9	49.0	126.6	165	0.36	2.68	193	1137	356	<0.1	-56.0	-8.6	-6.6	4.00	1.40
				2017/11/1	331.6	49.4	128.2	167	0.36	2.42	199	1183	272	n.d.	-55.6	-8.6	-6.5	4.04	1.73
				2018/2/1	332.3	49.9	128.3	166	0.36	2.86	196	1182	269	<0.1	-55.8	-8.5	-6.7	4.32	1.80
				2018/5/9	304.8	44.5	112.8	144	0.36	2.73	168	1063	262	n.d.	-55.8	-8.5	-6.3	4.62	2.03
				2018/7/10	336.7	51.5	128.6	170	0.38	2.72	193	1191	272	<0.1	-55.9	-8.4	-6.4	4.69	3.07
2018/10/30	325.7	48.8	124.9	163	0.36	n.d.	192	1171	268	<0.1	-57.1	-8.7	-6.3						
H 02	温泉	32.9347	131.2895	2016/11/29	381.0	4.6	48.2	10.7	0.59	0.40	302	0.34	979	0.11	-63.5	-9.4			
				2017/2/1	359.6	5.31	57.9	16.5	0.71	0.48	233	0.10	1126	<0.1	-62.9	-9.5	-7.1		
				2017/4/13	360.7	4.83	53.8	26.8	0.65	0.42	252	0.67	1078	0.52	-63.3	-9.7	-7.6		
				2017/7/11	370.6	4.96	58.7	41.9	0.68	0.53	245	0.07	1471	<0.1	-63.3	-9.4	-7.6		
				2017/11/1	348.1	4.81	54.6	104	0.61	0.41	224	0.95	1064	0.20	-63.3	-9.5	-7.3		
				2018/1/31	351.0	5.24	63.5	116	0.70	0.56	213	0.02	1156	<0.1	-62.9	-9.4	-7.0		
				2018/5/10	360.0	5.53	59.3	114	0.67	0.43	246	0.00	1092	n.d.	-62.9	-9.3	-7.0		
				2018/7/12	357.2	5.99	57.8	110	0.65	0.44	219	0.22	1080	<0.1	-63.7	-9.4	-7.0		
2018/10/30	351.8	6.07	62.9	117	0.71	0.46	218	0.14	1147	<0.1	-64.2	-9.5	-7.0						

表 A-2-3 H02 地点における温泉遊離ガスの化学・同位体組成

Date	He (ppm)	H ₂ (ppm)	N ₂ (%)	O ₂ (%)	Ar (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	³ He/ ⁴ He (Ra)	d ¹³ C_CO ₂ (‰)
2016/11/29	1728	n.d.	47.3	0.06	0.23	40.3	12.0	4.61	-11.5
2017/2/1	1251	6.6	40.2	0.08	0.22	49.4	9.9	4.78	-11.5
2017/4/13	1299	14.3	43.7	0.06	0.23	45.0	10.8	4.50	-11.4
2017/7/11	1782	1.6	44.3	n.d.	0.23	44.8	10.5	4.76	-11.3
2017/11/1	656	10.5	41.9	n.d.	1.83	45.7	10.6	4.82	-11.5
2018/1/31	1745	n.d.	45.2	n.d.	0.24	43.6	10.8	4.56	-11.5
2018/5/10	956	3.3	41.2	1.06	0.25	47.7	9.7	4.65	-11.5
2018/7/12	1063	6.3	43.4	0.02	0.21	46.2	10.1	4.42	-11.8
2018/10/30	1934	2.7	44.9	0.03	0.23	43.6	11.1	4.90	-11.8

【引用文献】

- Beermann, O., Botcharnikov, R.E. and Nowak, M. (2015) Partitioning of sulfur and chlorine between aqueous fluid and basaltic melt at 1050°C, 100 and 200 MPa, *Chem. Geol.* 418, 13.2.1.257.
- 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, 203–225.
- Cardellini, C., Chiodini, G. and Frondini, F. (2003) Application of stochastic simulation to CO₂ flux from soil: Mapping and quantification of gas release. *J. Geophys. Res.*, 108, 2425, doi: 10.1029/2002JB002165
- Chiodini, G., Cioni, R., Guidi M, Raco, B. and Marini, L. (1998) Soil CO₂ flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Appl. Geochem.*, 13, 543-552.
- 福田 理・永田松三 (1982) 日本の水溶性型ヨウ素鉱床. 石油技術協会誌, 47, 168-185.
- 藤永太一郎 監修 (2005) 海と湖の化学 微量元素で探る. 京都大学学術出版会.
- 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.
- Goldberg, S. and Kabengi, N.J. (2010) Bromide adsorption by reference minerals and soils. *Vadose Zone J.*, 9, 780-786.
- 後藤卓哉・宇野木理恵・田中俊昭・糸井龍一 (2002) 九重火山の噴気地帯周辺の雨水の化学特性と HCl ガス放出量の経年変化. 九大地熱・火山研究報告, 11, 113-120.
- Hernández, P.A., Notsu, K., Salazar, J.M., Mori, T., Natale, G., Okada, H., Virgili, G., Shimoike, Y., Sato, M. and Pérez, N.M. (2001) Carbon dioxide degassing by advective flow from Usu volcano, Japan. *Science*, 292, 83-86.
- 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」, 650-658.
- 風早康平 (2014) 西南日本における温泉水の成因について:スラブ起源深部流体の特徴と分布. 温泉科学, 64, 282-288.
- 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.
- 風早康平・高橋正明・安原正也・西尾嘉朗・稲村明彦・森川徳敏・佐藤努・高橋浩・大沢信二・尾山洋一・大和田道子・塚本齊・堀口桂香・戸崎裕貴・切田司 (2014) 西南日本におけるスラブ起源深部流体の分布と特徴. 日本水文科学会誌, 44, no. 1, 3-16.
- 北村 信 (1986) 東北地方の新第三系. アーバンクボタ, 25, 26-31.
- 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.

