

鹿児島湾北部若尊海底カルデラ熱水系の地球化学

山中 寿朗*¹ 石橋純一郎*² 片岡 聡*³
木川田喜一*⁴ 溝田 智俊*⁵ 橋本 惇*⁶

鹿児島湾北部若尊海底カルデラ熱水系の「ドルフィン3K」潜航調査によって、カルデラ底から採集された堆積物中に hydrothermal petroleum が発見された。この石油はカルデラ底のみに見られることから、カルデラ内に厚く堆積した現世堆積物を起源としていると考えられる。微生物分解の兆候である飽和直鎖炭化水素の減少が認められないことから、この石油は現在も生成が進行していると示唆される。日本で hydrothermal petroleum の生成現場が発見されたのはこれが初めてで、島弧の海底熱水活動に伴った生成現場としては世界で初めての発見である。Hydrothermal petroleum の生成条件を明らかにするためには熱水の地球化学的特徴を理解する必要があるため、潜航調査で採集した湧水及び底層水について SiO_2 , NH_4 , Cl の分析を行った。その結果、カルデラ底から採水された試料は SiO_2 濃度が有意に高く、確かに熱水が海底から湧出していることを確認した。しかし、化学合成生物群集のあるカルデラ東縁海丘上からは hydrothermal petroleum の生成も熱水の湧出も確認できなかった。

キーワード：鹿児島湾、若尊カルデラ、海底熱水活動、たぎり、hydrothermal petroleum

Geochemical studies of the hydrothermal system in Wakamiko Caldera, northern Kagoshima Bay

Toshiro YAMANAKA *⁷ Junichiro ISHIBASHI *⁸ Satoshi KATAOKA *⁹
Yoshikazu KIKAWADA *¹⁰ Chitoshi MIZOTA *¹¹ Jun HASHIMOTO *¹²

A currently forming hydrothermal petroleum is identified during "Dolphin 3K" dive studies in Wakamiko Caldera, northern Kagoshima Bay. This petroleum is considered to be derived from present sediment in the caldera floor. This is the first report on a significant content of hydrothermal petroleum related with a hydrothermal activity of island-arc. To elucidate fluid chemistry of the caldera in more detail, we report chemical composition of SiO_2 , NH_4 and Cl . As measurement of the seeping fluid and bottom water obtained from the caldera floor show high SiO_2 contents, supporting present hydrothermal activity. However at the fumarole site located on the eastern rim of the caldera, where chemoautotrophic community are observed, the bottom shimmering water can not be distinguished. Sedimentary organic components at this site has also immatured.

Key words : Kagoshima Bay, Wakamiko caldera, seafloor hydrothermal activity, fumarole, hydrothermal petroleum

-
- * 1 九州大学ベンチャービジネスラボラトリー
 - * 2 九州大学大学院理学研究科
 - * 3 九州大学理学部
 - * 4 上智大学理学部
 - * 5 岩手大学農学部
 - * 6 海洋科学技術センター海洋生態・環境研究部
 - * 7 Venture Business Laboratory, Kyushu University
 - * 8 Graduate School of Science, Kyushu University
 - * 9 Faculty of Science, Kyushu University
 - * 10 Faculty of Science, Sophia University
 - * 11 Faculty of Agriculture, Iwate University
 - * 12 Marine Ecosystem Research Department, Japan Marine Science and Technology Center

1. はじめに

鹿児島湾北部の海底には約2万年前に入戸火砕流を噴出した際できた直径約6 kmの若尊カルデラがある(荒巻, 1984)。水深200mのこのカルデラ底及びカルデラのすぐ東に位置する水深90mの海丘頂上付近からは地元で古くから「たぎり」と呼ばれている海底からの噴気と、熱水の湧出と思われる“ゆらぎ”が報告されている(小沢ら, 1976; 鹿児島県, 1978; 小坂ら, 1992; 橋本ら, 1993)(図1)。ガスの組成はCO₂を主成分とし、CH₄、N₂、H₂、H₂Sを含む火山性ガスであることが報告されている(小坂ら, 1992)。H₂Sが海水中に供給される環境は化学合成生物群集の生息に適した環境であり、実際、「ドルフィン3K」による水深約90mの海丘頂上付近噴気帯の調査によってサツマハオリムシ群集が発見された(Hashimoto *et al.*, 1993; 橋本ら, 1993)。この生物群集そばに認められた海底からの“ゆらぎ”は周囲海水温(約16℃)より12~15℃高く、pHも5.1~6.9と低い値を示し(Hashimoto *et al.*, 1993; 橋本ら, 1993)、熱水の噴出を強く示唆した。

鹿児島湾北部海域における「ドルフィン3K」潜航調査の際、若尊カルデラ底から強い石油臭を放ち、原油様の油滴を含む堆積物がたびたび採集された。堆積物を分析した結果、有機成分は堆積有機物が高温の熱水によって熱分解して生成するhydrothermal petroleumであることが判った(Yamanaka *et al.*, in press)。有機物を熱分解し、hydrothermal petroleum とするには、高温の火山ガスではなく、water/rock比の高い環境が必要であり、高温の熱水が循環していることが重要だと考えられる。鹿児島大学によって行われた鹿児島湾底の音響調査から、若尊カ

