
 原 著

関東平野，大阪平野，石狩平野，濃尾平野， 伊勢・志摩・鈴鹿地方における大深度温泉

¹名古屋大学名誉教授，²北海道立地質研究所，³北海道立衛生研究所，
⁴三重県科学技術振興センター・保健環境研究部，⁵中央温泉研究所
宮崎哲郎¹，柴田智郎²，秋田藤夫²，高橋徹哉²，青柳直樹³，
中山憲司³，内野栄治³，橋爪 清⁴，甘露寺泰雄⁵

(平成 19 年 2 月 5 日受付，平成 19 年 7 月 20 日受理)

Non-volcanic Hot Springs from Deep Wells in the Kanto Plains, Osaka Plains, Ishikari Plains, Nobi Plains, and Ise-Shima-Suzuka Districts

Tetsuo MIYAZAKI¹, Tomo SHIBATA², Fujio AKITA², Tetsuya TAKAHASHI²,
Naoki AOYANAGI³, Kenji NAKAYAMA³, Eiji UCHINO³,
Kiyoshi HASHIZUME⁴ and Yasuo KANROJI⁵

¹ Emeritus Professor of Nagoya University, ² Geological Survey of Hokkaido,
³ Hokkaido Institute of Public Health, ⁴ Mie Prefectural Science and
Technology Promotion Center, ⁵ Hot Spring Research Center

Abstract

There are 256 non-volcanic hot springs from deep wells ranging from 1,000 to 2,000 m depth in the five areas of the Kanto, Osaka, Ishikari, and Nobi Plains, and the Ise-Shima-Suzuka Districts. The anions in the hot springs consist mainly of two anions of HCO_3^- and Cl^- ions in various ratios, while the val% of SO_4^{2-} ions that are one of the main anions in volcanic hot springs are less than 2% of total anions. When the concentration of total solutes in the hot springs is low, HCO_3^- ions are main anions, whereas Cl^- ions are main anions at high concentration of total solutes. The distribution maps of Cl^- ions in the hot springs deeper than 1,000 m under the five areas were made. The origin of Cl^- ions was discussed by the B/Cl mol ratios in the hot springs. Since B/Cl ratios in the Kanto Plains, Osaka Plains, Ishikari Plains and Nobi Plains are less than 0.01, Cl^- ions were ascribed probably to fossil sea water. The concentrations of Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} increase with the increase of the total solutes. The concentration of HCO_3^- , however, does not increase and becomes constant with the increase of the total solutes at their high concentration region. The suppression of the increase of HCO_3^- concentration was explained theoretically by the equilibrium reactions of $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{solid}) + \text{H}^+$.

Key words : Deep well, Hot spring, Non-volcanic hot spring, Origin of Cl^- ions, Fossil sea water, Saturation of CaCO_3

要 旨

関東平野, 大阪平野, 石狩平野, 濃尾平野, 伊勢・志摩・鈴鹿地方の5地域において, 深度が1,000-2,000 mの256ヶ所の火山活動のない地域の大深度温泉に共通する特色を調べた. アニオン成分は主として炭酸化学種イオン(主に HCO_3^- と極少量の CO_3^{2-})と塩化物イオン(Cl^-)とから成っている. 火山性温泉では主要なアニオンの一つである硫酸イオン(SO_4^{2-})は2 vol%以下と極めて少ない. 泉質は全溶質イオン濃度が薄いとときは炭酸水素イオンが主要なアニオンであり, 炭酸水素塩泉となる. 全溶質イオン濃度の高い温泉は塩化物イオンが主要なアニオンであり, 塩化物泉となる. 大深度塩化物泉中のB/Clモル比から塩素の起源を検討した. 4平野においてB/Cl比は0.01以下と小さく, これらの塩化物泉は化石海水であると推定した. Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} および Mg^{2+} の濃度は全溶質イオン濃度の増加と共に常に増加する. しかし, HCO_3^- 濃度は全溶質イオン濃度の高い領域では増加せず, ほぼ一定になる. この HCO_3^- 濃度の増加抑制現象を $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{solid}) + \text{H}^+$ の平衡反応によって説明した.

キーワード: 大深度孔井, 温泉, 非火山性温泉, Cl^- イオンの起源, 化石海水, CaCO_3 飽和状態

1. はじめに

1963年に三重県長島町で天然ガスの採取を目的に1,600 m掘削され, 温泉が発見された. これが日本における大深度温泉の端緒になった. 深度1,000 m以上のものをここでは大深度温泉と呼ぶことにする. この大深度温泉は, 従来の火山活動域に加えて, 厚い堆積層により形成された全国の平野にも新しい温泉を誕生させた. これらの温泉の熱源は火山に起因するのではなく, 地球内部から定常的に供給される地殻熱によるものである. この大深度温泉は日本の温泉学に文化的および自然科学的に新しい課題を提起しつつある. この温泉は従来の火山活動域の温泉とはその成因が異なり, その分布が天然ガスを含むかん水の分布と重複すること等, 温泉科学としても大変興味深い. また, 大深度温泉は長期間地下に停滞していた化石水であり, この温泉の研究は過去の地球環境に関連する可能性がある.

これまでの大深度温泉の研究として, 関東地方東部(関ら, 2004), 濃尾平野(宮崎, 2005), 神奈川県(菊川・板寺, 2004), 大阪平野(道前ら, 2005)や石狩平野(柴田ら, 2005)がある. これらの研究は各地域の大深度温泉に限ったものであり, 全国的な視点に立った研究はこれまでにない. 本研究では, 日本の5地域(関東平野, 大阪平野, 石狩平野, 濃尾平野, 伊勢・志摩・鈴鹿地方)における256ヶ所の大深度温泉を取り上げた. ここでは5地域において火山地帯の周辺および火山岩類分布域に位置する温泉はのぞいた. 5地域における平均地温勾配は, 深度100 mあたり 2°C 弱と小さい. この低い温度上昇率は非火山性温泉の特色を示している(佐藤, 1973). 5地域の地質図については, 図1, 2, 3, 4と文献(宮崎, 2005)の図3において古第三紀・中性代と第四紀・新第三紀の地層の2種類に分けて表示した. 古第三紀・中性代の地層をここでは基盤岩と呼ぶことにする. 関東平野, 大阪平野, 石狩平野, 濃尾平野の中央部には厚さ1,000 m以上の堆積層があり, ここでの大深度温泉の多くは堆積層から湧出する温泉と思われる.

本論文で取り上げる項目は下記のとおりである.

- (1) 5地域において, 火山活動のない地域の大深度温泉のデータを示す.
- (2) 大深度温泉を各温泉の個性や地域性から検討することは大切であるが, 大深度温泉全体に共通する性質をまず把握することを目的とする. その結果見出した特色を挙げると, 第1に, この温

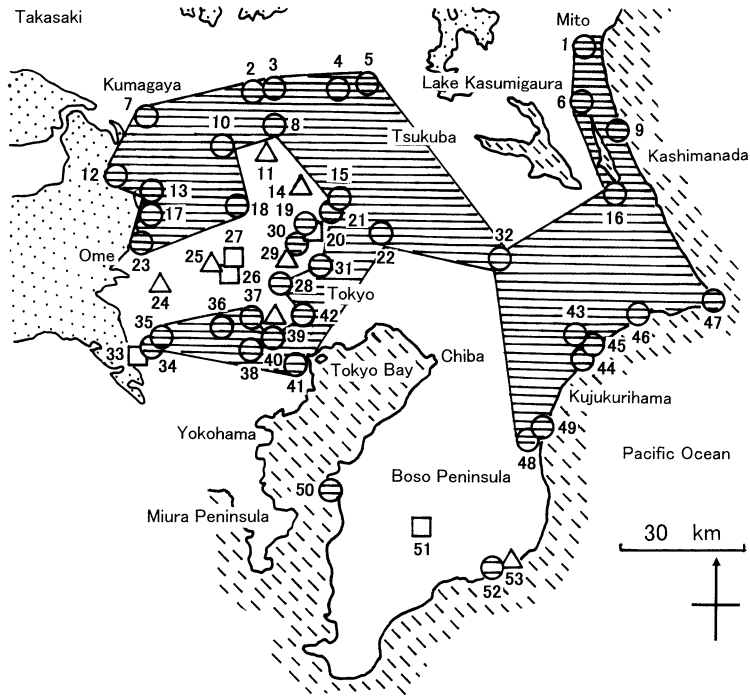


Fig. 1 Hot springs from deep wells and geologic map in the Kanto Plains. The Kanto Plains are located around Tokyo in Honshu of Japan. The number corresponds to a site of hot spring in Table 1. The val ratios of Cl^- ions in hot springs are classified by the following three cases. \bigcirc : larger than $2/3$, \square : $1/3-2/3$, \triangle : less than $1/3$. \equiv : area where the ratios of Cl^- ions in hot springs are larger than $2/3$, \square : Quaternary and Neogene (0-24 Ma), \square : Paleogene and Mesozoic (24-200 Ma), \square : sea and lake.

