

## 長崎県橘湾における浅海底熱水系－II 海底熱水の化学的特徴

武田 重信

### Shallow submarine hydrothermal system in Tachibana Bay, Nagasaki, Japan-II Chemical characteristics of submarine hot springwater

Shigenobu TAKEDA

#### Abstract

A shallow submarine hydrothermal system at 22 m depth in Tachibana Bay, Nagasaki, Japan was studied. Submarine hot springwaters and sediments of the vent sites were collected for analyses of chemical composition. Temperature of the submarine hot springwater at the vents was measured at 70~80°C, and clear decreases in pH and salinity were observed in relation to surrounding seawater. Si(OH)<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and Mn were enriched in the submarine hot springwater, but Fe was relatively low compared with the onshore hot springwater near the coast. Black-color sediments with high concentrations of Fe, S, Sb and As indicate the preferential removal of Fe relative to Mn during transportation of the hot springwater under the seafloor. Supply of inorganic nutrients such as NH<sub>4</sub><sup>+</sup> from the vents may stimulate phytoplankton production near the shallow submarine hydrothermal system during the stratified summer.

**Key words** : 熱水系 Hydrothermal system, 栄養塩 Nutrient, 重金属 Heavy metal, 堆積物 Sediment, 橘湾 Tachibana Bay

長崎県の橘湾には浅海底熱水系が存在することが知られており、湾東岸に位置する小浜温泉地先の水深16~20mの海底岩盤の隙間や岩礁帯の噴出口から熱水が出ていたことが1971年の潜水調査によって確認されている<sup>1)</sup>ほか、詳細位置は不明であるが水深22m付近で採取された熱水および熱水噴出口付近の堆積物から好熱性の真正細菌や超好熱古細菌が採取されている。<sup>2,3)</sup> また、水深30m以上の沖合域でも、直径1~3cmの気泡の噴出が、魚群探知機もしくは海面からの目視によって1991年<sup>1)</sup>、1994年<sup>2)</sup>、2003年<sup>3)</sup>に確認されている (Fig. 1)。我々が2011年に実施した海洋調査では、小浜温泉沖合の水深33~34m付近に広がる谷状部斜面の複数箇所噴気が確認され、高温の海底堆積物表面に見られる多数の小孔

から湧水していることが示唆された。<sup>4)</sup> しかしながら、これらの熱水の化学的性質についてはほとんど分かっておらず、水深22mで採取された128°Cの熱水の pH が8.7であったことが報告されているのみである。<sup>3)</sup>

堆積物中での化学反応を経た熱水には、アンモニアや溶存ケイ酸、鉄などの栄養素が多く含まれているだけでなく、硫化水素やヒ素など生物活動に悪影響を及ぼし得る化学物質も含まれている可能性がある。<sup>5-7)</sup> また、熱水由来の銅、亜鉛、鉄、ヒ素などが噴出口の近傍に沈殿堆積することも報告されている。<sup>8)</sup> このため、浅海域に噴出する熱水が、プランクトンやベントス、魚類など沿岸生態系の様々な生物群にどのような影響を及ぼしているのかを明らかにするためには、

<sup>1)</sup> 橘湾気泡噴出地点について、第七管区海上保安本部水路部水路課 (1991年4月8日)

<sup>2)</sup> 橘湾湧出気泡調査報告書、第七管区海上保安本部水路部水路課 (1994年9月27日)

<sup>3)</sup> 長崎大学水産学部附属練習船鶴洋丸179次航海 (2003年7月26~28日, 橋本惇, 私信)

まず熱水に含まれる化学物質の濃度を正確に把握し、そのデータを噴出水量や物理的な拡散状況と関連付けて解析を進めていく必要がある。

そこで本研究では、ダイバーによるサンプリングが可能な小浜温泉地先の水深22m付近の浅海熱水系を対象として、海底から噴出する熱水の化学的特性ならびに噴出口周辺の堆積物の化学組成を明らかにすることを目的とした。