ルデラ内には最大で厚さ80mに及ぶ堆積物がカルデラ床を覆っていると推定されている(早坂, 1987)。熱水循環が起こっているならば、熱水はこの堆積物と相互作用していると考えられる。実際、カルデラ底の堆積物中では熱水活動によると考えられる黒鉱様硫化物の鉱化作用も報告されている(根建ら, 1991)。以上のように、本海域では熱水活動に起因した生物群集、hydrothermal petroleum、鉱化作用の3つの現象が確認されたことになる。

しかしながら、カルデラ底では熱水の地球化学的研究を目的に試料が採集されたことがなく、上記のサツマハオリムシ群集近傍での温度及びpH計測がほぼ唯一の情報である。熱水循環のスケールや熱水による物質のフラックスを検討することで、hydrothermal petroleum生成の制約条件や熱水鉱化作用、さらには化学合成生物群集の生態に関する検討資料が得られると期待される。そこで、堆積物中の有機成分とともに、湧水及び底層水を採集し、熱水の地球化学的研究を試みた。

2. 鹿児島湾に関するこれまでの研究

鹿児島湾は鹿児島地溝と呼ばれる構造性の地溝帯の一部を成している(露木, 1969)。湾内には現在も激しく活動を続ける桜島火山が位置するのみならず、桜島によって南北に分けられた湾口部および湾奥部にそれぞれ2つのカルデラが存在する(Matsumoto, 1943)。これらの火山は火山前線に位置するもので、そのため、鹿児島地溝は火山前線の直後に配置する構造性凹地、すなわち背弧凹地に当たると考えられる。

「たぎり」ガスの噴気孔はカルデラ内の東側及びカルデラ東縁に位置する海丘頂上に多く分布することから、カルデラ東部を画する鹿児島地溝東縁の断層に沿って地下から供給されると推察されている(早坂, 1987)。若尊カルデラのほぼ直下には桜島にマグマを供給しているマグマ溜まりの存在が推定されており(Ono *et al.*, 1978)、このマグマ溜まりが噴気及び熱水活動に寄与していると考えられる。

若尊カルデラの地質学的条件は背弧凹地に火山・熱水活動が発達しているという点などから第三紀東北日本の黒鉱鉱床生成域と対比でき、黒鉱鉱床の成因を理解する上で重要なフィールドである(Kitazato, 1979; Yamanaka *et al.*, in press)。

3. 試料及び分析

若尊カルデラ周辺の海底地形と採集点を図1に示す。水深200mのカルデラ底(Site 2; 31°39.544' N, 130°46.432' E)から採集された堆積物試料は強いガソリン臭を放し、サンプルボックス内に油膜が認められたが、水深90mの海丘上(Site 1; 31°39.519' N, 130°48.169' E)から採集された堆積物には臭いも油膜も見られなかった。有機成分の分析には1997年にSite 2から第341潜航で熊手によって採集された泥(3K#341)とSite 1から第344潜航でブッシュコア(直径4 cm)によって採集

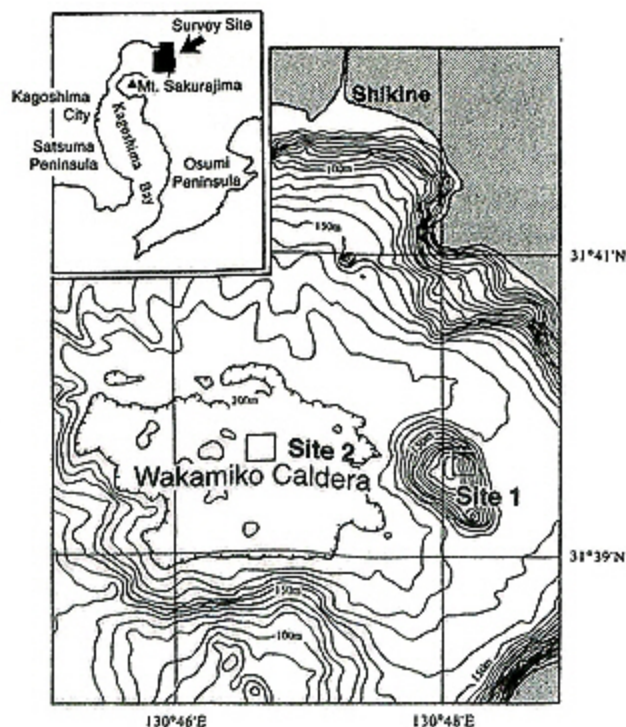


図1 調査海域
Fig. 1 Survey area

された泥 (3K#344) を用いた。

有機成分の分析は、凍結乾燥した堆積物試料からベンゼン：メタノール (3:1 by volume) 混合溶媒を用いて抽出し、カラムクロマトグラフィーによって脂肪族炭化水素 (Aliphatic HC)、芳香族炭化水素 (Aromatic HC)、アスファルト (窒素、硫黄、酸素原子を分子中に含む: asphaltic HC) の3つの分画に分けた後、前者2つについてガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS) 法にて各成分の定性・定量を行った。

