

福岡県船小屋温泉の温泉水の起源に関する 地球化学的研究

大分大学教育福祉科学部 准教授 大上 和敏

1. はじめに

福岡県筑後市に位置する船小屋温泉は、江戸時代末期（1810年）に矢部川を挟んで北側の有馬藩と南側の柳河・立花藩によって発見された日本有数の炭酸泉である。船小屋温泉は、明治から昭和にかけて繁栄し、最盛期には年間2万人もの入浴客が訪れ、船小屋鉱泉場や長田鉱泉をはじめ、矢部川をはさんで数十の鉱泉井が掘削されている（浦川 2011）。泉質は、炭酸水素イオン、マグネシウムイオン、およびナトリウムイオンを主成分としたマグネシウム・ナトリウム-炭酸水素塩泉で、炭酸濃度は50ppm程度のものから1,000ppm以上のものと幅広い濃度を有しており、近年その炭酸成分の医療効果の面から注目を集めている。最も深く掘削されている船小屋鉱泉場の井戸からは、鉱泉水とともに付随ガスが噴出しており、鉱泉水に含まれる鉄成分が空気中の酸素によって酸化されてきたと考えられる赤色系の温泉沈殿物が析出している。

船小屋温泉を最も特徴づける炭酸成分の起源としては、地下数百メートルに埋没した生物の死骸等が嫌気的な条件下でメタン細菌によって分解されたものとされているが（浦川 2011）、その根拠は明確に示されておらず、多くの面で不明な点が多い。

そこで本研究では、船小屋温泉から湧出している温泉水や付随ガスを採取し、それらの化学・同位体組成に基づき、水、炭酸成分、ならびに希ガスの起源について考察したのでここに報告する。

2. 試料の採取および化学分析

研究用の温泉水と温泉付随ガスを船小屋鉱泉源公園（図1のF地点、写真1）で採取し、あわせて

近隣の長田鉱泉場（図1のN地点、写真2）から温泉水を採取した。現地ではその他、温泉水の水温およびpHの計測を行った。

溶存全炭酸（ $DIC = CO_2(aq) + HCO_3^- + CO_3^{2-}$ ）の化学・同位体分析用の試料は、容器壁からの CO_2 逃散を防ぐため、ガスバリア性に優れたニッコー製テクノボトルに採取し、実験室に持ち帰った。水の安定同位体（ δD と $\delta^{18}O$ ）分析用には、保存中における蒸発等による同位体分別が起こらないように、ガラスバイアルを使用した。温泉水中の主要化学成分の分析用試料は、ポリエチレン製のサンプル瓶に採取した。