## 方法

橋湾小浜温泉地先での試料採取は、2015年11月17日に実施されたダイバーによる潜水調査において行った。目視観察により熱水の噴出が確認された水深22m地点 (32°43.529'N; 130°12.118'E; Fig. 1) において、計3ヶ所 (A~C) の噴出口から熱水を採取するとともに、各噴出口近傍の堆積物を採取した (Fig. 2)。A は口径が数 cm の大きさの単独の噴出口、B は複数の噴出口が集まっている場所で、そのうちの幅20cm程の海底の割れ目状の噴出口から採取した、C は口径1cm程度の小さい単独の噴出口であった。熱水の採取には、内径4mmのテフロン製チューブおよびテフロン製2方コックを装着したポリプロピレン製60ml シリンジを用い、チューブの先端を熱水噴出口に差し込んだ状態で熱水をシリンジ内に吸引した後、コックを閉じて密閉した状態で数時間以内に研究室に持ち帰った。採水時には、棒状温度計を熱水噴出口に差し込み、水温を測定した。堆積物の採取には、先

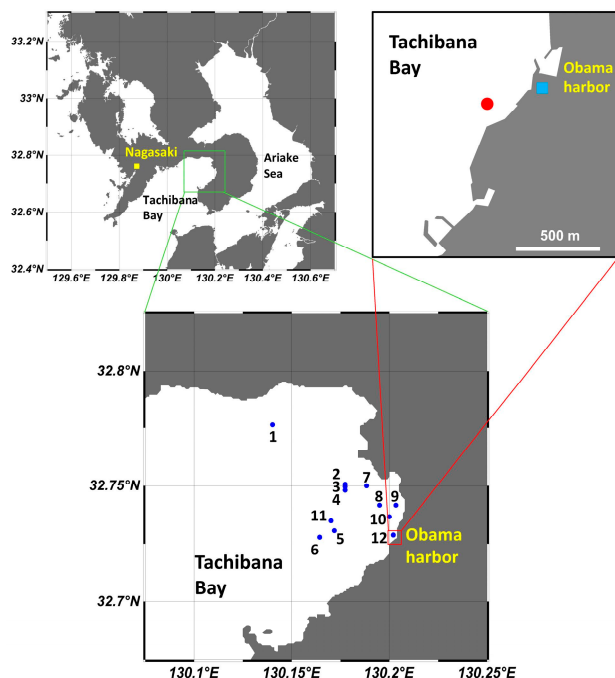


Fig. 1 Location of the observation area of the hydrothermal system in Tachibana Bay, Nagasaki, Japan. Upper right panel: ●, Sampling site of submarine hot springwater; ■, the onshore Obama hot-spring facility. Lower panel: ●, Location of the gas bubbles observations in March 1991 (No.1-6)<sup>1</sup>, September 1994 (No.7-10)<sup>2</sup>, July 2003 (No.11)<sup>3</sup>, and May/August 2011 (No.12).<sup>4</sup>

端を切断した内径29mmの円筒状ポリプロピレン製60ml シリンジを用い、海底面に直角にシリンジを差し込んで堆積物をコア状にシリンジ内に取り込んだ後、シリコン製ゴム栓で密閉して研究室に持ち帰った。比較のため、熱水噴出場所から約50m離れた地点においても、海底付近の海水 (周辺海水) と、堆積物を同様に採取した。熱水・周辺海水および堆積物の採取に用いた上記の器具類は、無リン・アルカリ性洗剤 (エキストラ MA05) および10%塩酸 (特級) にそれぞれ1晩浸漬し、純水 (Milli-Q 水) ですすいで洗浄した。

熱水・周辺海水試料は、0.1N 塩酸 (精密分析用) および純水で洗浄済の孔径0.2 $\mu$ m フィルター (アクロディスク PF) をシリンジに装着して加圧ろ過した。ろ液は、栄養塩分析用として純水洗浄済のアクリル製スピッツ管へ、微量元素分析用として酸洗浄済の高密度ポリエチレン製ボトルへ、それぞれ共洗い3回の後に採取した。栄養塩試料は4°Cで冷蔵保存、微量元素分析用試料は20%塩酸 (Tamapure-AA-100) をクリーンベンチ内で添加して pH<1.7として約1年間室温保存した。また、試料水の塩分を小型メモリー水温塩分計 (INFINITY-CT) で、pHを標準緩衝液 (JIS-Z8802準拠) で校正済みの ISFET 電極型 pHメーター (ファッション C-73) でそれぞれ測定した

栄養塩分析用試料は、1晩冷蔵 (4°C) 保存した後、オートアナライザー (BLTEC, AACS-IV) を用いて、標準の比色分析法により硝酸塩、亜硝酸塩、アンモニウム塩、リン酸塩、溶存ケイ酸の濃度を測定した。