湧水試料の採取は小坂ら (1992) がガス採取に用いた採集器を基に、採水口をチタン管に取り替えた真空びき採水器を用いて1998年及び1999年に行った。Site 1 では、サツマハオリムシ群集の中に採水口を横たえて試料採取を行った。Site 2 では、泡の噴出地点から少し離れた水のゆらぎが良く見える地点で、ゆらぎが出ている孔に採水口をかざして試料採取を行った。どちらのサイトにおいても、真空びきの採水器による試料採取とあわせて、ドルフィンのピークル前方に取り付けたバンドン式採水器

による底層水の採取も行った。

湧水及び底層水の pH, SiO₂, NH₄ 濃度は船上で分析した。pH は試料分配後にただちに pH 電極による測定を行った。SiO₂, NH₄ は分配した後にろ過した試料を冷蔵庫で保管し、この試料を用いて航海終了時にまとめて比色分析を行った。溶存主成分については、ろ過試料を実験室に持ち帰って滴定法や機器分析法 (原子吸光・ICP 発光分光など) により分析を行った。

4. 結果及び考察

4. 1 堆積有機成分の地球化学的研究

分析結果を表1にまとめた。3K#341及び3K#344から抽出された aliphatic HC のTICクロマトグラムを図2に、aromatic HC のTICクロマトグラムを図3に示す。これらの図から、両試料の有機組成に大きな違いがあることが判る。同試料の詳細な分析結果は Yamanaka *et al.* (in press) に報告された。