図 1 関東平野の大深度温泉と地質図. 関東平野は東京周辺の平野である. 番号は表 1 の温泉の場所を示す. Cl^- イオンのバル比は次の 3 段階に分けた. \bigcirc : $2/3$ 以上, \square : $1/3-2/3$, \triangle : $1/3$ 以下. \equiv : 温泉中の Cl^- イオンのバル比が $2/3$ 以上の高濃度塩素イオンの地域, \square : 第四紀・新第三紀 (0-24 Ma), \square : 古第三紀・中生代 (24-200 Ma), \square : 海と湖.

泉は炭酸水素塩泉, 塩化物泉およびその混合泉からなること. 第 2 に, 全溶質イオン濃度が薄いときは炭酸水素塩泉であり, 濃いときは塩化物泉であり, 中間濃度領域で両者の混合泉であること.

第 3 に, 主要なイオンの内, Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} の濃度は, 全溶質イオン濃度の増加と共に増大する. しかし, HCO_3^- の濃度だけは, 全溶質イオン濃度が薄い領域では全溶質イオン濃度と共に増大するが, 全溶質イオンの高濃度領域では増加せず, 一定になる.

(3) 全溶質イオンの高濃度領域において, HCO_3^- 濃度の増加抑制現象が泉質の全溶質イオン濃度依存性の原因である. 本論文ではこの現象を溶質間の化学反応の視点から検討した. これには Ca^{2+} イオンによる CaCO_3 生成が関与していると考え, CaCO_3 生成反応の平衡状態によって HCO_3^- 濃度の増加抑制現象を説明することが出来た.

2. 方 法

各温泉の成分分析は確立された通常の方法に基づいている (例えば, 環境庁自然保護局, 1978). 関東平野, 大阪平野, 石狩平野および伊勢・志摩・鈴鹿地方における大深度非火山性温泉の性質を

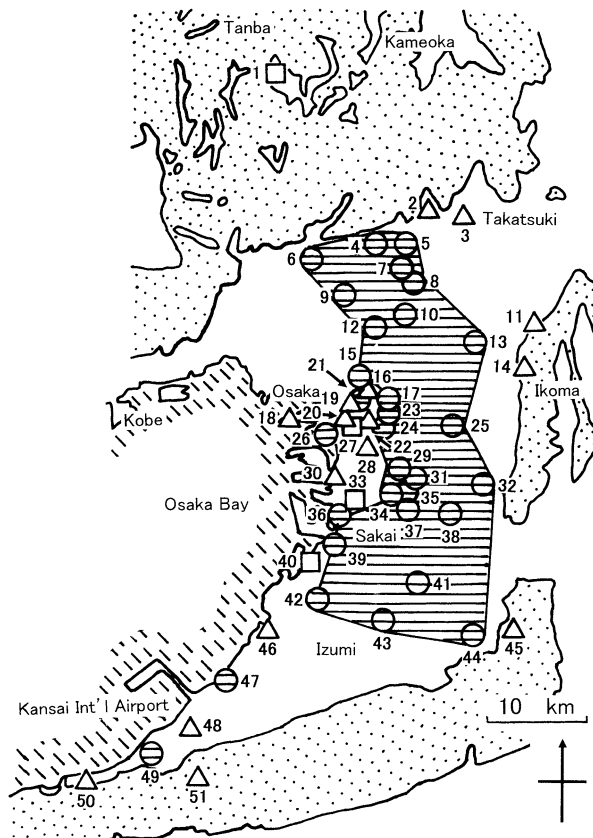


Fig. 2 Hot springs from deep wells and geologic map in the Osaka Plains. The Osaka Plains are located around Osaka in Honshu of Japan. The number corresponds to a site of hot spring in Table 2. The val ratios of Cl^- ions in hot springs are classified by the following three cases. ○ : larger than $2/3$, □ : $1/3$ - $2/3$, △ : less than $1/3$. ▨ : area where the ratios of Cl^- ions in hot springs are larger than $2/3$, ▩ : Quaternary and Neogene (0-24 Ma), ▨ : Paleogene and Mesozoic (24-200 Ma), ▨ : sea.

図2 大阪平野の大深度温泉と地質図。大阪平野は大阪周辺の平野である。番号は表2の温泉の場所を示す。 Cl^- イオンのバル比は次の3段階に分けた。○： $2/3$ 以上，□： $1/3$ - $2/3$ ，△： $1/3$ 以下。▨：温泉中の Cl^- イオンのバル比が $2/3$ 以上の高濃度塩素イオンの地域，▩：第四紀・新第三紀（0-24 Ma），▨：古第三紀・中生代（24-200 Ma），▨：海。

表1-4にそれぞれ示す。濃尾平野については既に報告しているので（宮崎，2005），ここでは省く。成分分析をした機関は表中に示してある。これらの測定結果の信頼性を評価するために，全カチオンのバル濃度の全アニオンのバル濃度に対する比をとった。関東平野，大阪平野，石狩平野，伊勢・志摩・鈴鹿地方および濃尾平野におけるこの比は，それぞれ 1.019 ± 0.100 ， 0.999 ± 0.014 ， 1.007 ± 0.042 ， 1.008 ± 0.045 および 1.015 ± 0.062 となった。これらは理論値（1.0）に極めて近いので，イオン濃度の測定値は信頼性が高い。表1-4において各温泉地の場所（site number）は，それぞれ図1-4に番号で示してある。表には紙面の都合上，全カチオン中4種類（ Na^+ ， Ca^{2+} ， K^+ ， Mg^{2+} ）のものだけを挙げているが，これらのイオンが全カチオンのバル比に占める割合は表1-4において，それぞれ 0.996 ± 0.008 ， 0.992 ± 0.009 ， 0.998 ± 0.005 ， 0.985 ± 0.033 であり，98.5-99.8%がこれらのイオンである。また，全アニオン中3種類（ Cl^- ， HCO_3^- ， CO_3^{2-} ）のものを表に挙げているが，これらのイ

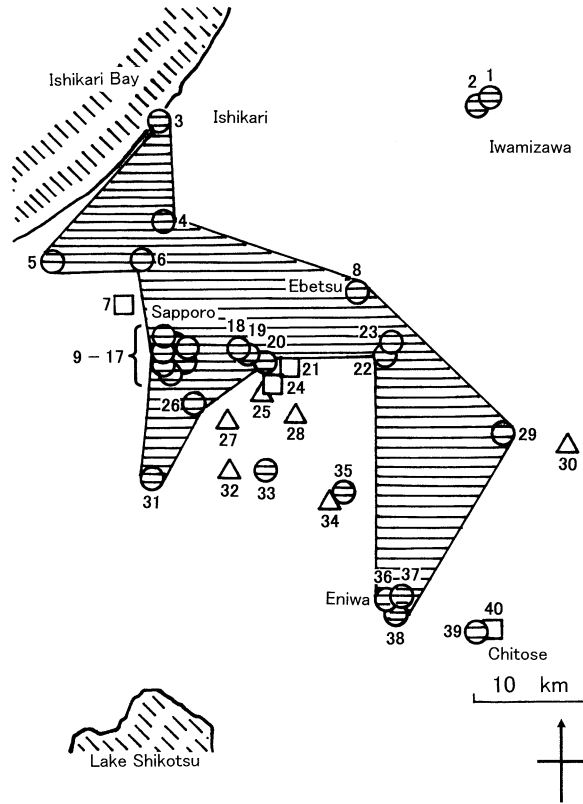


Fig. 3 Hot springs from deep wells and geologic map in the Ishikari Plains. The Ishikari Plains are located around Sapporo in Hokkaido of Japan. The number corresponds to a site of hot spring in Table 3. The val ratios of Cl^- ions in hot springs are classified by the following three cases. ○ : larger than $2/3$, □ : $1/3-2/3$, △ : less than $1/3$. ≡ : area where the ratios of Cl^- ions in hot springs are larger than $2/3$, □ : Quaternary and Neogene (0-24 Ma), ▨ : sea and lake.

図 3 石狩平野の大深度温泉と地質図. 石狩平野は札幌周辺の平野である. 番号は表 3 の温泉の場所を示す. Cl^- イオンのバル比は次の 3 段階に分けた. ○ : $2/3$ 以上, □ : $1/3-2/3$, △ : $1/3$ 以下. ≡ : 温泉中の Cl^- イオンのバル比が $2/3$ 以上の高濃度塩素イオンの地域, □ : 第四紀・新第三紀 (0-24 Ma), ▨ : 海と湖.

オンが全アニオンのバル比に占める割合は表 1-4 において, それぞれ 0.989 ± 0.020 , 0.986 ± 0.039 , 0.981 ± 0.031 , 0.962 ± 0.047 であり, 96.2-98.9% がこれらのイオンである.