微量元素分析用試料は、0.1N 硝酸 (Tamapure-AA-100) で4倍希釈した後、ICP 発光分析装置 (堀場製作所, ULTIMA2) を用いて鉄、マンガン、カドミウムを測定した。標準液は、ICP用単元素標準原液 (SPEX CertiPrep, Assurance Grade) を混合して0.1N 硝酸で希釈調製し、検量線法により各濃度を求めた。

海底堆積物試料は、1晩冷蔵 (4°C) 保存した後、シリンジから押し出して表面から深さ1cm毎にスライスし、50ml ポリプロピレン製遠沈管に分取した。その後、遠心分離

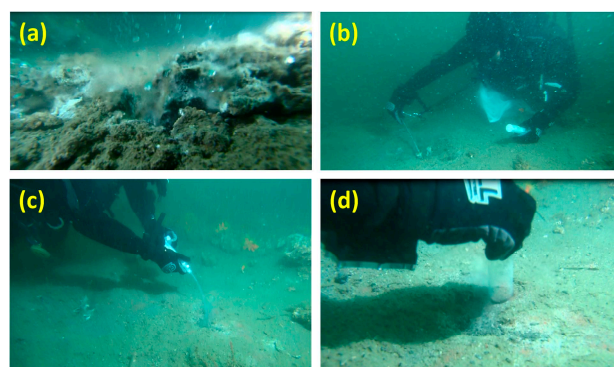


Fig. 2 Underwater photos of the submarine hot springwater sampling sites (22 m depth) near the Obama harbor in Tachibana Bay. a) hot springwater vent, b) temperature measurement, c) springwater sampling using a polypropylene syringe with a Teflon tubing, and d) sediment core sampling using a polypropylene pipe.

(3500rpm, 15分)により間隙水を上澄み液として取り除き、残った堆積物を90°Cで一晩乾燥し、粉碎してデシケータ内に保存した。調製した堆積物試料は、ポリプロピレンフィルム(5 μm厚)を底面に装着した粉体用プラスチック容器(7 ml容量)に入れて、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(島津製作所, EDX-800HS)により元素分析を行った。X 線照射のコリメータは直径10mmとし、大気圧条件下にて加速電圧50kV;取り込みエネルギー範囲0~40keVで、C~Uの各元素の蛍光 X 線強度を積分時間300秒でカウントした。得られたデータに基づき、Na~Uの各元素の重量%をファンダメンタルパラメータ法<sup>9)</sup>により定性定量した。

結果および考察

浅海底熱水の化学的特性

小浜温泉地先の水深22m付近の浅海熱水系で現場観測された熱水の水温は70~80°Cで、周辺海水(20°C)と比べて著しく高かったものの、過去に報告されているような100°C以上の高温<sup>2,3)</sup>には達していなかった(Table 1)。塩分は、周辺海水よりも低くなっており、複数の噴出口が集まって流量が多かった B 地点では通常の海水の約半分程度の値を示した。従って、これらの熱水は、海水が海底堆積物の深部に浸透して加熱されて生じたものではなく、陸起源の地下水が加熱され、海水と混合したものと推察される。pHは、周辺海水と比べていずれの熱水も酸性側に傾いており、塩分と対応してB地点の熱水が最も低い6付近の値を示した。また、B地点の熱水試料からは、硫化水素臭が確認された。小浜港の岸壁近くにある陸上温泉施設(小浜マリパーク)の温泉水<sup>4)</sup>では、硫化水素が検出しておらず、pHも8.1と高いことから、今回採取された熱水は、陸上温泉施設に湧き出している温泉水とは系統の異なる地下水に由来するものと考えられる。

熱水の栄養塩濃度は、溶存ケイ酸とアンモニウム塩が著しく高くなっていた(Table 1, Fig. 3)。また、B地点の熱水では、周辺海水と比べて、硝酸塩と亜硝酸塩の濃度が低く、リン酸塩濃度はやや高い値を示した。各熱水に含まれる溶存ケイ酸とアンモニウム塩の濃度は、塩分と逆相関の関係を示し(Fig. 4)、熱水中におけるこれらの濃度は、地下水と海水の物理的な混合希釈によってほぼ決定されていることが分