まず、Site 2 で採集された3K#341の分析結果は、堆積

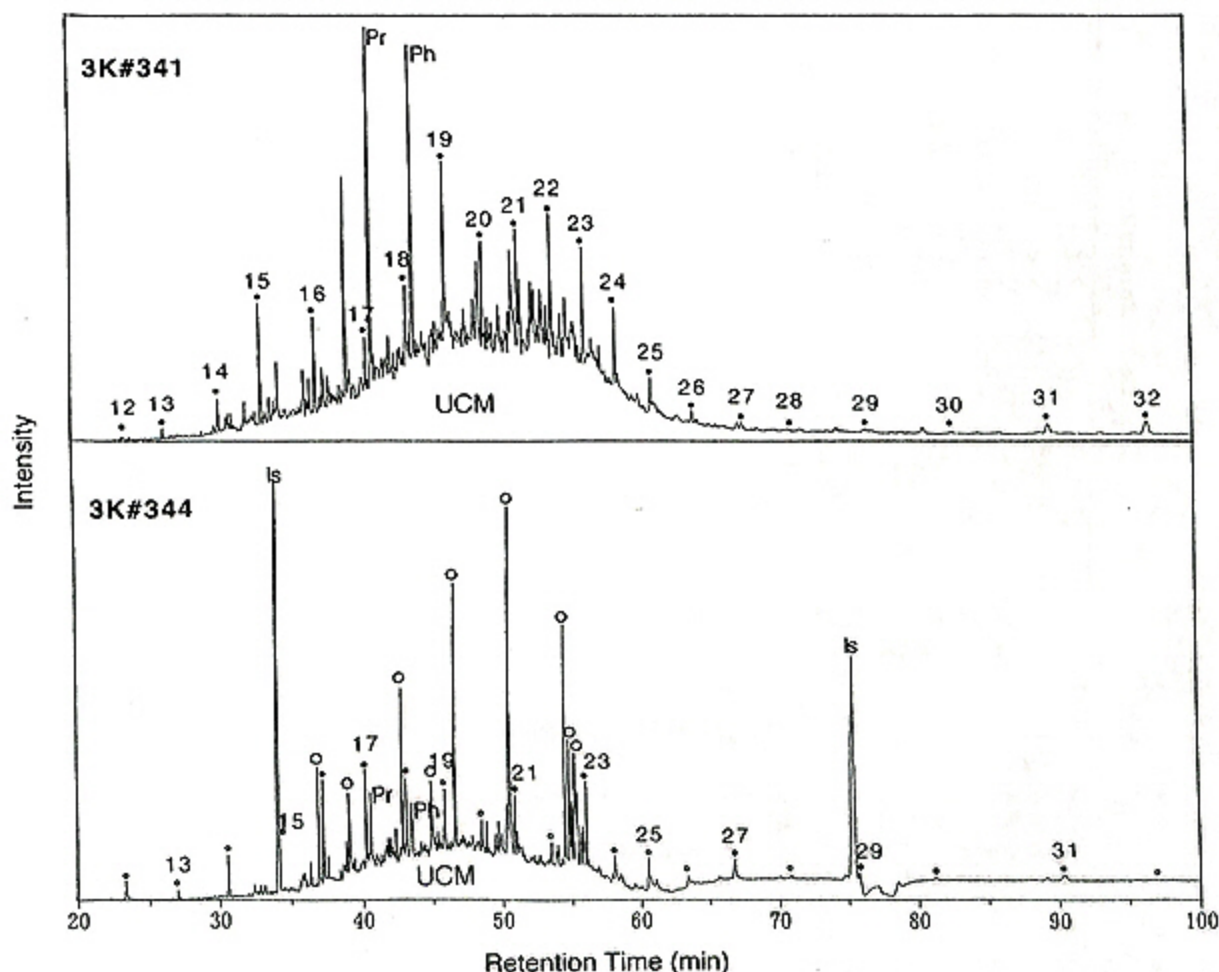


図2 脂肪族炭化水素分画のGC/MS分析によるTICクロマトグラム。試料3K#341はSite 2から、試料3K#344はSite 1から採取されたもの。黒丸はn-alkaneを示し、上の数字は炭素数を表す。白丸はalkeneを表す。Pr: プリスタン、Ph: フィタン、Is: 内部標準物質、UCM: unresolved complex mixture。

Fig.2 GC/MS TIC traces of aliphatic fractions from bitumen in the sediment samples: Sample 3K#341, obtained from Site 2. Sample 3K#344, obtained from Site 1. Solid and open circles indicate straight-chain alkanes and mono- and di-unsaturated alkenes, respectively. Numbers specify the carbon number of molecules. Pr: pristane, Ph: phytane, Is: internal standards, UCM: unresolved complex mixture.

表1 試料3K#341及び3K#344の全抽出有機成分と元素組成

Table 1 Analytical results of bulk and molecular parameters for sedimentary organic matter from Samples 3K#341 and 3K#344.

Sample	Total bitumen extract		Aliphatic hydrocarbons		Aromatic/naphthenic hydrocarbons		Asphaltic (NSO) compounds	
	Fluorescence (UV)	Total yield ($\mu\text{g/g}$ dry weight)	($\mu\text{g/g}$)	(% of total bitumen)	($\mu\text{g/g}$)	(% of total bitumen)	($\mu\text{g/g}$)	(% of total bitumen)
3K#341	Dark blue	5,220	1,083	21	3,019	58	1,119	21
3K#344***	Sky blue	527	88	17	9	2	288	55

Sample	n-Alkanes			Isoprenoids Pristane/Phytane	Extracted sulfur (mg S/g)	Elemental analyses*	
	range	C _{max}	CPI (C ₁₅₋₂₅)**			TOC (%)	N (%)
3K#341	C ₂₁₋₂₅	C ₁₁ (monomodal)	0.94	1.23	8.26	0.78	0.03
3K#344	C ₂₁₋₂₅	C _{17, C₂₁} (bimodal)	1.43	0.98	11.42	0.44	0.06

*The sediment samples were freeze-dried, treated with 1N HCl to remove CaCO₃, and dried down under vacuum prior to elemental analyses. Most of the volatile compounds were lost by this process.

**CPI(C₁₅₋₂₅): carbon preference index, calculated as $2\sum\text{odd}C_{15}-C_{25}/(\sum\text{even}C_{15}-C_{25}+\sum\text{even}C_{17}-C_{25})$