3. 結果と考察

3.1 アニオン

3.1.1 アニオン成分の割合

温泉中のアニオンに関して, 炭酸化学種イオン ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) のバル比と塩化物イオン (Cl^-) のバル比との関係を 5 地域 (関東平野, 大阪平野, 石狩平野, 伊勢・志摩・鈴鹿地方, 濃尾平野) 全体をまとめて図 5 に示す. 各温泉の値が勾配 -1 の直線上にはほぼ連続的に分布している. この直線上から大きく外れるものは殆どない. 図よりアニオン成分は炭酸化学種イオンと塩化物イオンと

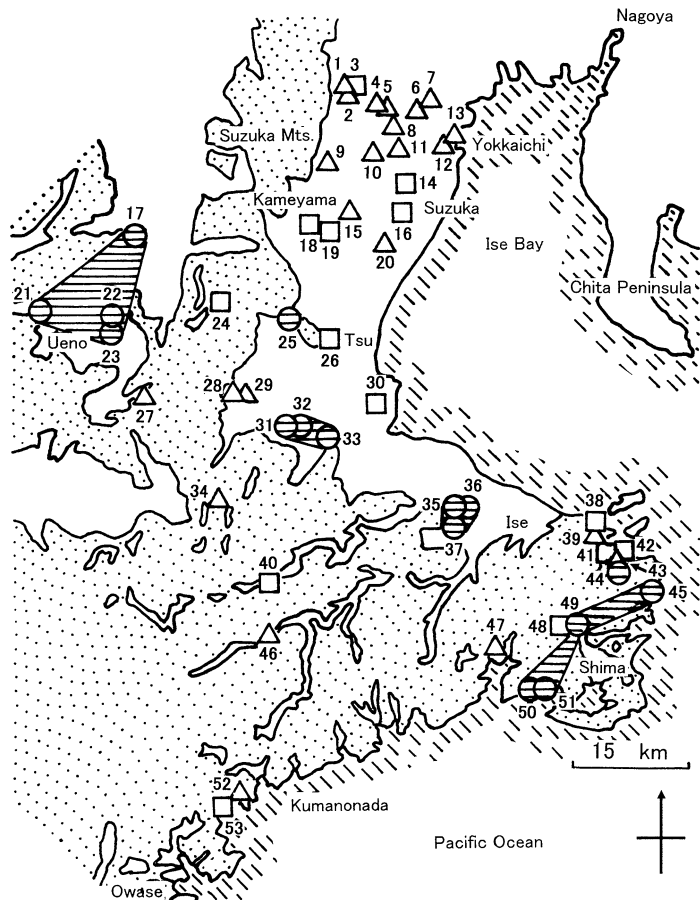


Fig. 4 Hot springs from deep wells and geologic map in the Ise-Shima-Suzuka Districts. The Ise-Shima-Suzuka Districts are the east side of the Kii Peninsula, which is located between Nagoya and Osaka in Honshu of Japan. The number corresponds to a site of hot spring in Table 4. The val ratios of Cl^- ions in hot springs are classified by the following three cases. \bigcirc : larger than $2/3$, \square : $1/3$ - $2/3$, \triangle : less than $1/3$. ▨ : area where the ratios of Cl^- ions in hot springs are larger than $2/3$, ▤ : Quaternary and Neogene (0-24 Ma), ▥ : Paleogene and Mesozoic (24-200 Ma), ▧ : sea.

図4 伊勢・志摩・鈴鹿地方の大深度温泉と地質図。伊勢・志摩・鈴鹿地方は名古屋と大阪の中間に位置し、紀伊半島の東側である。番号は表4の温泉の場所を示す。 Cl^- イオンのバル比は次の3段階に分けた。 \bigcirc : $2/3$ 以上, \square : $1/3$ - $2/3$, \triangle : $1/3$ 以下。 ▨ : 温泉中の Cl^- イオンのバル比が $2/3$ 以上の高濃度塩素イオンの地域, ▤ : 第四紀・新第三紀 (0-24 Ma), ▥ : 古第三紀・中生代 (24-200 Ma), ▧ : 海。

から成っていると云える。この傾向はそれぞれ5地域ごとにまとめた場合にも見られ、大深度温泉の共通の特色である。5地域全体の平均では、炭酸化学種イオン ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) と塩化物イオン (Cl^-) がアニオンの全バル濃度の98%を占める。硫酸イオン (SO_4^{2-}) は2%以下である。日本の火山性温泉全体を平均した場合、硫酸イオンのバル濃度は全アニオン中の45%を占める(湯原・瀬野, 1991)。このように火山活動のない地域の大深度温泉ではアニオン中硫酸イオンが極めて少なく、炭酸化学種イオンと塩化物イオンとから成っているのが大きな特色と云える。大深度温泉中の SO_4^{2-} イオンは、地下に長期間保存された場合、次第に還元されて硫化水素となり、さらに硫化水素

Table 1 Hot springs deeper than 1,000 m under the Kanto Plains

表 1 関東平野の地下 1,000 m 以上の大深度温泉

Site number ^a	Depth (m)	Temp. (°C)	pH	Cations (mg/l)				Anions (mg/l)			HBO ₂ (mg/l)	Remarks ^b
				Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻		
1	1300	34.7	8.25	1130	15.2	37.2	21.5	1430	671			b-1
2	1500	41.7	8.1	556	13.6	12	0.6	693.3	300.2	13.8	27.8	b-2
3	1300	37.0	7.45	2200	489	62.2	27	4210	129.0			b-1
4	1500	36.5	7.54	485	38.7	15.9	4.2	802	110			b-1
5	1500	44.6	8.40	708	160	6.6	0.6	1290	34.8			b-1
6	1250	31.3	7.22	7510	1330	40.4	328	15600	23.8			b-1
7	1202	27.3	7.95	4418	178.1	80.0	13.6	6694	167.8	0.6	62	b-2
8	1500	57.3	7.55	6412	439.3	53.7	50.8	11040	114.7	0.3	128.5	b-2
9	1050	27.4	7.68	3140	53.3	64.6	136	4350	1280			b-1
10	1200	32.2	7.78	589.7	28.5	10.5	7.8	763	396	12.6	18.9	b-2
11	1200	37.4	8.2	161.7	5.8	5.8	1.4	55.5	356.3	9.0		b-2
12	1325	26.8	8.56	2920	99.5	22	1.9	4191	259.3	10.3	577.9	b-2
13	1500	31.3	8.3	1410	36.4	35.8	2.3	2229	100.7	15.6	71.1	b-2
14	1200	35.2	8.70	131	1.5	3.1	0.5	0.3	286.2		2.8	b-2
15	1300	46.0	7.17	9120	636	88.4	220	15900	170			b-1
16	1300	23.6	7.66	5900	90.6	156	185.8	8271	1171			b-1
17	2000	40.2	8.0	2493	179.9	25.6	10.8	4308	52.5	8.4	79.3	b-2
18	1500	38.3	7.71	1580	71.6	19.9	22.9	2343	576.6	1.2	8.1	b-2
19	1300	42.8	7.39	4800	268.7	43.6	150.5	8155	358.8	0.3	78.6	b-2
20	1200	39.8	8.17	649.8	8.8	29.3	1.8	553.6	823.7	4.5	4.4	b-2
21	1500	47.4	7.39	7740	362.0	78.0	198.9	12720	341.1	13.2	138.2	b-2
22	1200	42.0	7.48	7600	385	77.5	72	12300	293			b-1
23	1000	29.6	8.8	700	13.2	13.2	1.0	1035	146.4	24	34	b-2
24	1495	22.9	9.18	45	1.5	3.9	0.1	15.5	101.3		7.6	b-2
25	1100	33.4	8.3	178.4	1.4	4.3	0.9	67.0	352.1	19.8	9.8	b-2
26	1500	39.8	7.95	455	2.4	16.2	1.0	307.8	640.7	2.1	17.5	b-2
27	1300	38.0	8.22	322	0.8	9.1	0.7	191.4	535.7	3.3	14.9	b-2
28	1500	39.2	7.54	7479	638.3	272.8	169.8	13400	233.1		10.2	b-2
29	1200	33	8.1	703.4	6.4	35.6	1.6	38.9	1778	77.3	1.9	b-2
30	1503	40.5	7.4	7170	425.4	73	277.3	12750	274.6	0.3	73.3	b-2
31	1300	40.8	7.38	10170	672.3	434.9	140.3	17470	269.7		7.4	b-2
32	1000	20.0	7.61	3140	29	115	87.5	3689	2350			b-1
33	1381	37.2	8.75	227.2	2.3	5.5	1.0	164.4	355		21.2	b-2
34	1600	45.3	8.07	793.3	14.7	6.0	1.9	1036	341.7		54.4	b-2
35	1350	41.3	8.03	460	57.3	4.9	2.0	680.9	335.6		10.5	b-2
36	1500	40.3	7.83	3035	60.0	107.5	17.2	4080	1477.4		9.2	b-2
37	1600	37.6	7.58	8224	254.5	259.5	159.8	13730	736.9	1.2	11.3	b-2
38	1700	43.0	7.63	3235	76.1	124.0	20.6	4820	837		14.2	b-2
39	1000	28.3	8.07	670.7	1.5	36.6	2.6	264.4	1447		13.8	b-2
40	1500	39.0	7.62	8750	281	300	148	14304	683.4		13.3	b-2
41	2000	36.0	7.51	7152	177.6	288	159.9	11963	603.5		35.3	b-2
42	1300	35.5	7.50	10600	372.4	400	252.3	18010	110.6			b-3
43	1231	28.4	7.29	12000	232	419	467	14900	1337			b-1
44	1231	26.1	7.35	12000	224	436	465	14800	1244			b-1
45	1421	24.7	7.35	12070	230	445	483	14700	1109			b-1
46	1500	31.5	7.57	9885	500	309	363	16510	226			b-1
47	1300	28.0	7.53	7770	1271	34.7	125.0	14750	65.3			b-1
48	1340	31.2	7.61	12200	320	410	351	20170	817			b-1
49	1304	29.5	7.52	12125	336.7	416	356	19850	817			b-1
50	1000	25.0	7.30	7100	76.3	237	131.5	11360	680			b-1
51	2000	29.4	8.72	691	4.4	17.4	1.6	568	818.6	8.4		b-1
52	1400	25.6	8.49	1192	55.6	17.4	5.8	2601	207			b-1
53	1000	25.1	8.33	526	4.3	18.4	4.2	191.0	870			b-1

a. Sites of hot springs are shown in Fig. 1. b-1 : quoted from the paper of Seki *et al.* (2004). b-2 : measured by Hot Spring Research Center. b-3 : measured by Nagano Pharmaceutical Association.