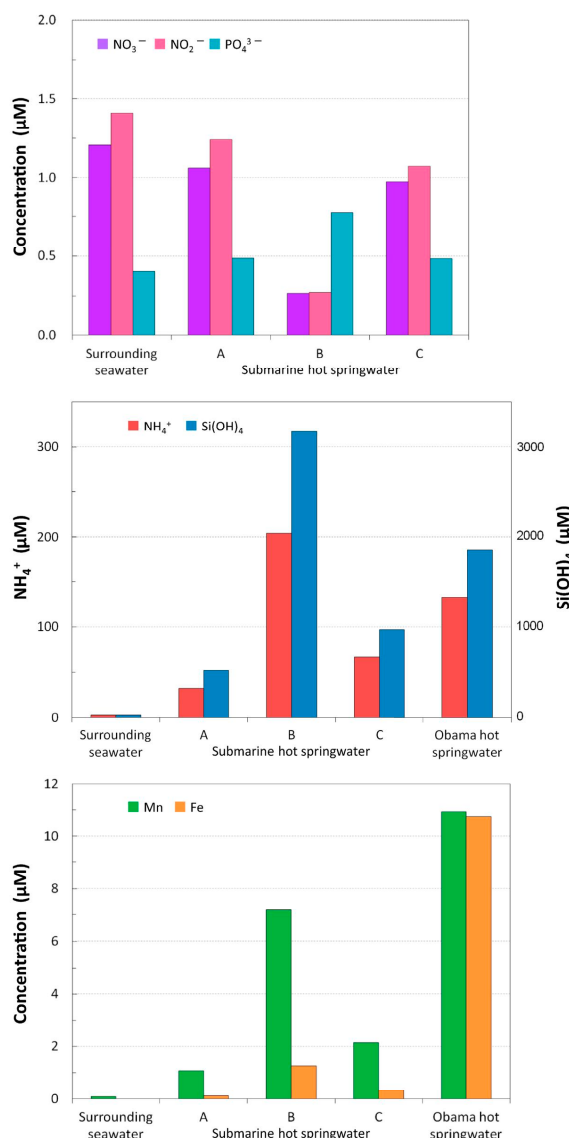


Fig. 3 Nutrients and heavy metals concentrations of the surrounding seawater and the submarine hot springwaters collected near the Obama harbor in November 2015 (this study), and those of the onshore hot springwater of the Obama hot-spring facility measured in August 2009.<sup>4)</sup>

Table 1 Chemical composition of the submarine hot springwaters and surrounding seawater collected near the Obama harbor in November 2015.

	Temp. (°C)	Salinity	pH	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μM)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (μM)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (μM)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (μM)	Si(OH) <sub>4</sub> (μM)	Fe (μM)	Mn (μM)	Cd (nM)
Surrounding seawater	20	31.8	8.00	1.21	1.41	2.5	0.40	25.8	N.D.*	0.09	7
Submarine hot springwater											
A	70	29.1	6.95	1.06	1.24	32.5	0.48	519	0.11	1.08	7
B	80	15.6	5.99	0.27	0.27	204	0.77	3170	1.26	7.18	25
C	80	26.8	6.52	0.97	1.07	67.3	0.48	967	0.33	2.14	14

\* Not detected

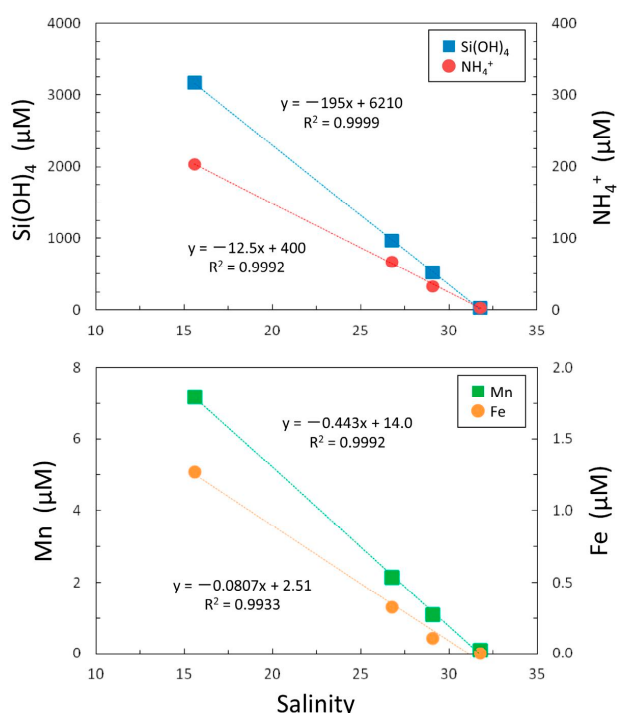


Fig. 4 Scatter plots of nutrients and heavy metals concentrations of the surrounding seawater and the submarine hot springwaters against salinity. Dotted lines and numerical formulas are linear regressions for each parameter.