***26 wt. % of total bitumen can not through out the column chromatography, it must be quite polar components.

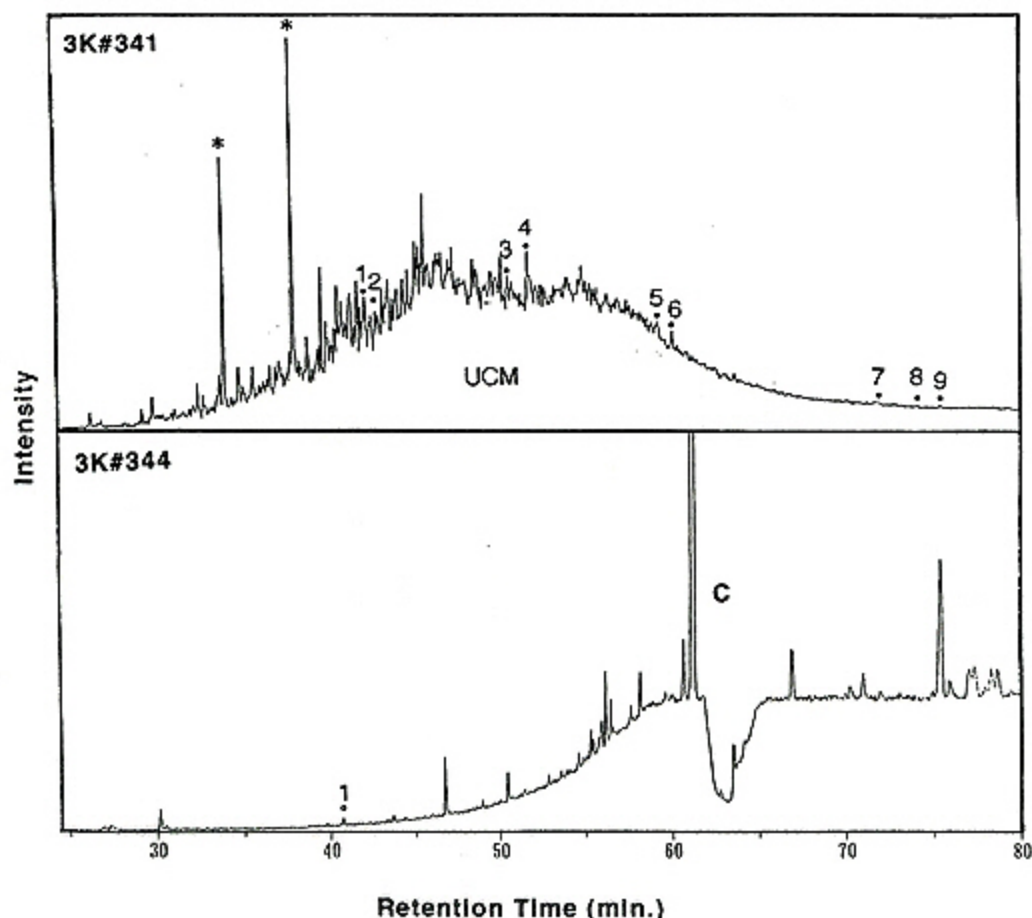


図3 芳香族炭化水素分画のTICクロマトグラム。試料3K#341はSite 2から、試料3K#344はSite 1から採取されたもの。ピーク上の数字は表3の主たるPAHに対応。*:未同定成分、C:実験室由来の汚染物質。

Fig.3 GC/MS TIC traces of the aromatic fraction in the sediment samples. Sample 3K#341, obtained from Site 2. Sample 3K#344, obtained from Site 1. Numbers indicate major PAHs in Table 3. * unknown peaks. C: contamination from the laboratory.

物中の有機成分が hydrothermal petroleum であることを示す典型的な特徴を示した。Aliphatic HC は飽和直鎖の炭化水素 (n-alkane) を顕著に含み、UCM (unresolved complex mixture) とよばれる GC では各成分に分離できない雑多な炭化水素がバックグラウンドのハンブとして現れている。UCM の存在は原油を特徴づけるものと考えら

れている。また、n-alkane を用いた有機物の熟成度指標である CPI 値 (奇数炭素数の n-alkane と偶数炭素数の n-alkane との存在比。式は表1の注釈参照) は 0.94 と 1 に極めて近い値であった。堆積初期の生物由来炭化水素は奇数炭素数の n-alkane が優位で CPI 値が大きい。堆積物の埋没が進み有機物の熟成、すなわち石油化が進むと

表2 若導カルデラ底堆積物(3K#341)有機成分のバイオマーカー及びPAHの示す熟成の程度

Table 2 Degrees of maturation represented by the indices of biomarkers and PAHs in petroleum-like hydrocarbons from the Wakamiko Caldera (Sample 3K#341) and two other hydrothermal sites.

Terpane indices	Wakamiko Caldera	Guaymas Basin*	Escanaba Trough**
C ₁₇ hopane 225 (225+228)	0.53	0.57	0.42
C ₁₉ hopane 225 (225+228)	0.59	0.53	0.45
Tu T ₁	6.25	6.4	27
Co Hopane 17(R),21(S),17a(1D),21(2D)	0.21	0.29	0.63
C ₁₇ Hopane (22R+22S) C ₁₉ Hopane	0.62		
C ₁₇ Hopane (22R+22S) C ₁₉ Hopane	0.33		
Stropane indices			
C ₁₇ stropane 205 (205+208)	0.50	0.62	0.53
C ₁₉ stropane 205 (205+208)	0.43	0.28	0.13
C ₁₇ +C ₁₉ stropane L(L-H)***	0.27		
PAH indices			
Phenanthrene/Methylphenanthrenes	0.25	0.57	3.33
Methylphenanthrene index			
MP1†	0.75	1	0.39
MP2†	0.71	1.25	0.41
MP3††	0.72	1.5	

*Data from Kvenvolden and Simoneit (1990) and Kawka and Simoneit (1994). The sample was collected by DSV Alvin, dive 1172.

**Data from Kvenvolden and Simoneit (1990). The sample was collected by DSV Sea Cliff, dive 699.

***So-stropane (C₁₇+C₁₉)/C₁₇+C₁₉+C₂₁+C₂₃ ratio

†Ratios as defined by Radke et al. (1992)

††Ratio as defined by Garrigues et al. (1986)

表3 若導カルデラ底試料3K#341中のPAH濃度

Table 3 Concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in Sample 3K#341 obtained from the Wakamiko Caldera.