a. 各温泉所の場所は図1に示す。b-1 : 関ら (2004) の論文より引用。b-2 : 中央温泉研究所測定。b-3 : 長野県薬剤師会測定。

Table 2 Hot springs deeper than 1,000 m under the Osaka Plains^a表 2 大阪平野の地下 1,000 m 以上の大深度温泉^a

Site number ^b	Depth (m)	Temp. (°C)	pH	Cations (mg/l)				Anions (mg/l)			HBO ₂ (mg/l)
				Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
1	1200	34	7.05	206.2	41.5	3.5	2.4	205.9	337.2	0.3	8
2	1200	28.3	8.4	128.2	9.4	2.3	2.4	25.2	297.2	5.7	4.3
3	1500	42	9.12	336.1	1.0	1.2		14.6	642.8	64.2	22.9
4	1000	29.7	7.6	1985	751.1	18.8	14.9	4432	49.4		33.3
5	1000	27.2	7.21	3598	93.2	54.3	97.8	5638	710.2	0.9	41.6
6	1005	37.5	6.6	12050	545.7	461.8	350.9	19390	3146	0.9	702.8
7	1000	34.3	6.72	1043	219.6	56.4	77.1	2005	563.2	0.2	21.9
8	1005	31	7.4	1279	169.3	64.1	137.5	4195	627.3	1.2	221.3
9	1300	39.8	6.85	10996	605	112.2	724.2	19226	1838	0.6	404.2
10	1200	37.5	7.36	705.8	80.8	15.7	54.9	1085	575.4	0.9	40.5
11	1273	24.8	10.14	75.2	1.6	1.8	0.2	7.7	47.8	49.8	
12	1400	37	7.35	458.6	55.0	12.1	17.4	609.5	469.8		73.6
13	1206	40.7	7.76	659.6	536.4	6.5	2.4	1905	185.7	0.8	0.09
14	1500	31.1	8.68	172.2	4.1	0.5	0.4	6.1	425.6	15.6	5.1
15	1500	53.7	7.01	6084	1312	81.8	247.4	11733	146.4		81.4
16	1000	37.7	8.12	76.5	4.5	1.5	2.7	10.8	200.7	2.1	
17	1500	47.6	7.09	2350	457.8	67.8	186.4	5042	227.6		161.5
18	1000	48.2	8.11	131.2	5.3	2.6	0.5	5.0	350.9	3.0	0.4
19	1000	39.2	7.86	118.2	9.2	3.5	3.5	10.6	352.7	1.8	1.1
20	1013	46.8	8	95.6	3.0	2.4	0.7	21.3	233.1	1.8	1.0
21	1500	54.5	7.21	7880	728.7	111	219.6	13740	956.1	0.9	644.7
22	1000	37.8	8.2	63.7	1.8	1.7	0.7	2.0	175.7	2.4	
23	1003	41.8	7.2	1883	321.6	88.8	134.5	3804	276.4	0.3	66.0
24	1075	44.6	7.4	2274	375.5	63.7	104.6	4403	260.5	0.6	32.2
25	1271	46.4	7.47	1100	431.9	25.1	62.0	2626	160.8	0.4	1.1
26	1500	53.9	7.2	6364	171.1	84.1	136.6	9707	1608	1.8	106.5
27	1200	46.7	8	186.0	5.4	3.3	1.5	132.2	295.3	2.2	
28	1300	48	8.2	118.9	2.5	2.7	0.5	17.1	292.9	3.6	
29	1300	53.4	7.1	3430	606	69.2	113.3	6677	224.5		42.1
30	1001	40.6	8.06	69.1	2.0	2.1	0.1	1.2	182.7	1.3	0.2
31	1200	50.4	7.1	3021	1089	84.1	231.3	7423	142.8		10.9
32	1214	43.9	8.12	713.1	47.0	7.7	1.2	826.9	662.6	3.9	2.3
33	1300	44.5	8.18	167.2	11.3	3.2	1.6	164.5	209.1	1.3	
34	1000	48.5	7.8	1547	577.1	47.2	94.6	3074	124.5		1.6
35	1200	45.1	7.6	651.9	172.9	11.0	22.8	1270	217.8	0.6	6.6
36	1000	48.2	7.5	661	131.1	22.0	16.8	1160	283.7	0.6	2.2
37	1406	52.5	7	6256	4304	732.7	518.5	19370	120.3		144.8
38	1003	47	7.55	751.6	210.2	12.1	27.2	1440	292.1	0.7	1.4
39	1090	51.2	6.8	1501	452	59.7	66.7	3174	302.5	0.1	13.7
40	1200	45.6	8.1	312.2	23.0	73.1	3.8	385.7	358.2	3.6	
41	1000	40.3	7.45	2586	1103	163.8	158	6488	127.5	0.3	51.3
42	1300	42.2	7.15	779.4	124.0	23.1	46.1	1363	437.5	0.5	1.0
43	1000	35	6.3	11290	2589	163.0	1348	25700	906.7		302.7
44	1200	29.9	7.52	3500	1323	30.0	202.8	8338	165.7	0.4	154.1
45	1205	28.3	8.2	355.4	5.2	3.2	4.5	112.8	768.5	9.0	0.4
46	1300	36.7	8.21	69.0	6.4	6.2	0.7	16.0	177.6	2.4	0.8
47	1000	30	7.5	461.2	37.3	13.3	11.1	548.5	459.5	1.1	45.6
48	1000	30.5	6.8	92.3	12.1	2.9	4.3	61.0	214.2		13.3
49	1501	40.4	7.01	1654	183.6	15.2	4.4	2534	636.4	0.3	238.4
50	1000	34.6	8.1	1473	3.1	13.1	1.8	733.8	2662	18.4	139.0
51	1300	37.8	7.95	932.7	50.5	65.4	16.8	164.0	2472	10.1	71.4

a. quoted from the report of Oyama *et al.* (1999). b. Sites of hot springs are shown in Fig. 2.