HCO_3^- を除く温泉水の主要化学成分（ Na^+ , K^+ ,

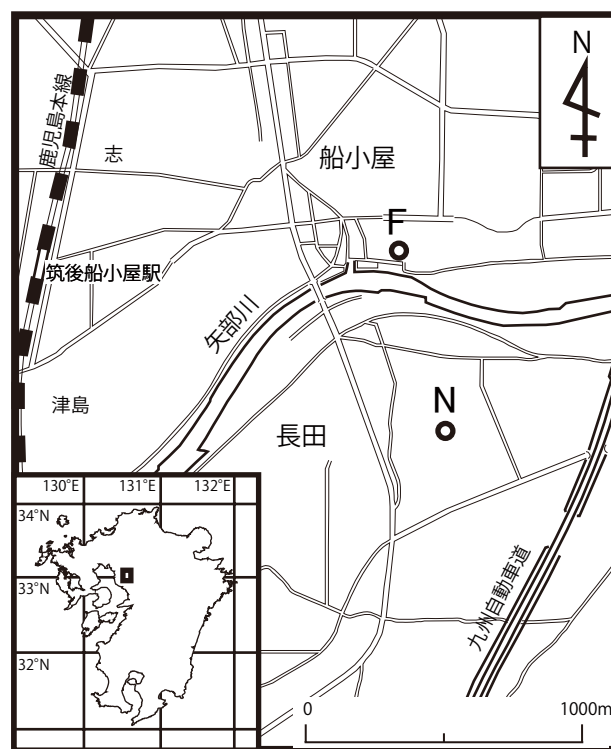


図1 本研究における調査地点
F: 船小屋温泉, B: 長田鉱泉



写真1 船小屋鉱泉源公園



写真2 長田鉱泉場

Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^{-} , SO_4^{2-}) の分析は、イオンクロマトグラフィー (DIONEX 社製イオンクロマトグラフ DX120) で行った。DIC 濃度の分析は、試料水に希硫酸を添加し硫酸酸性にして、試料中の炭酸成分を全て $CO_{2(aq)}$ に変換し、イオンメーター (東亜電波製: IM-1B) に接続した二酸化炭素電極 (東亜電波製: CE-235) を用いて絶対検量線法により測定を行った。 HCO_3^{-} 濃度は DIC 濃度の測定値と水温, pH の値を用いて化学平衡計算から求めた。水の δD と $\delta^{18}O$ の測定は、質量分析計を用いてそれぞれ金属亜鉛を用いた還元法、二酸化炭素平衡法により行った。DIC の炭素安定同位体比 ($\delta^{13}C$) は、試料水に $Sr(OH)_2$ を加えて加熱して得られる $SrCO_3$ をろ別し風乾した後、これにリン酸を滴下して発生する CO_2 を質量分析計に導入し測定した。これらの同位体分析はすべて The Stable Isotope Laboratory, GNS Science Limited 保有の安定同位体質量分析計

(Geo 20-20 model) を用いて行った。なお、同位体分析の測定精度は、 δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$ のそれぞれについて $\pm 1.0\%$, $\pm 0.1\%$, $\pm 0.2\%$ である。

温泉付随ガスは、水上置換法により、分析項目に応じて次の3通りの方法で採取した。

【ガス試料1】 ロートを使って気泡をコック付きのビニール袋にいったん捕集した後、直ちにアルカリ溶液 (5M KOH) を含むガス採取容器 (大型ガラス洗腸器) に移した。この操作により容積の大半を占めると考えられる二酸化炭素ガス (CO_2) がアルカリ溶液に吸収されるため、ガスを繰り返し吸引することによりアルカリ溶液に吸収されないガス成分 (残留ガス: 以下 R ガスとする) の容積を十分なものにして実験室に持ち帰ることができる。この試料から CO_2 , N_2 , Ar, He, H_2 , CH_4 および O_2 の化学組成データを得た。岩倉ほか (2000) に準拠し、 CO_2 はアルカリ吸収液から CO_2 電極法により、 N_2 , Ar, He, CH_4 は O_2 ガスをキャリアーガスとしたガスクロマトグラフで分析した。試料中の O_2 はそれらの分析値, R ガスの容積, 実験室内の気温・気圧データを用いて気体の状態方程式から計算によって求めた。またアルカリ溶液に吸収された CO_2 に $Sr(OH)_2$ を作用させ $SrCO_3$ として単離したのから、DIC と同じ測定方法で CO_2 の炭素安定同位体 ($\delta^{13}C$) のデータを得た。

【ガス試料2】 ロートを使って気泡を直接ゴム製セプタム付のガラス瓶に少量の温泉水とともに採取した。運搬・保存時にはガラス瓶を転倒させ、セプタムとの合わせ部分が温泉水でシールされるようにして外気と遮断し、試料ガスの漏出と空気汚染を防いだ。大沢ほか (2010) に記載の方法によって、この試料から CH_4 に対する C_2H_6 , C_3H_8 の相対組成とそれらの炭素安定同位体比 ($\delta^{13}C$) のデータを得た。

【ガス試料3】 ロートを使い、両端にストップコックの付いたパイレックスガラス製の採気ビンに気泡を導入し、採取した。この試料から磁場型質量分析計を用いて $^3He/^4He$ 比と $^4He/^20Ne$ 比のデータを得た。 $^3He/^4He$ 比と $^4He/^20Ne$ 比の不確か誤差は、分析誤差によりそれぞれ 1% および 10% と推測される。以