かる。また、熱水の  $\text{Si(OH)}_4/\text{NH}_4^+$  のモル比は約15.5で、陸上温泉施設の温泉水 (13.9) より大きい値であった。溶存ケイ酸およびアンモニウム塩と塩分との相関関係式から、塩分0の時、すなわち熱水の起源となる地下水の溶存ケイ酸およびアンモニウム塩の濃度を見積もると、それぞれ6210 $\mu\text{M}$ および400 $\mu\text{M}$ と推定された。熱水の起源となる地下水の溶存ケイ酸の推定濃度は、陸上温泉施設の温泉水の3.4倍に相当すること、実際に B 地点の熱水では陸上温泉施設の温泉水より高濃度の溶存ケイ酸とアンモニウム塩が検出されていたことを合わせて考えると、この浅海熱水は地下・海底下での輸送過程における岩石風化の影響を強く受けていたことが示唆される。

熱水の溶存金属濃度は、マンガンが特に高く、鉄とカドミウムについても周辺海水と比べて増加していた (Table 1, Fig. 3)。マンガンと鉄濃度は、溶存ケイ酸およびアンモニウム塩の結果と同様に、塩分と逆相関の関係を示し (Fig. 4)、熱水中濃度は海水との物理的な混合希釈によって主に支配されていたことがわかる。陸上温泉施設の温泉水にはマンガンと鉄がほぼ同程度の濃度で含まれていたのに対し、熱水では Fe/Mn モル比が0.1~0.2と小さくなっていた。その原因として、溶存酸素を豊富に含む周辺海水との混合により熱水中の二価鉄イオンが酸化されて難溶性の水酸化鉄に変化した可能性と、B 地点の熱水で硫化水素臭が認められたことから、溶存鉄の一部が地下・海底下での輸送過程において硫化鉄として沈殿除去された可能性の二つが考えられる。しかし、熱水噴出後に起こる前者の影響が大きい場合、理論的に

は、熱水の溶存鉄濃度が塩分に対して下に凸の変化を示すはずであるのに対して、今回観測された熱水では直線性の保存性成分的な変化が認められたことから (Fig. 4)、後者の寄与が大きかったものと推定される。

以上のように、小浜温泉地先の水深22m付近の海底から噴出する浅海熱水の化学的な特徴として、溶存ケイ酸、アンモニウム塩、溶存マンガン濃度が高く、塩分が16以下で、pHが6前後の酸性側に傾き、硫化水素を含有することが明らかになった。浅海熱水の化学組成に関しては、地中海ミロス島 (水深10m) における pH 5.24~7.97で一部硫化水素を含む熱水について、0~3400 $\mu\text{M}$ の溶存ケイ酸、19~578 $\mu\text{M}$ のアンモニウム塩、1~171 $\mu\text{M}$ の溶存マンガン濃度が報告されている。<sup>10)</sup> また、バハ・カリフォルニア半島 (水深30m) における pH 6.1および温度102 $^{\circ}\text{C}$ で硫化水素を含む熱水について、2600 $\mu\text{M}$ の溶存ケイ酸、15 $\mu\text{M}$ の溶存マンガン、13~17 $\mu\text{M}$ の溶存鉄、0.3nMの溶存カドミウム濃度が報告されている。<sup>5)</sup> このバハ・カリフォルニア半島の熱水の溶存カドミウム濃度は周辺海水の約半分に低下していたが、<sup>5)</sup> 地中海サントリーニ島の熱水には、周辺海水と比べて3360倍の溶存鉄、300倍の溶存マンガン、8倍の溶存カドミウムが検出されており、<sup>11)</sup> 熱水中の溶存微量金属濃度は、海底の地質学的な特性を受けて変化すると考えられている。本研究の結果は、既存の報告と概ね似通った濃度範囲にあるが、小浜温泉地先の浅海熱水は、マンガンに比べて相対的に鉄濃度が低いという特徴を有し、硫化物形成などによって推定される鉄除去過程の影響を強く受けている点が異なっていた。