a. 大山らの報告書 (1999) より引用。 b. 各温泉所の場所は図 2 に示す。

Table 3 Hot springs deeper than 1,000m under the Ishikari Plains

表 3 石狩平野の地下 1,000 m 以上の大深度温泉

Site number ^a	Depth (m)	Temp. (°C)	pH	Cations (mg/l)				Anions (mg/l)			HBO ₂ (mg/l)	Remarks ^b
				Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻		
1	1100	44.6	7.13	20737	2268	617.2	335.1	37378	206	0.1		b-1
2	1002	41.9	7.12	17617	1382	582.8	261.5	30756	212	0.1		b-1
3	1002	31.5	7.74	4385	68.5	98.2	131.6	7139	671.1	0.7	135.4	b-1, b-2
4	1003	31.2	7.41	11074	97.7	240.5	75.2	16794	531	0.2	355.4	b-1, b-2
5	1000	31.7	7.58	7507	193.5	174.3	197.9	12519	293.5		126.6	b-1, b-2
6	1000	30.5	7.45	5288	104.5	84.2	224.8	8823	419.1	0.2	39.8	b-1, b-2
7	1000	36.4	8.2	72.8	9.9	6.4	2.9	54.6	133.2		0.6	b-2
8	1300	32.7	7.59	2444	43.2	97.5	36	3020	1790	1.0	25.1	b-1, b-2
9	1000	33.0	7.3	4366	235.9	157.8	230.3	7247	248.2		46.2	b-2
10	1200	31.2	7.67	2841	75.6	102.3	94.5	4686	307.1		62.6	b-1, b-2
11	1203	26.5	7.80	3103	212.5	103.7	107	5292	305.3	0.3	50.1	b-1, b-2
12	1200	22.5	7.64	4219	244	176.2	336.4	7569	174.9	0.3	27.4	b-1, b-2
13	1000	13.8	7.63	807.8	48.8	40.2	49.2	1410	262.3	1.1	28.8	b-1, b-2
14	1000	36.6	7.5	4268	250.6	105.8	246.1	8066	219.1		139.4	b-2
15	1200	34.2	7.7	1556	46.5	48.2	49.4	2502	353.4		28.2	b-2
16	1500	31.1	7.4	5642	206.9	124.5	311.4	9950	284		53.4	b-2
17	1000	22.1	7.86	6763	332.9	75.5	207.7	11523	342.1		122.9	b-1, b-2
18	1802	33.9	7.3	12110	907.5	419.6	399.5	20970	321.1		47.5	b-2
19	1802	22.3	7.31	10393	702	392.1	336.1	17898	249			b-1
20	1500	13.8	8.62	1502	27	55.3	9.3	2104	580	5.2		b-1
21	1500	35.4	7.88	865	21.8	29.4	5.1	804	1109	3.4	20.8	b-1, b-2
22	1500	45.8	7.34	9585	89.0	353.4	69.0	14966	961	0.1	23.8	b-1, b-2
23	1508	43.3	7.29	7127	165.9	267.6	26.4	10969	1087.8	1.4	57.6	b-1, b-2
24	1000	27.5	8.26	519	18.6	19.2	2.1	501	586.5	0.1	16.8	b-1, b-2
25	1000	34.2	8.18	389	5	14.0	0	90	905	7.1		b-1
26	1150	31.4	8.30	958.3	72.8	17.1	3.0	1497	201.9	0.6	24.4	b-1, b-2
27	1096	25.1	8.7	98.0	0.2	3.9	0.3	11.0	166.9		4.4	b-2
28	1000	38.6	8.44	256.1	1.2	12.4	0.1	116.4	454.9	2.4	4.8	b-1, b-2
29	1500	48.3	7.69	9488	278.1	175.7	23.1	15441	96	0.1	356	b-1, b-2
30	1303	17.1	8.37	566	0	14.6	0	105	1230	14.2		b-1
31	1500	15.6	7.96	300.5	45.3	9.9	18.7	537.7	120.3	0.3	21.9	b-1, b-2
32	1300	28.3	8.75	55.2	0.8	3.3	0	15.6	108.2	3.7	1.1	b-1, b-2
33	1500	40.7	8.22	1303	134.2	11.7	1.5	2046	74.2	0.4	78.8	b-1, b-2
34	1300	28.7	8.87	97.6	1.3	5.3	0.6	13.9	213.3	3.2	15.2	b-1, b-2
35	1501	44.5	8.4	1196	174.3	13.5	0.7	1930	207.1		25.3	b-2
36	1601	27.0	7.90	3420	501.4	70.6	3.7	6060	345.8	0.7	28.6	b-1, b-2
37	1554	39.4	8.2	1307	174.7	23.0	3.9	2068	486.5		19.7	b-2
38	2000	46.2	7.7	5222	830.6	68.9	9.1	9573	34.0		35.6	b-2
39	1800	26.9	9.16	1092	139.8	16.6	4.1	1828	245.1	30.8	19.7	b-1, b-2
40	1300	19.1	8.81	267.7	4.0	8.3	0.6	239.3	312	21.4	17.5	b-1, b-2

a. Sites of hot springs are shown in Fig. 3. b-1 : quoted from the paper of Shibata *et al.* (2004). b-2 : quoted from the paper of Uchino *et al.* (2005).

a. 各温泉所の場所は図 3 に示す。b-1 : 柴田ら (2004) の論文より引用。b-2 : 内野ら (2005) の論文より引用。

Table 4 Hot springs deeper than 1,000 m under the Ise-Shima-Suzuka districts^a表 4 伊勢・志摩・鈴鹿地方の地下 1,000 m 以上の大深度温泉^a

Site number ^b	Depth (m)	Temp. (°C)	pH	Cations (mg/l)				Anions (mg/l)			HBO ₂ (mg/l)
				Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
1	1300	26.9	8.7	83.8	1.4	1.1		29.2	154.4	5.9	2.6
2	1300	46.5	8.5	120.8	4	1.7	0.2	60.8	230.6	5.4	2.6
3	1200	40.5	8.6	161.9	5.7	1.7	0.1	109.2	232	7	3.8
4	1400	48.2	8.5	165.8	5.1	1.8	0.2	30.8	391.7	7.5	1.5
5	1200	45.4	8.9	85.4	1.6	0.9		9.5	184.6	11.1	0.5
6	1300	46.8	8.6	135.6	4.2	1.5		9.5	327.9	9.9	1.3
7	1200	50.8	8.5	160.3	5.2	1.8		16.3	386.8	9.3	1.3
8	1200	39.1	8.5	113.1	4.6	1.1		6.2	281.2	6.7	0.3
9	1200	42.9	8.4	165	3.5	1.5	0.2	20.2	385.8	7.3	1.7
10	1200	45.5	8.6	89.5		0.9		4.5	219.1	8.4	0.8
11	1200	48.2	8.8	115.1	4.6	1.9		35.2	258.2	12.3	1.1
12	1205	46.4	8.6	153.6	4.8	1.4		14.6	365	11	1.1
13	1200	34	7.6	53	5.6	8.7	2.1	5.7	152.4	0.3	
14	1500	39.5	8.2	291.9	12	3.6	1.3	231.6	395.4	4.8	12.8
15	1400	48	8.1	171.6	2.2	2.1	0.2	38.4	375.3	3.6	5.7
16	1300	50.6	8.4	329.5	8.4	3.6	0.5	191.3	527.7	10	5.1
17	1200	31	7.4	1370	162.4	15.9	25.2	2460	187.9	0.3	8.1
18	1200	30.1	8	3738	2.3	10.7	6.1	2289	5670	27	216.4
19	1400	40	8.3	363.6	7.1	2.3	1	373.3	303.3	4.5	15.9
20	1300	44.5	8.3	179.8	3.2	1.6	0.1	47.8	380	5.7	2.7
21	1300	35.7	7	2927	54.8	121.8	13.9	3160	2709	0.9	236.9
22	1500	30.9	9.2	134.9	3.3	3.5		132.9	46.4	5.4	23.7
23	1500	28.7	8.8	197.2	10.3	1.9	2.1	227.2	140.9	8.4	7.4
24	1700	35.3	8	683.1	2.6	7.5	1.6	357.1	1115	10.5	49.8
25	1489	52	8.2	868.3	51.9	11.6	8.7	1332	189.8	1.8	9.9
26	1000	35.6	8.4	107.1	2.2	1	0.2	83.2	142.2	2.7	6.3
27	1000	29	9.8	49.5	1.2	0.5		2.5	61.6	29.1	2.7
28	1200	28.5	9.3	255.6	0.8	1.4		5	519.9	49.9	30.4
29	1800	29.5	9.6	53.6	3.2	1.7	1	3	79.9	24	3.2
30	1000	38.7	8.4	276.9	15.3	2.2	1.3	315.5	285.2	5.9	40.3
31	1200	29.4	8.6	216	4.2	1.1		228.1	117.8	3.6	73.9
32	1300	38.5	9.1	203.1	3.6	1.8	0.1	267.9	12.2	1.2	65
33	1200	25.1	8.4	1058	5.9	5.2	2.7	1197	664.5	12.6	71.9
34	1000	28	8.6	341	2.1	3.7	1.3	94.8	665.3	24.9	69.8
35	1101	29.5	8.5	538.5	85.9	2.3	0.8	929.6	29.9	0.7	100.2
36	1500	28.6	8.5	491.5	73.2	3.5	0.7	813.6	106.2	3.3	50.9
37	1425	22.1	9.7	4620	1.1	81.5	0.2	6740	226.4	107.1	151.6
38	1500	30.3	8.8	504.6	5.7	5.6	1.3	431.2	502.8	18.9	87.2
39	1907	28.6	8.9	254	2.8	1.9	0.2	52.8	465.4	28	67.4
40	2000	40.5	6.8	228	15.5	8.1	21.9	181.8	624.8	0.3	17.3
41	1500	36.4	8.8	359.2	1.2	3.3		216.7	423.5	20.1	69.6
42	1500	27.7	9	124.3	13.6	2.7	6.9	108.1	130.6	12.3	30.2
43	1800	38.1	8	5.6	11.3	1.1	4.5	8.4	36.6	0.6	3.6
44	1710	19.4	9.3	324.3	6.9	3.8	0.3	395.2	69.6	48	
45	1500	31.5	8.1	887.5	469.2	7	1.4	2148	50.6	0.5	1.1
46	1500	34.2	7.1	193.9	5	1.9	2.7	75.2	370.4	0.3	10.4
47	1800	27.3	8.8	174.1	1.6	1.4		8.4	385.6	18.4	3.8
48	1500	40.6	7.9	223.3	24.5	1.3	5	195.1	322.5	1.9	7.4
49	1300	31.7	8	1909	497.5	11.2	25.3	3873	59.2	0.3	1.3
50	1500	42.8	7.4	2197	86.6	17.2	18.1	3117	927.5	0.9	57.8
51	1500	40.6	7.8	1116	97.7	7.7	12	1804	261.2	4.2	17.1
52	1500	34	8.7	408	3.9	6.1	1.5	42.5	928.7	40.2	3
53	1000	23.3	8.8	360.3	7.6	3.5	2.5	281.8	452.1	26.4	3.6

a. Contents of hot springs were measured by Mie Prefectural Science and Technology Promotion Center.