上の温鉱泉水ならびに付随ガス試料の化学・同位体分析の結果を、表 1 に示す。

表 1 温泉水および付随ガスの化学組成

		船小屋温泉	長田鉱泉
採取日		2010年11月1日	2010年11月1日
温泉水	水温 (°C)	23.5	23.1
	pH	5.6	5.0
	Na (mg/L)	63.5	14.8
	K (mg/L)	3.9	2.4
	Mg (mg/L)	21.8	4.1
	Ca (mg/L)	22.0	23.2
	Cl (mg/L)	18.4	16.5
	SO ₄ (mg/L)	8.9	17.1
	HCO ₃ (mg/L)	217	64.8
	DIC (mg/L)	1,000	1,200
	δD H ₂ O (‰)	-43.9	-43.5
	δ ¹⁸ O H ₂ O (‰)	-7.54	-6.55
	δ ¹³ C DIC (‰)	-6.99	-7.38
付随ガス	CO ₂ (%)	91.2	
	N ₂ (%)	6.95	
	CH ₄ (%)	1.73	
	Ar(%)	0.043	
	O ₂ (%)	0.031	
	He(ppm)	68	
	C ₂ H ₆ (ppm)	25	
	H ₂ (ppm)	3.5	
	C ₃ H ₈ (ppm)	0.9	
	δ ¹³ C CO ₂ (‰)	-4.13	
	δ ¹³ C CH ₄ (‰)	-43.1	
	δ ¹³ C C ₂ H ₆ (‰)	-39.2	
	³ He/ ⁴ He	6.64×10 ⁻⁶	
	⁴ He/ ²⁰ Ne	273	

3. 結果と考察

試料水の安定同位体データ (δD・δ¹⁸O) を、天水線 (MWL: meteoric water line; δD = 8 δ¹⁸O + 10), および、安山岩質マグマ性水蒸気 (andesitic magmatic water) がとる同位体比の範囲 (Giggenbach, 1992) とともに、δD 対 δ¹⁸O 図上に表した (図 2)。船小屋温泉は長田鉱泉と同様に水温 25°C 未満の鉱泉であり、温泉水の水素・酸素安定同位体比は概ね天水線上にプロットされることから、天水に由来する浅層系の地下水であることを示している。また、長田鉱泉とともに炭酸泉 (HCO₃ 型) に分類されるが、主要な陽イオンは長田鉱泉は Ca であり浅層地下水の初期の水質を示しているが、船小屋温泉は Na-HCO₃ 型水質であって相当に水質進化を受けた地下水であることを示している (表 1)。船小屋温泉の付随ガスには CO₂ に比べるとわずかな量であるが CH₄ が含まれていることから、炭酸泉の生成に堆積性有機物のメタン発酵 (2CH₂O → CH₄ + CO₂) も関わっているように見え、船小屋温泉の鉱泉水が水質進化を受けた浅層地下水であると考え

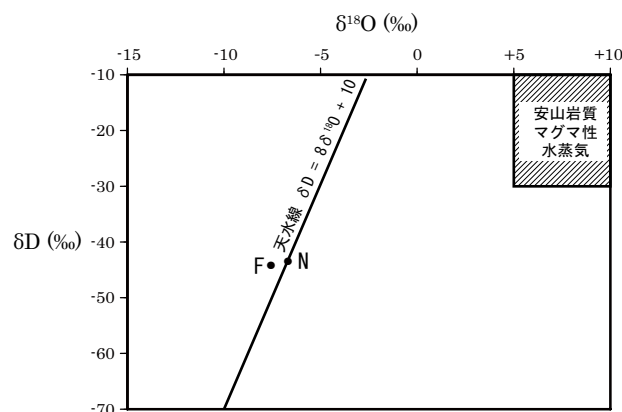


図 2 鉱泉水中の水素および酸素の同位体組成 (δD 対 δ¹⁸O 図)

F: 船小屋温泉, N: 長田鉱泉

のは妥当であるようにも思える。しかし、付随ガスの He や CO₂ の地化学特性に目を向けると、成因はそのような単純なものではないことが示される。以下では、そう考えることの根拠となるデータ解析例を提示する。

船小屋温泉の付随ガスの ³He/⁴He 比と ⁴He/²⁰Ne 比の値 (表 1) を、³He/⁴He - ⁴He/²⁰Ne ダイアグラムにプロットしたものを図 3 に示す。船小屋温泉に流出する He は、大気起源 He の混入は少なく、マントル起源の He と地殻起源のそれが適度に混合したものであることを示している。また、付随ガスの He に占める起源 He の寄与率を Shimizu ほか (2005) に示されているモデル計算法により求めると、マントル起源 He が 60%、地殻起源 He が 40%、そして大気起源 He が 0.1% 以下という結果が得られた。