#### 浅海熱水噴出口の堆積物の化学組成

浅海熱水噴出口で採取された堆積物の性状については、以下のような特徴が見られた (Fig. 5)。A 地点では、表層が1cmほどの厚みで暗褐色の泥によって覆われ、その下には2cmほど赤色の砂泥が存在し、さらにその下層は黒色の砂泥となっていた。熱水噴出量の多かった B 地点では、表層2cmほどが赤色を帯びた砂礫で構成され、その下層には黒灰色の砂泥が存在した。C 地点では、表面から下層まで黒灰色の粗い砂泥となっていた。一方、浅海熱水系から離れた場所の堆積物は、表層3cmほどが細かい褐色泥で覆われ、その下層に茶色系の砂泥が存在していた。これらの結果から、噴出口周辺では、熱水の流動によって比重の軽い泥などが流失するとともに、還元的な環境が堆積物表面付近にまで及んでいたことが伺われる。

堆積物の元素組成については、いずれもケイ素とアルミを主成分として含んでいたが、鉄に関して B 地点の表面付近で少なく、C 地点では全層で他の採取地点よりも多くなっていた (Table 2, Fig. 6)。C 地点では、イオウの含量も全層で顕著に多くなっており、熱水由来と思われる黒色の硫化鉄が沈着していたことが分かる。含有率1%以下の微量元素については、B 地点の表層でマンガンが少なかったことと、C 地点の全層でヒ素が検出されたことが特徴的であった。ヒ素も熱水由来のものが難溶性の硫化物となって沈着したと推察される。また、アンチモン、バリウム、ヒ素は、浅海熱水系

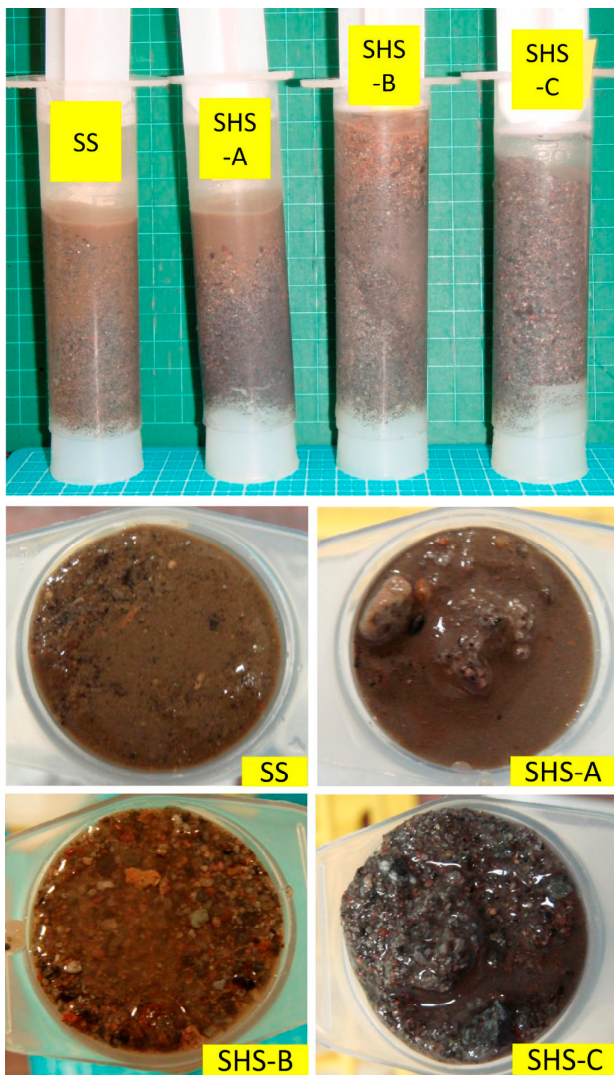


Fig. 5 Photos of sediment core samples (29 mm diameter) collected at the sampling sites of the submarine hot springwaters (SHS-A ~ C) and the surrounding seawater (SS) in November 2015. Upper panel, side view; lower four panels, surface view of the sediment core.