- Korom, S. and Seaman, J. C. (2012) When “conservative” anionic tracers aren’t. *Ground Water*, 50, 820-824.
- 松本徭夫 (1984) 九重火山群. *アーバンクボタ*, 22, 50-55.
- 西来邦章・伊藤順一・上野龍之 (編) (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.
- 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*.
- 恩田裕二, 大沢信二, 高松信樹 (2003) 活動的強酸性火口湖の呈色因子に関する色彩学的・地球化学的研究. *陸水学会誌*, 64, 1-10.
- 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, 354-368
- 大沢信二, 齋藤武士, 網田和宏 (2017) 阿蘇火山の火口湖「湯溜り」の水同位体組成. 第 82 回日本陸水学会講演要旨集, 3A02, p103.
- 大沢信二, 須藤靖明, 馬渡秀夫, 下田玄, 宇津木充, 網田和宏, 吉川慎, 山田誠, 岩倉一敏, 恩田祐二 (2003) 阿蘇火山の火口湖「湯溜り」の地球化学的性質. *九州大学地熱・火山研究報告*, 12, 62-65.
- 大沢信二, 由佐悠紀, 大上和敏, 北岡豪一 (1997) 阿蘇火山地域から放出される噴気ガスの不活性ガス組成. *温泉科学*, 47, 56-67.
- 酒井拓哉・大沢信二・山田 誠・三島壯智・大上和敏 (2013) 温泉水・温泉付随ガスの地球化学データから見た大分県山香温泉の生成機構と温泉起源流体. *温泉科学*, 63, 164-183.
- 産業技術総合研究所地質調査総合センター (編) (2015) 20 万分の 1 日本シームレス地質図データベース (基本版, データ更新日:2015 年 5 月 29 日, <https://gbank.gsj.jp/seamless/>).
- 産業技術総合研究所 (2017) 平成 28 年度原子力施設等防災対策等委託費 (火山影響評価に係る技術的知見の整備) 事業 平成 28 年度事業報告書.
- 産業技術総合研究所 (2018a) 平成 29 年度原子力施設等防災対策等委託費 (火山影響評価に係る技術的知見の整備) 事業 平成 29 年度事業報告書.
- 産業技術総合研究所地質調査総合センター (編) (2018b) 20 万分の 1 日本シームレス地質図 V2 (データ更新日:2018 年 1 月 26 日, <https://gbank.gsj.jp/seamless/>)
- 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.
- Shimoike, Y., Kazahaya, K., and Shinohara, H. (2002) Soil gas emission of volcanic CO₂ at Satsuma-Iwojima volcano, Japan. *Earth Planets Space*, 54, 239-247.
- Shinohara, H. (2009) A missing link between volcanic degassing and experimental studies on chloride partitioning, *Chem. Geol.*, 263, 51-59.

- Shinohara, H. (2013) Volatile flux from subduction zone volcanoes: Insights from a detailed evaluation of the fluxes from volcanoes in Japan. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 268, 46-63.
- Shinohara, H., Iiyama, T. and 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) マグマの脱ガスー熱水流体の放出過程ー. *地質学論集*, 43, 120-132.
- Snyder, G. 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, 692-714.
- Snyder, G. T, Fehn, U., and Goff, F. (2002) Iodine isotope ratios and halide concentrations in fluids of the Satsuma-Iwojima volcano, Japan. *Earth Planets Space*, 54, 265-273.
- Stelling, J., Botcharnikov R. E., Beerman, O., and Nowak, M. (2008) Solubility of H_2O - and chlorine-bearing fluids in basaltic melt of Mount Etna at $T=1050\text{-}1250^\circ\text{C}$ and $P=200$ MPa. *Chem. Geol.*, 256, 102-110.
- 末永知子・蔵本厚一・高水 恵 (2008) 阿蘇黄土等のキャラクタリゼーションに関する研究-県内資源の有効利用に関する研究. 熊本県産業技術センター研究報告, 47, 15-18.
- Sumino H., Burgess R, Mizukami T., Wallis S.R., Holland G. and Ballentine C.J. (2010) Seawater-derived noble gases and halogens preserved in exhumed mantle wedge peridotite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 294, 163-172.
- 鈴木励子, 酒井幸子, 菊地昌枝 (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.
- 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.
- 高橋正明・風早康平・安原正也・塚本 斉・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・中村有理・竹内久子・大丸純・清水日奈子・尾山洋一・大和田道子・切田 司 (2018) 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*, 653.
- 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.
- 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, 131.
- Tomaru, H., Lu, Z., Fehn, U. and 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.
- 上野一憲・宮本 俊 (2016) 熊本県の酸性雨長期モニタリング調査結果(2016年度): 県内4地点における降水試料調査結果. 熊本県保健環境科学研究所報, 46, 66-70.
- 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, 53-72.
- Yamada, M., Ohsawa, S., Kazahaya, K., Yasuhara, M., Takahashi, H., Amita, K., Mawatari, H. and Yoshikawa, S. (2011) Mixing of magmatic CO₂ into volcano groundwater flow at Aso volcano assessed combining carbon and water stable isotopes. *J. Geochemical Exploration*, 108, 81-87.
- 山崎達雄, 林正雄, 古賀昭人, 野田徹郎, 福田道博 (1978) 阿蘇カルデラ湯の谷地熱地域の蒸気井とその探査. *地熱*, 15, 205-216.
- You, C. F., Castillo, P. R., Gieskes, J. M., Chan, L. H. and Spivack, A. J. (1996) Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 140, 41-52.