Compounds	No.*	μg/g dry weight	μg/mg-bitumen
Methylnaphthalene		6.6	1.3
Dimethylnaphthalene		7.6	1.5
Fluorene		0.4	0.1
Phenanthrene	1	20.5	3.9
Methylphenanthrenes		0.0	0.0
Anthracene	2	15.7	3.0
Fluoranthene	3	3.5	0.7
Pyrene	4	40.6	7.8
Benzantracene	5	5.4	1.0
Chrysene(+Triphenylene)	6	6.7	1.3
Benzo(b, k)fluoranthenes	7	1.7	0.3
Benzo(a, e)pyrenes	8	2.5	0.5
Perylene	9	2.1	0.4
Indenopyrene		0.2	0.0
Benzo(ghi)perylene		0.6	0.1

*See Fig. 3.

1に近づく(Cooper and Bray, 1963; Simoneit, 1978)。Aromatic HCについてもUCMの存在が明らかで(図3)、熱分解性の多環式芳香族炭化水素(PAH)であるpyrene, benzofluoranthene, indeopyrene, benzoperyleneなども高濃度で検出され(表2)、coroneneも検出された。そのひとつであるpyreneの濃度(7800 ng/g-bitumen)は、Guaymas海盆のhydrothermal petroleum中の同成分濃度(91~1400 ng/mg-bitumen; Kawka and Simoneit, 1990)を越えるものであった。またバイオマーカーを用いた熟成度指標についても既存のhydrothermal petroleumの値と匹敵するものである(表3)。n-alkaneは微生物による分解を受けやすいたが、このピークが顕著に認められることから、炭化水素の微生物分解よりその生成が卓越していると考えられ、有機物の熱分解が今なお進行中であることを示唆し

ている。

これに対してSite 1で採集された3K#344の分析結果は、堆積物中の有機成分が未熟成であり、熱水活動の影響を受けたとは考えにくい。Aliphatic HCは不飽和結合を持った直鎖炭化水素(alkene)がn-alkaneより顕著な成分として検出され、CPI値は1.43と比較的低いが、UCMはわずかである。Alkeneは初期熟成作用に対して不安定で、堆積物表層で急速に減少する成分であることから(Johnson and Calder, 1973)、その場で活動する生物に由来すると考えた。また、Aromatic HCは抽出有機物のわずか2%しか含まれず、なかでもPAHはトレースレベルであり、熱分解性PAHは、唯一phenanthrene (<80 ng/g-bitumen)を除き検出されなかった。

以上の結果から、Site 2(カルデラ底)でのみhydrothermal petroleumが生成しており、Site 1では有機物が未熟成であった。このことから、hydrothermal petroleumはカルデラ底に堆積した現世堆積物を起源としている可能性がもっとも高い。Site 1でhydrothermal petroleumの生成が見られなかった理由としては、地形的な高まりでSite 2に比べ堆積物が薄いのでhydrothermal petroleum生成に至っていない、もしくは熱水活動がないことの2つが考えられる。

4.2 湧水及び底層水の地球化学的研究

溶存無機化学成分の分析結果の一部を図4に示した。グラフの横軸には熱水成分としてSiO₂濃度をとっている。SiO₂は熱水と岩石の反応によって容易に岩石から熱水中に溶解することから、熱水成分の指標物質として(特に低温熱水の場合に)良く用いられる。Site 1(水深100 m)から採取された試料のSiO₂濃度(図中+印)はいずれも25-30 μmol/Lの範囲にあり、この深度の通常の海水中SiO₂濃度(図中●印)と区別ができない。これに対してSite 2(水深200 m)の湧水孔から最高132℃の湧出が確認され、採取された試料は最高300 μmol/L近くの高いSiO₂濃度を示している。Site 2では湧水のゆらぎもはっきり見えており、岩石と反応した熱水がゆるやかではあるが海底から噴出していることが確認された。

さらに図4を見ると明らかなように、Site 2から採集された湧水試料3K#411や3K#373で見られるSiO₂濃度の上昇はpHの低下やNH₄濃度の上昇との間に高い相関関係を示している。この結果は、熱水が周囲の海水によって希釈されたものをサンプリングした結果であると考えられると説明できる。言い換えれば図にあらわれる直線関係は、熱水と海水との混合直線である。Site 1の試料に関しては何ら相関が認められず、本研究では熱水が湧出しているという証拠が得られなかった。

この混合直線を外挿すれば、海水の混合を受けない熱水の化学的性質が推定できる。例えばSiO₂-Clの関係からは熱水のCl濃度が海水より低いことが推定され、海底下で沸騰をしていることが暗示される。またSiO₂-NH₄の関係からは熱水が高いNH₄濃度を示すことが推定され、熱水循環の過程で堆積物中の有機物を分解したものを取り