から離れた場所の堆積物からは検出されなかった。鉄およびイオウの含有率が高く、ヒ素が存在するという C 地点の堆積物の特徴は、2011年に小浜沖の水深33~34mの地点で採取された黒色高温堆積物の結果<sup>4)</sup>と一致するものであった。カリブ海ドミニカ島の水深1~5mの熱水放出・噴気場所の堆積物においても、鉄、アンチモン、ヒ素の含量が増加し、マンガンが減少していたとの報告があり、地下水と海水の混合割合の変化が熱水と噴出口堆積物の化学組成に影響を及ぼすことが指摘されている。<sup>12)</sup>さらに、鹿児島湾桜島北東の海底約200mで活発な噴気活動が見られる若尊カルデラでは、堆積物中の個別粒子分析によりアンチモンを含む輝安鉱、バリウ

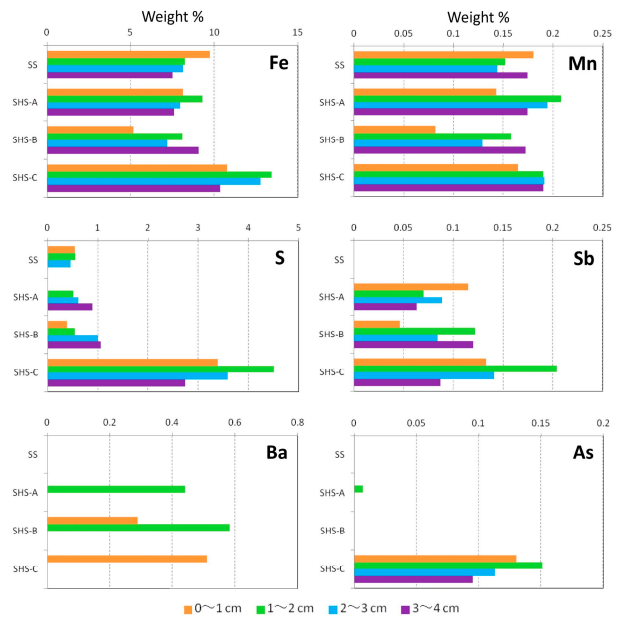


Fig. 6 Concentration (weight%) of iron (Fe), manganese (Mn), sulfur (S), antimony (Sb), barium (Ba) and arsenic (As) in the sediment cores collected at the sampling sites of the submarine hot springwaters (SHS-A ~ C) and the surrounding seawater (SS) in November 2015. The sediment was sliced in 1 cm sections down to 4 cm. Missing values are below the detection limit.

Table 2 Average (0-4 cm depth) elemental composition (weight%) of sediments collected at the sampling sites of the submarine hot springwaters and the surrounding seawater in November 2015.

Element	Surrounding seawater		Submarine hot springwater sampling sites		
		sampling site	A	B	C
Si (%)	52.61 ± 1.45 <sup>a)</sup>		50.75 ± 2.58	51.05 ± 2.12	46.81 ± 2.52
Al (%)	22.91 ± 2.53		26.25 ± 2.11	27.33 ± 1.52	23.93 ± 1.08
Fe (%)	8.41 ± 0.94		8.25 ± 0.74	7.38 ± 1.67	11.84 ± 1.50
Ca (%)	7.66 ± 1.19		7.24 ± 1.62	7.11 ± 0.68	8.18 ± 0.38
Cl (%)	3.08 ± 0.45		2.02 ± 1.40	0.793 ± 0.917	0.363 ± 0.725
K (%)	3.06 ± 0.26		2.74 ± 0.42	3.40 ± 0.79	2.81 ± 0.64
Ti (%)	1.46 ± 0.15		1.64 ± 0.20	1.54 ± 0.37	1.69 ± 0.31
S (%)	0.387 ± 0.261		0.502 ± 0.371	0.744 ± 0.333	3.55 ± 0.73
Mn (%)	0.163 ± 0.017		0.180 ± 0.028	0.135 ± 0.04	0.184 ± 0.013
Sr (%)	0.183 ± 0.016		0.162 ± 0.022	0.165 ± 0.022	0.194 ± 0.011
Sb (%)	N.D. <sup>b)</sup>		0.084 ± 0.023	0.093 ± 0.036	0.141 ± 0.048
Ba (%)	N.D.		0.110 ± 0.220	0.218 ± 0.279	0.128 ± 0.255
As (%)	N.D.		0.002 ± 0.004	N.D.	0.122 ± 0.024

<sup>a)</sup> Standard deviation ( $n = 4$ ).