CO₂ については、その δ¹³C 値から (-4.13‰: ガス遊離にともなう同位体分別により DIC に対して 2.861‰ 重い, 表 1) 深部由来の CO₂ の混入が示唆されるが、δ¹³C だけでは Marine carbonate と Sedimentary organic Carbon の混合物由来である可能性も否定できないため、C³He 対 δ¹³C 図 (Sano and Marty, 1995) 上にデータをプロットして検討した (図 4)。He の場合と同様に、付随ガスの CO₂ に占める起源炭素の寄与率を推算することができ (Sano and Marty, 1995), Mantle-derived CO₂ が 35%, Marine carbonate が 56%, Sedimentary organic Carbon が 9% となった。以上のように、付随ガスの He と CO₂ の

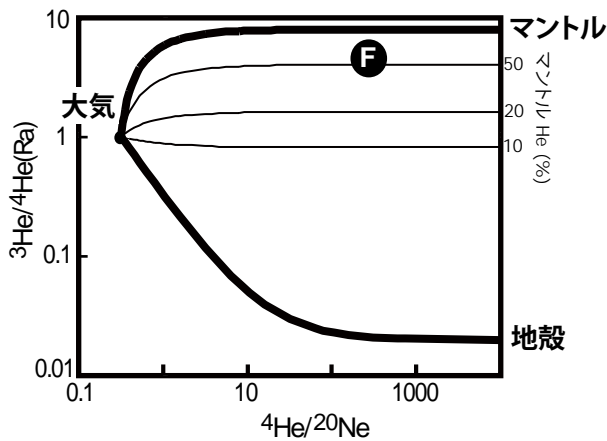


図3 温泉付随ガス中のヘリウム同位体組成 ($^3\text{He}/^4\text{He} - ^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ダイアグラム)

F:船小屋温泉, 上側の線は大気とマントル成分の混合線, 下側の線は大気と地殻成分の混合線を表している。

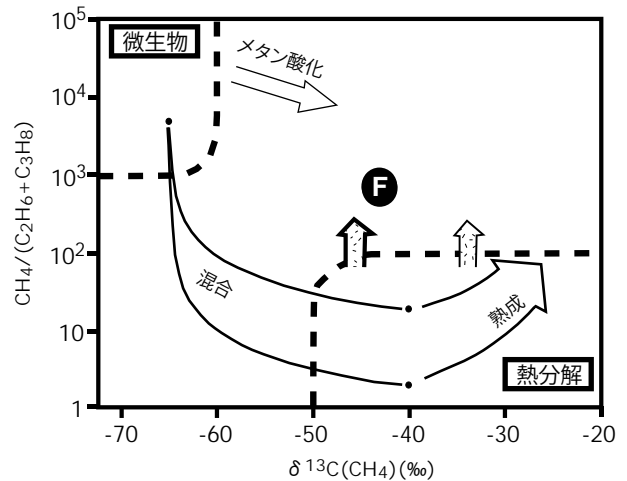


図5 温泉付随ガス中の炭化水素組成比 [$\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$]と CH_4 の炭素安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$)の関係【Bernard図】

F:船小屋温泉,

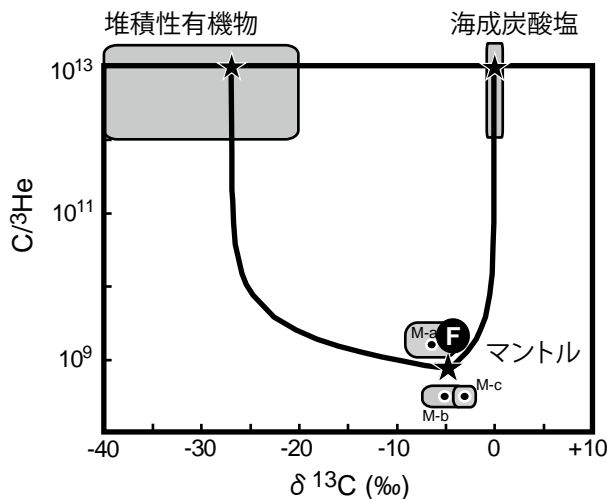


図4 温泉付随ガス中の $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ と $\text{C}(\text{CO}_2)/^3\text{He}$ の関係