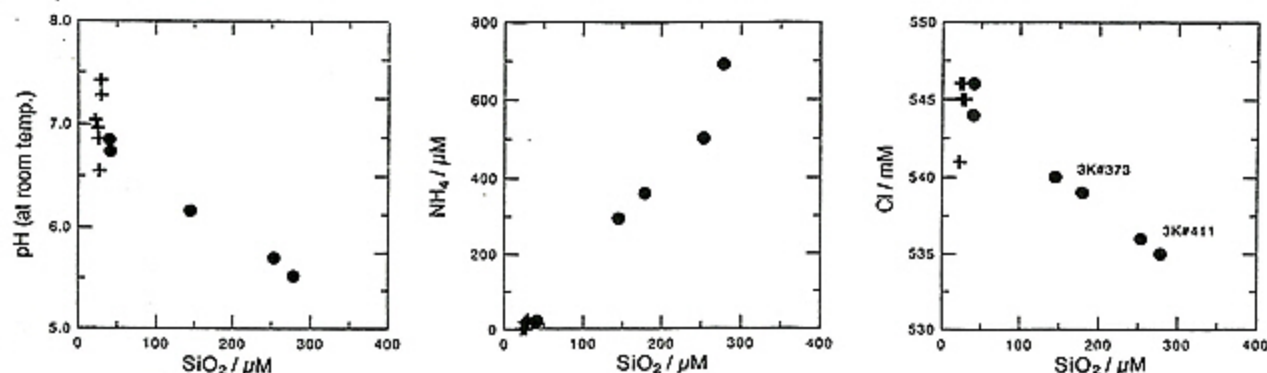


図4 湧水及び底層水試料の SiO_2 濃度と pH・ NH_4 ・Cl との関係。シンボルは、+ : Site 1, ● : Site 2。
 Fig. 4 Relationship of pH vs SiO_2 , NH_4 vs SiO_2 and Cl vs SiO_2 of seeping water and bottom water collected from Site 1 (+) and Site 2 (●).

込んでいることが示唆される。さらに SiO_2 -pH の関係からは熱水の pH がきわめて低いこと、すなわち二酸化炭素の濃度が高いことが暗示される。しかし、今回採取された試料では SiO_2 濃度の上昇はわずかであり、図4に見られた関係をそのまま熱水の温度に外挿して考えることには多くの不確定さを伴うことが避けられない。「しんかい2000」に搭載された海洋研型熱水採水器などによって、海水の混合をあまり受けていない熱水を採取することが熱水の化学的性質の解明に不可欠である。

5. おわりに

若尊カルデラにおいて火山活動及び海底熱水活動に起因した硫化物の鉱化作用やサツマハオリムシといった化学合成生物群集の発見に続き、hydrothermal petroleum の生成も明らかとなった。鉱化作用や hydrothermal petroleum の生成機構を明らかにするためには熱水のエンドメンバーの性質を詳細に知る必要がある。これまでに、本地域では様々な地球科学的研究が行われ、また、ドルフィン3K 潜航調査でも興味ある成果が多く得られている。しかしながら、熱水そのものの地球化学的研究は、カルデラ底から湧出するゆらぎが明らかに熱水であることを確認したが、熱水のエンドメンバーを推定するに足りる質の良い熱水試料が採集されたとは言えない。また、サツマハオリムシの群集がある Site 1 では熱水の湧出を示す証拠は本研究では認められなかった。

若尊カルデラ熱水系の地球科学的研究の上できわめて重要な点は、島弧を特徴づける黒鉱様の熱水鉱化作用が起こっている場所で hydrothermal petroleum が同時生成していることである。第三紀東北日本グリーンタフ地域における石油と黒鉱鉱床はいくつかの共通した地球化学的特徴を有し、生成時期及び空間配列も酷似していることから、両鉱床を同源とする説もある (Kajiwara and Sasaki, 1987)。若尊カルデラにおける発見から、東北日本グリーンタフ地域の石油と黒鉱が熱水活動によって同時生成したという新たな仮説も検討されている (Yamanaka et al., in press)。東北日本をはじめとした島弧における石油の成因及び黒鉱鉱床の生成過程を理解する上でも、本地域

における熱水活動の徹底した地球化学的研究が必要である。

謝 辞

潜航調査に際しては、「ドルフィン3K」潜航チームの皆様、並びに「なつしま」の乗組員の皆様には大変お世話になりました。また、試料の採集には、「たぎり」研究に参加されている海洋科学技術センターの研究者の方々及び鹿児島大学をはじめとした諸先生方のご理解とご協力を頂きました。記して深く感謝いたします。