<sup>b)</sup> Not detected.

ムを含む重晶石，ヒ素を含む鶏冠石，鉄を含む黄鉄鉱の存在が確認されており，<sup>13)</sup>小浜温泉地先の浅海熱水系においても，同様な鉱物の生成によって堆積物の元素組成が変化していた可能性が高い。

今回のサンプリング時のダイバーによる目視観察では，噴出している熱水の近傍に魚類やイカ類が寄っている様子が確認された。これは低水温期であったことも関係していると思われるが，熱水やその溶存成分が直接的に周囲の生物群に負の影響を与えるものではないことを示唆している。一方，橋湾では夏場の成層期に表層の栄養塩が枯渇することが多いことから，浅海熱水に含まれるアンモニウム塩などが，高温・低塩分である熱水の湧き上がりに伴って表層に供給され，小浜周辺における植物プランクトンの一次生産に寄与している可能性もあり，今後は浅海熱水の噴出量および拡散範囲とその季節的な変動などについて詳しく調べる必要がある。

#### 謝辞

橋湾小浜沖における海底湧水の水写真の提供と試料採取にご協力を頂いたNHK長崎放送局館岡篤志氏に深謝する。

#### 文献

- 1) 財団法人海中公園センター. 小浜海中公園学術調査及び利用計画. 海中公園センター調査報告 1972; 1-28.
- 2) Sako Y, Takai K, Ishida Y, Uchida A, Katayama Y. *Rhodothermus obamensis* sp. nov., a modern lineage of extremely thermophilic marine bacteria. *Int. J. Syst. Bacteriol.* 1996 ; **46**: 1099-1104.
- 3) Takai K, Sako Y. A molecular view of archaeal diversity in marine and terrestrial hot water environments. *FEMS Microbiol. Ecol.* 1999; **28**: 177-188.
- 4) 武田重信, 田中大揮, 高尾芳三, 兼原壽生. 長崎県橋湾における浅海底熱水系. 長崎大学水産学部研究報告 2012; **93**: 33-39.
- 5) Vidal VMV, Vidal FV, Isaacs JD, Young DR. Coastal submarine hydrothermal activity off northern Baja California. *J. Geophys. Res.* 1978; **83**: 1757-1774.
- 6) Varnavas SP, Cronan DS. Arsenic, antimony and bismuth in sediments and waters from the Santorini hydrothermal field, Greece. *Chem. Geol.*, 1988; **67**: 295-305.
- 7) Dando PR, Stuben D, Varnavas SP. Hydrothermalism in the Mediterranean Sea. *Prog. Oceanogr.* 1999; **44**: 333-367.
- 8) Price RE, Pichler T. Distribution, speciation and bioavailability of arsenic in a shallow-water submarine hydrothermal system, Tutum Bay, Ambitle Island, PNG. *Chem. Geol.* 2005; **224**: 122-135.
- 9) Nielson KK, Sanders RW. Multielement analysis of unweighed biological and geological samples using back-scatter and fundamental parameters. *Adv. X-ray Anal.* 1983; **26**: 385-390.
- 10) Fitzsimons MF, Dando PR, Hughes JA, Thiermann F, Akoumianaki I, Pratt SM. Submarine hydrothermal brine seeps off Milos, Greece: Observations and geochemistry. *Mar. Chem.* 1997; **57**: 325-340.
- 11) Varnavas S, Cronan DS, Anderson RK. Spatial and time series analysis of Santorini hydrothermal waters. In: Hardy DA, Doumas CG, Sakelarakis JA, Warren PM (eds). *Thera and the Aegean World*, 3. The Thera Foundation, London. 1990; 312-324.
- 12) McCarthy KT, Pichler T, Price RE. Geochemistry of Champagne Hot Springs shallow hydrothermal vent field and associated sediments, Dominica, Lesser Antilles. *Chem. Geol.* 2005; **224**: 55-68.
- 13) Ishibashi J, Nakaseama M, Seguchi M, Yamashita T, Doi S, Sakamoto T, Shimada K, Shimada N, Noguchi T, Oomori T, Kusakabe M, Yamanaka T. Marine shallow-water hydrothermal activity and mineralization at the Wakamiko crater in Kagoshima bay, south Kyushu, Japan. *J. Volcanol. Geothermal Res.* 2008; **173**: 84-98.