b. Sites of hot springs are shown in Fig. 4.

a. 温泉成分は三重県科学技術振興センターで測定。b. 各温泉所の場所は図4に示す。

は鉄と化合して硫化鉄となって液相から除去される。SO₄²⁻ イオンがないことが化石水の特徴の一つに挙げる場合もある (湯原・瀬野, 1991)。

3.1.2 アニオンの全溶質イオン濃度に対する依存性

炭酸化学種イオンと塩化物イオンのバル比の全溶質イオン濃度に対する依存性を調べた。2章で述べたように、全カチオンのバル濃度と全アニオンのそれとの比はほぼ 1.0 であり、全溶質イオン濃度 = 2 × [全カチオン濃度] = 2 × [全アニオン濃度] が成立する。従って、ここでは全溶質イオン濃度の代わりに全カチオン濃度 (mval/l) を用いることにする。5 地域全体の温泉について、炭酸化学種イオンのバル比 (○) と塩化物イオンのバル比 (●) の全カチオン濃度 [Log (Cation, mval/l)] 依存性を図 6 に示してある。Log (Cation, mval/l) が 1.0 以下である全溶質イオン濃度が薄い場合には、炭酸化学種イオンのバル比が大きく、これが主要なアニオンとなる。一方、Log (Cation, mval/l) が 1.5 以上の全溶質イオン濃度が濃い場合には塩化物イオンのバル比が大きく、これが主要なアニオンである。Log (Cation, mval/l) が 1.0-1.5 の濃度領域では、両イオンの割合がほぼ拮抗している。これらの傾向は、それぞれ 5 地域ごとにまとめた場合にも見られ、地域による差はあまりない。この泉質が全溶質イオン濃度に依存すること、即ち、全溶質イオン濃度が薄いときは炭酸水素塩泉であり、濃いときは塩化物泉である。これは大深度温泉の特色と云える。なお、炭酸化学種イオンの内、HCO₃⁻ イオンは CO₃²⁻ イオンよりも圧倒的に多い。炭酸化学種イオンの存在形態は pH で決まっており、大深度温泉の pH 領域 (7-9) では、大部分が HCO₃⁻ となる。

次に、5 地域全体の温泉について炭酸化学種イオン (主に HCO₃⁻ と極少量の CO₃²⁻, ○) と塩化物イオン (●) のバル濃度 (mval/l) の全カチオン濃度に対する依存性を図 7 に示す。HCO₃⁻ は Log (Cation, mval/l) = 1 までは主要なアニオンであり、全カチオン濃度の増加と共に増加する。Log (Cation, mval/l) = 1.25 付

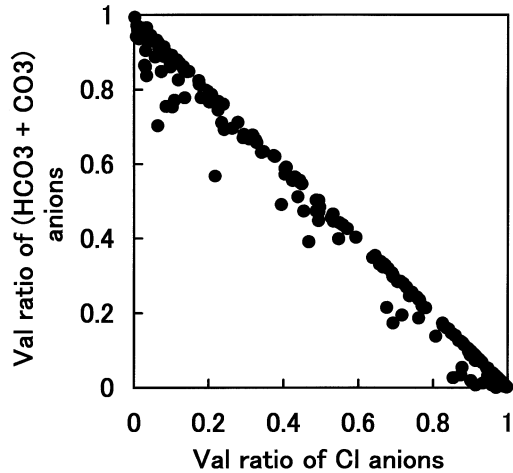


Fig. 5 Relation of val ratio of (HCO₃⁻+CO₃²⁻) ions to val ratio of Cl⁻ ions in hot springs in the five areas (the Kanto Plains, Osaka Plains, Ishikari Plains, Nobi Plains, and Ise-Shima-Suzuka Districts).

図 5 5 地域 (関東平野, 大阪平野, 石狩平野, 濃尾平野および伊勢・志摩・鈴鹿地方) の温泉中の (HCO₃⁻+CO₃²⁻) イオンのバル比と Cl⁻ イオンのバル比との関係。

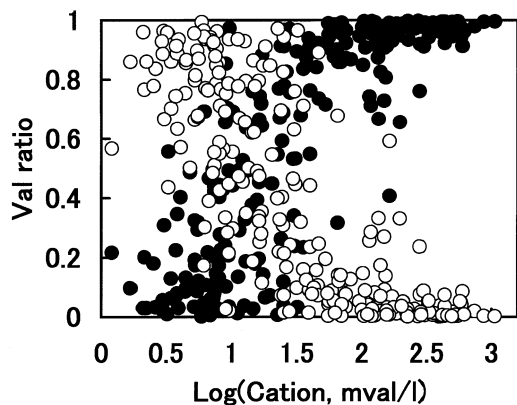


Fig. 6 Val ratios of (HCO₃⁻+CO₃²⁻) ions and Cl⁻ ions against concentration (mval/l) of total cations in hot springs in the five areas (the Kanto Plains, Osaka Plains, Ishikari Plains, Nobi Plains, and Ise-Shima-Suzuka Districts). Concentration of total cations is expressed by a logarithmic scale. ○ : (HCO₃⁻+CO₃²⁻) ions, ● : Cl⁻ ions.

図 6 5 地域 (関東平野, 大阪平野, 石狩平野, 濃尾平野および伊勢・志摩・鈴鹿地方) の温泉中の (HCO₃⁻+CO₃²⁻) イオンおよび Cl⁻ イオンのバル比と全カチオンの濃度 (mval/l) との関係。全カチオンの濃度は対数尺で表示。○ : (HCO₃⁻+CO₃²⁻) イオン, ● : Cl⁻ イオン。

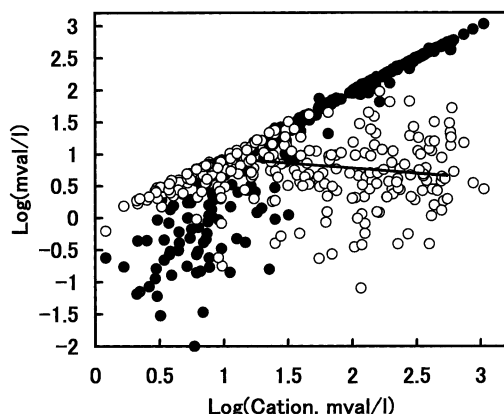


Fig. 7 Concentration (mval/l) of $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ ions and Cl^- ions against concentration (mval/l) of total cations in hot springs in the five areas (the Kanto Plains, Osaka Plains, Ishikari Plains, Nobi Plains, and Ise-Shima-Suzuka Districts). ○ : $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$, ● : Cl^- , — : concentration of HCO_3^- calculated by a model of the equilibrium reaction of CaCO_3 .

図 7 5 地域 (関東平野, 大阪平野, 石狩平野, 濃尾平野, 伊勢・志摩・鈴鹿地方) の温泉中の $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ イオンおよび Cl^- イオンの濃度 (mval/l) と全カチオン濃度 (mval/l) との関係。○ : $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$, ● : Cl^- , — : CaCO_3 の平衡反応モデルにより計算された HCO_3^- の濃度。

から成っているのです、これらの図は HCO_3^- の分布図でもある。関東平野 (図 1), 大阪平野 (図 2), 石狩平野 (図 3), 濃尾平野 [宮崎 (2005) の論文における図 3] においては、高濃度塩素イオンの地域 (横線領域) はかなり広い領域に分布している。

塩化物イオンの高濃度領域は、新第三紀以降の沖積地の平野部に限られている。古第三紀以前の基盤岩には塩化物泉はなく、炭酸水素塩泉だけである (濃尾平野, 大阪平野および伊勢・志摩・鈴鹿地方を参照)。次節で述べるように塩化物泉は化石海水によるものだとすれば、関東平野, 大阪平野, 石狩平野および濃尾平野の中心部は厚さ 1,000 m 以上の堆積層からなっており、古い時代の海水が閉じ込められているものと思われる。さらに、関東平野, 大阪平野や濃尾平野は基盤岩によって囲まれた堆積盆構造になっており、化石海水は長期間安定に存在することが出来る。一般的には大深度温泉の成因は炭酸化学種イオンの多い炭酸水素塩泉と化石海水等による塩化物泉との混合によると考えられる。平野部においても塩化物泉だけではなく、炭酸水素塩泉または両者の混合泉が見られるのは、炭酸水素塩泉による置換または混合が起きているためであろう。

関東平野の深度約 200 m の地下水には停滞性の地下水もあり、その中に Cl^- イオンの濃度が約 200 mg/l と比較的高い塩化物の水塊が存在している (猪郷ら, 1980)。この塩水は、熊谷 (Kumagaya) から東京にかけて幅約 10 km で長さ約 80 km の細い地域に分布している。この分布領域は関東平野における大深度塩化物泉の領域 (図 1 の横線部分) の 1/3 程度である。深度約 200 m では、炭酸水素塩の地下水による塩化物水の置換が容易に起こったため、分布領域が大深度塩化物泉の領域よりも小さくなったためと考えられる。