本研究試料のデータポイント(F:船小屋温泉)と共に, マントル(M-a:Sano and Marty, 1995; M-b: Denis, 2002; M-c:Nishio et al., 1998), 海成炭酸塩(Sano and Marty, 1995), 堆積性有機物 [Sano and Marty(1995), Denis(2002), Nishio et al.(1998)に記載されている値]の値とそれぞれの混合線を表した。

大部分が深部起源であり, 地下深部から上昇してくるこれらのガスが浅層地下水系へ流入して炭酸泉を形成していることを語っている。

図5は, $(\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8))$ を CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ に対してプロットしたBernard図と呼ばれる有機地球化学の分野で汎用される判定図で, CH_4 の起源や炭化水素ガスの熟成過程等の物理・化学的過程の変遷をたどることができる。船小屋温泉の付随ガス中

の CH_4 は有機物の熱分解によって生じたものであり(Thermogenic), 相応に地下の深い場所で生成したものが地表へ移動してきたとして説明される。微生物の作用によって生成した CH_4 がメタン酸化を受けても同様な化学・同位体組成となるが, CO_2 と CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ 値が大きく異なるため(表1参照), その可能性は低いと判断できる。 CH_4 を含む炭化水素ガスも, Heや CO_2 のように, 外界(深部)から浅層地下水へ付加されたものであるとするのが妥当であろう。

今後は, 船小屋温泉と同じく筑紫平野に存在が報告されている筑後川周辺の他の炭酸泉(浦川, 2011)についても同様の解析を行い, 福岡県西部の炭酸泉の起源についてより詳細な検討を行いたいと考えている。

謝辞

本研究において, 水素・酸素安定同位体分析はThe stable isotope Laboratory, GNS Science Limited(ニュージーランド), 炭化水素ガスの化学分析と同位体比測定は石油資源開発株式会社技術研究所, $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ の測定は九電産業株式会社環境部にそれぞれ分析をして頂いた。関係各位に感謝申し上げます。京都大学地球熱学研究施設の大沢信二教授

には、データの解析および本文の内容について有益なコメントを頂いた。関係各位に感謝もうしあげる。

引用文献

- 1) Deines, P. (2002) The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. *Earth-Science Reviews*, 58, 247-278.
- 2) Giggennbach, W.F. (1992) Isotope shifts in waters from geothermal and volcanic system along convergent plate boundaries and their origin. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 113, 495-510.
- 3) 岩倉一敏, 大沢信二, 高松信樹, 大上和敏, 野津憲治, 由佐悠紀, 今橋正征 (2000) 長湯温泉 (大分県) から放出される二酸化炭素の起源, *温泉科学*, 50, 86-93.
- 4) Nishio, Y., Sasaki, S., Gamo, T., Hiyagon, H. and Sano, Y. (1998) Carbon and helium isotope systematics of North Fiji Basin basalt glasses: carbon geochemical cycle in the subduction zone. *Earth Planet. Sci. Lett.* 154, 127-138.
- 5) 大沢信二, 網田和宏, 山田誠, 三島壮智, 風早康平 (2010) 宮崎平野の大深度温泉井から流出する温泉水の地化学特性と成因—温泉起源流体としての続成脱水流体—, *温泉科学*, 59, 295-319.
- 6) 酒井拓哉, 大沢信二, 山田誠, 三島壮智, 吉川慎, 鍵山恒臣, 大上和敏 (2011) 九州中央部の非火山地域に湧出する温泉の炭酸成分の起源, *温泉科学*, 60, 418-433.
- 7) Sano, Y. and Marty, B. (1995) Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. *Chem. Geol.*, 119, 265-274.
- 8) Shimizu, A., Sumino, H., Nagao, K., Notsu, K. and Mitropoulos, P. (2005) Variation in noble gas isotopic composition of gas samples from the Aegean arc, Greece. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 140, 321-339.
- 9) 浦川豊彦 (2011) 炭酸泉は未来を描く, くまざさ出版, 東京.
- 10) 早稲田周, 岩野裕継, 武田信従 (2002) 地球化学からみた天然ガスの成因と熟成度, *石油技術協会誌*, 67, 3-15.