引用文献

- S. Aramaki, "Formation of the Aira Caldera, Southern Kyushu, ~22,000 years ago", *Jour. Geophys. Res.*, **89**, 8485-8501 (1984).
- J. E. Cooper and E. E. Bray, "A postulated role of fatty acids in petroleum formation", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 1113-1127 (1963).
- P. Garrigues, R. De Sury, M. L. Angelin, J. Bellocq, J. L. Oudin, and M. Ewald, "Relation of the methylated aromatic hydrocarbon distribution pattern to the maturity of organic matter in ancient sediments from the Mahakam Delta", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 375-384 (1988).
- 橋本博・藤倉克則・三浦知之・小坂丈予, "有光層におけるハオリムシの発見", しんかいシンポジウム報告書, **9**, 321-326 (1993).
- J. Hashimoto, T. Miura, K. Fujikura and J. Osaka, "Discovery of vestimentiferan tube-worms in the euphotic zone", *Zool. Sci.*, **10**, 1063-1067 (1993).
- 早坂祥三, "鹿児島湾の地質構造", *地団研専報*, **33**, 225-233 (1987).
- R. W. Johnson and J. A. Calder, "Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1943-1955 (1973).
- 鹿児島県, "鹿児島湾の水銀に関わる環境調査報告書", 1-38 (1978).
- Y. Kajiwara and A. Sasaki, "Sulfur Isotope Similarity Between

- Crude Oils and Kuroko Sulfides from the Green Tuff Region of Northeastern Japan", *Mining Geology*, **37**, 199-203 (1987).
- O. E. Kawka and B. R. T. Simoneit, "Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleum from the Guaymas Basin spreading center". *Appl. Geochem.*, **5**, 17-27 (1990).
- O. E. Kawka and B. R. T. Simoneit, "Hydrothermal pyrolysis of organic matter in Guaymas Basin: I. Composition of hydrocarbon distributions in subsurface sediments and seabed petroleum", *Org. Geochem.*, **22**, 947-978 (1994).
- 木村政昭, "沖繩トラフ中央地溝の形成", *地質学論集*, **22**, 141-157 (1983).
- H. Kitazato, "Marine paleobathymetry and paleotopography of the Hokuroku District during the time of the Kuroko deposition, based on foraminiferal assemblages", *Mining Geology*, **299**, 207-216 (1979).
- K. A. Kvenvolden and B. R. T. Simoneit, "Hydrothermally derived petroleum: Examples from Guaymas Basin, Gulf of California, and Escanaba Trough, Northeast Pacific Ocean", *AAPG Bulletin*, **74**, 223-237 (1990).
- T. Matsumoto, "The four Gigantic Caldera Volcanoes of Kyushu, Japan", *Jour. Geol. Geogr.*, **19**, 1-57 (1943).
- 根建心具・三浦知之・橋本惇, "鹿児島湾「たぎり」活動に伴う硫黄の挙動", 第14回しんかいシンポジウム予稿集, 35-36 (1997).
- 根建心具・上野宏共・大木公彦・志賀美英・早坂祥三・小坂丈予・野上健治・伊藤信夫・橋本惇, "鹿児島湾北部、若御子カルデラの「たぎり」湧出部における底質および硫化物脈", *海洋科学技術センター試験研究報告*, 235-243 (1991).
- K. Ono, K. Ito, I. Hasegawa, K. Ichikawa, T. Iizuka, T. Kakuta, and H. Suzuki, "Explosion seismic studies in south Kyushu, especially around the Sakura-jima volcano", *J. Phys. Earth*, **26**, S309-S319 (1978).
- 小坂丈予・平林順一・野上健治・黒崎誠・橋本惇, "鹿児島湾北部の海底噴気ガス成分の変化と火山活動の推移", *しんかいシンポジウム報告書*, 75-80 (1992).
- 小沢竹二郎・小坂丈予・平林順一, "鹿児島湾北部の海底噴気と海水温度" pp.41-52. 文部省総研「桜島火山海底噴火による鹿児島湾北部の環境変化に関する研究」(代表者・小坂丈予), *調査報告書* (1976).
- M. Radke, D. H. Welte and H. Willsch, "Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1-10 (1982).
- B. R. T. Simoneit, "The organic chemistry of marine sediments", pp. 233-311, In *Chemical Oceanography 7* (Academic Press, New York, 1978), Edited by J. P. Riley and R. Chester.
- B. R. T. Simoneit, "Hydrothermal alteration of organic matter in marine and terrestrial systems", pp.397-418, In: *Organic Geochemistry* (Plenum Press, New York, 1993). Edited by M. H. Engel and S. A. Macko.
- B. R. T. Simoneit and P. F. Lonsdale, "Hydrothermal petroleum in mineralized mounds at the seabed of Guaymas Basin", *Nature*, **295**, 198-202 (1982).
- 露木利貞, "九州地方における温泉の地質学的研究(第5報)鹿児島地溝内の温泉と特に温泉貯留体について", *鹿児島大学理学部紀要(地学・生物学)*, **2**, 85-101 (1969).
- T. Yamanaka, C. Mizota, T. Murai and J. Hashimoto, "A currently forming petroleum associated with hydrothermal mineralization in a submarine caldera, Kagoshima Bay, Japan", *Geochem. J.*, (in press).

(原稿受理: 1999年8月18日)