近を越えると、 HCO_3^- の濃度は増加せず、ほぼ一定となる。一方、 Cl^- は $\text{Log}(\text{Cation, mval/l}) = 1.5$ 以上では主要なアニオンであり、全カチオン濃度と共に増加する。この領域で $\text{Log}(\text{Cl}^-, \text{mval/l})$ の増加割合が $\text{Log}(\text{Cation, mval/l})$ に対して勾配が 1 の直線的増加なので、 Cl^- 濃度が全カチオン濃度に対して比例して増加することが良くわかる。ここで、全カチオン濃度が濃くなると Cl^- 濃度は増加するが、 HCO_3^- 濃度は増加せずにはほぼ一定になることが、泉質の全溶質イオン濃度 (全カチオン濃度) 依存性の原因である。即ち、全溶質イオン濃度が薄いときは炭酸水素塩泉であり、濃いときは塩化物泉となる。ここで示した $\text{Log}(\text{Cation, mval/l})$ が約 1.25 以上で HCO_3^- イオンの濃度がほぼ一定になる機構を 3.3 節で議論する。

3.1.3 塩化物イオンの分布図

塩化物イオン (Cl^-) の濃度をバル比が 2/3 以上 (○), 1/3-2/3 (□), 1/3 以下 (△) に分けて濃度の分布図を作成した。関東平野, 大阪平野, 石狩平野, 伊勢・志摩・鈴鹿地方について、それぞれ図 1-4 に示す。 Cl^- のバル比が 2/3 以上の高濃度塩化物イオンの地域を横線で示す。

前述したようにアニオンは主に Cl^- と HCO_3^-

Table 5 B/Cl mol ratios in NaCl hot springs from deep wells

表 5 大深度塩化物泉における B/Cl モル比

	Kanto Plains	Osaka Plains	Ishikari Plains	Nobi Plains	Ise-Shima-Suzuka Districts
Number ^a	21	31	26	20	16
B/Cl ratios	0.0039±0.006	0.0041±0.006	0.0024±0.002	0.0018±0.002	0.015±0.02

a. Number of hot springs, where the val ratios of Cl⁻ ions are larger than 2/3.

a. Cl⁻ イオンのバル比が 2/3 以上である温泉の数.

3.1.4 B/Cl 比から推定した塩素の起源

温泉中のホウ素 (B) や塩素 (Cl) は化学反応性が低いので, 両者の濃度の比 (モル比) をとり, その値から塩素の起源を推定する方法がある (Ellis・Mahon, 1977; 茂野, 1992; 大沢, 1996). B/Cl モル比が 1-0.1, 0.1-0.01, 0.01 以下であると, 塩素の起源としてそれぞれ海性堆積岩由来, 火山岩類由来, 海水由来とされている. 現在の海水の場合 B/Cl 比は 0.0007 である. 表 5 に大深度塩化物泉における B/Cl モル比を示す. ここでアニオン中の Cl⁻ のバル比が 2/3 以上のものを塩化物泉とした. 信頼性のある B/Cl 比の値を求めるためには多くの塩化物泉の値を使用する必要がある. 表には使用した塩化物泉の数と B/Cl 比の標準偏差も合わせて示す. 4 平野 (関東平野, 大阪平野, 石狩平野, 濃尾平野) の場合, 標準偏差を考慮しても 0.01 以下であり, これらの平野における塩素は海水由来と思われる. なお, 大阪平野の非火山性温泉において塩素が高濃度の場合, B/Cl 比が 0.01-0.02 をとる報告があり (鶴巻, 1999), 今回のような 31 ヶ所の多数の大深度塩化物泉における平均値よりも若干高い値となっている. 一方, 伊勢・志摩・鈴鹿地方の B/Cl 比は 0.015±0.02 となり 0.01 を越えているので, 海水由来の可能性もあるが, それ以外の可能性も含まれている.

濃尾平野の海岸において現海水の影響は地下 100 m までの地下水には見られるが, 地下 1,000 m 以上の大深度温泉には現海水の影響は全くない (宮崎, 2005). 同様なことは他の地域においても予想されるので, 4 平野の大深度温泉の塩素は現海水ではなく, 化石海水由来と思われる. 塩素の起源については, 大深度温泉と過去の地球環境との関連性を示す非常に興味深い課題である. しかし, 塩素の起源を B/Cl 比だけから結論付けることは出来ないので, 今後, さらに同位体分析等による詳しい研究が望まれる.

3.2 カチオンの全溶質イオン濃度に対する依存性

5 地域 (関東平野, 大阪平野, 石狩平野, 濃尾平野, 伊勢・志摩・鈴鹿地方) における大深度非火山性温泉中の Na⁺ (○), Ca²⁺ (●), Mg²⁺ (△) イオンの全カチオン濃度依存性を図 8 に示す. イオンの濃度が 0.01 mval/l 以下の場合, 便宜的に Log (Ion, mval/l) = -2 として表わした. Na⁺ は全カチオンの全ての濃度領域で主要なカチオンであり, その濃度は全カチオン濃度の増加に対して比例して増加する. 従って, 温泉の泉質は主として NaHCO₃ 泉か NaCl 泉であることがわかる. Ca²⁺ は全カチオン濃度と共に増加する. このことは, Log (Cation, mval/l) が 1.25 以上で HCO₃⁻ 濃度がほぼ一定になり増加が抑制されることに関連している. Mg²⁺ 濃度は全カチオン濃度の増加と共に増加するが, Na⁺ や Ca²⁺ に比べて濃度は低い.

5 地域における大深度温泉の pH の全カチオン濃度依存性を図 9 に示す. 全体的な傾向として, 全カチオン濃度が薄いときはアルカリ性であるが, 濃くなると中性に近づく. これは全カチオン濃度が薄いときはアルカリ性の NaHCO₃ 泉であるが, 濃くなると中性の NaCl 泉になるためである.

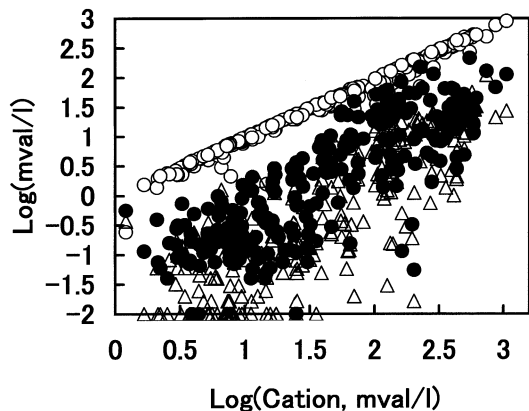


Fig. 8 Concentration (mval/l) of Na⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺ ions against concentration (mval/l) of total cations in hot springs in the five areas (the Kanto Plains, Osaka Plains, Ishikari Plains, Nobi Plains, and Ise-Shima-Suzuka Districts). ○ : Na⁺, ● : Ca²⁺, △ : Mg²⁺.

図 8 5 地域 (関東平野, 大阪平野, 石狩平野, 濃尾平野, 伊勢・志摩・鈴鹿地方) の温泉中の Na⁺, Ca²⁺ および Mg²⁺ イオンの濃度 (mval/l) と全カチオン濃度 (mval/l) との関係。○ : Na⁺, ● : Ca²⁺, △ : Mg²⁺。

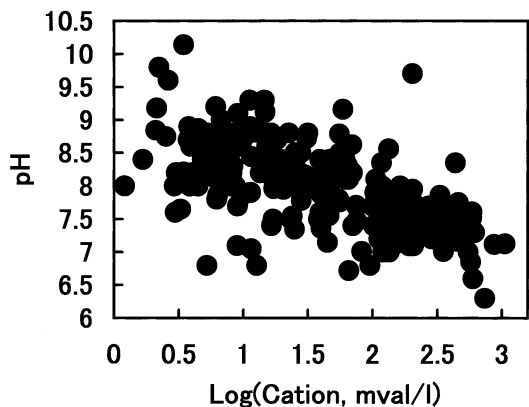


Fig. 9 Dependence of pH on concentration (mval/l) of total cations in hot springs in the five areas (the Kanto Plains, Osaka Plains, Ishikari Plains, Nobi Plains, and Ise-Shima-Suzuka Districts).

図 9 5 地域 (関東平野, 大阪平野, 石狩平野, 濃尾平野, 伊勢・志摩・鈴鹿地方) の温泉における pH の全カチオンの濃度 (mval/l) に対する依存性。

後述するように、この pH の全カチオン濃度依存性は Ca²⁺ の全カチオン濃度依存性と共に、Log (Cation, mval/l) が 1.25 以上で HCO₃⁻ 濃度がほぼ一定になることに関連している。

3.3 炭酸水素イオンの増加抑制機構

図 7 に示したように炭酸化学種イオン (主に HCO₃⁻ と極少量の CO₃²⁻) は、Log (Cation, mval/l) が約 1.25 以上になると増加が抑制され、ほぼ一定になる。この原因として次の平衡反応が成立しているかどうか検討する。



これが平衡状態にある場合、平衡定数 (K) は (2) 式で表わされる。

$$K = a(\text{H}^+) / \{a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{HCO}_3^-)\} \quad (2)$$

CaCO₃ は固体なので a(CaCO₃) = 1 とした。a は活量で濃度とは次の関係がある。

$$a = C \cdot \gamma \quad (3)$$

C は濃度 (mol/l), γ は活量係数である。γ は高濃度領域まで使用可能な次式によって計算する (Barrow, 2003)。

$$\text{Log } \gamma = -0.509z(i)^2 \{ \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) - 0.2 \} \quad (4)$$

z(i) はイオン (i) の電荷である。I は溶液のイオン強度であり、(5) 式で表わされる。

$$I = 0.5 \sum_i \{c(i) \cdot z(i)^2\} \quad (5)$$

c(i) は i 番目のイオンの濃度であり、和は溶液中の全てのイオンについてとる。

反応 (1) に関与する化学種の活量比 [a(H⁺) / {a(Ca²⁺) · a(HCO₃⁻)}] の全カチオン濃度依存性を図 10 に示す。図には大深度温泉 (●) の値以外に、関東平野 (◇; 蔵田ら, 1958), 大阪平野 (△; 鶴巻, 1993), 石狩平野 (□; 北海道地下資源調査所, 1996), 濃尾平野 (*; 杉崎, 1985), 伊勢・志摩・鈴鹿地方 (○; 三重県科学技術振興センター測定) における深度 200 m 以下の井戸水の値も示してある。全カチオン濃度の低い領域では活量

比は大きく、また全カチオン濃度に依存するので、反応 (1) は平衡状態にはなっていない。濃度が高くなると活量比は減少し、Log (Cation, mval/l) が 1.25 以上ではほぼ一定になる。この一定になることは反応 (1) が平衡状態になったことを示している。このときの一定値、即ち Log K は -2.32 ±

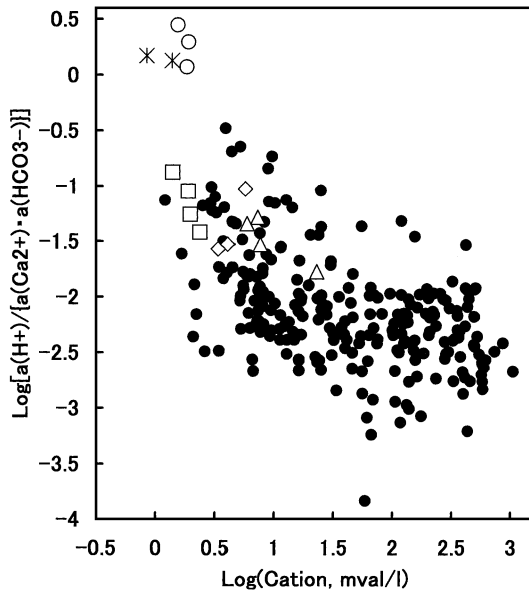


Fig. 10 Ratio of activities $[a(H^+)/\{a(Ca^{2+}) \cdot a(HCO_3^-)\}]$ against concentration (mval/l) of total cations in hot springs from deep wells and well water from shallow wells in the five areas (the Kanto Plains, Osaka Plains, Ishikari Plains, Nobi Plains, and Ise-Shima-Suzuka Districts). ● : hot springs, ◇ : well water in the Kanto Plains, △ : well water in the Osaka Plains, □ : well water in the Ishikari Plains, * : well water in the Nobi Plains, ○ : well water in the Ise-Shima-Suzuka Districts.

図 10 5 地域 (関東平野, 大阪平野, 石狩平野, 濃尾平野, 伊勢・志摩・鈴鹿地方) の温泉と井戸水におけるイオンの活量比 $[a(H^+)/\{a(Ca^{2+}) \cdot a(HCO_3^-)\}]$ と全カチオン濃度 (mval/l) との関係。● : 大深度温泉, ◇ : 関東平野の井戸水, △ : 大阪平野の井戸水, □ : 石狩平野の井戸水, * : 濃尾平野の井戸水, ○ : 伊勢・志摩・鈴鹿地方の井戸水。

0.41 となる。

一方, 熱力学では下記の関係がある。

$$\Delta G = -2.303 \cdot R \cdot T \cdot \text{Log } K \quad (6)$$

ΔG は反応の Gibbs の自由エネルギー変化であり, R は気体定数, T は温度である。反応 (1) に関与する化学種の Gibbs の生成自由エネルギー (Weast, 1985) より, $\Delta G = 11.54 \text{ kJ/mol}$ となる。これより, $\text{Log } K = -2.02$ が得られる。 $\text{Log } K$ の実験値 (-2.32) は熱力学からの値 (-2.02) とほぼ一致する。このことから, カチオンの高濃度領域では反応 (1) の平衡状態が成立しているといえる。

平衡定数 ($\text{Log } K = -2.32$) を用いると, HCO_3^- の濃度は (2) 式より下記のように表わされる。

$$\begin{aligned} \text{Log } C'(HCO_3^-) &= 8.621 - \text{pH} - \text{Log } C'(Ca^{2+}) \\ &\quad - \text{Log } \gamma(Ca^{2+}) - \text{Log } \gamma(HCO_3^-) \end{aligned} \quad (7)$$

ここで濃度 (C') は mval/l で表わす。

$\text{Log } C'(Ca^{2+})$ と pH の $\text{Log}(\text{Cation, mval/l})$ 依存性をそれぞれ図 8 と図 9 の実験値の平均値から求めると, (7) 式から反応 (1) が平衡状態にあるときの HCO_3^- の濃度を計算することが出来る。この値を図 7 中に実線で示す。 HCO_3^- の濃度の計算値はカチオン濃度にあまり依存せず, ほぼ一定となり, 観測された HCO_3^- の濃度の増加抑制傾向を説明出来た。

温泉の泉質を規定する因子は, 温泉周辺の地質との相互作用が重要であることは言うま

でもないが, 本論文で議論したように溶質間の化学反応も泉質を規定する重要な因子である。

謝 辞

本研究にあたり, 名古屋大学の永澤 満名誉教授および大阪市立大学の鶴巻道二名誉教授には非常に有益なご助言を賜り, 深く感謝致します。

文 献

Barrow, G.M. (大門 寛, 堂免一成 訳) (2003): バーロー物理化学 (上) 第 6 版, 415-426, 東京化学同人, 東京。

道前香緒里, 丸岡幹男, 石賀裕明 (2005): 大阪平野の温泉の特性. 日本温泉科学会第 58 大会講演要旨集, 38.

Ellis, A.J. and Mahon, W.A.J. (1977): Chemistry and Geothermal System, Academic Press,

- New York, 392.
- 北海道地下資源調査所 (1996) : 北海道の地下資源 石狩平野低地帯主部, 地下資源調査研究報告, **21**, 1-91.
- 猪郷久義, 菅野三郎, 新藤静夫, 渡部景隆 (1980) : 日本地方地質誌・関東地方 (改訂版). 朝倉書店, 343-347.
- 環境庁自然保護局 (1978) : 鉱泉分析法指針 (改訂), 温泉工学会誌, **13**, 1-79.
- 菊川城司, 板寺一洋 (2004) : 神奈川県における大深度温泉の水素同位体比と化学成分. 日本温泉科学会第 57 大会講演要旨集, No13.
- 蔵田延男, 尾崎次男, 後藤隼次 (1958) : 中利根工業用水源地域調査報告, 地質調査所月報, **9**, 821-837.
- 日本化学会 (1993) : 化学便覧基礎編 改訂 4 版, 498, 丸善株式会社, 東京.
- 宮崎哲郎 (2005) : 濃尾平野における大深度非火山性温泉. 温泉科学, **55**, 1-12.
- 大沢信二 (1996) : 大分平野の温泉水の起源について. 大分県温泉調査研究会報告, 第 47 号, 37-42.
- 大山正雄, 甘露寺泰雄, 木暮金太夫, 佐藤幸二, 鶴巻道二, 松波武雄 (1999) : 温泉の大深度掘さくの基準作成検討調査. 環境庁委託業務報告書, 119-165, 日本温泉協会, 東京.
- 佐藤幸二 (1973) : “非火山性” 温泉に関する研究. 温泉科学, **25**, 55-62.
- 関 陽児, 中嶋輝允, 上岡 晃, 金井 豊, 間中光雄, 月村勝宏 (2004) : 関東地方東部における大深度温泉の特徴. 水質と地質との関係. 温泉科学, **54**, 1-24.
- 柴田智郎, 秋田藤夫 (2004) : 札幌市とその周辺地域における温泉資源の現状. 北海道立地質研究所報告, 第 75 号, 27-31.
- 柴田智郎, 秋田藤夫, 鈴木隆弘, 高橋徹哉 (2005) : 札幌市とその周辺地域における温泉資源. 北海道立地質研究所報告, 第 76 号, 79-82.
- 茂野 博 (1992) : 熱水系の深部環境を地球化学データから予測する. 地質ニュース, 第 457 号, 16-33.
- 鶴巻道二 (1993) : 大阪平野西部の地下水の水質, 地下水地盤環境に関するシンポジウムの発表論文集, 53-62, 地下水地盤環境に関する研究協議会, 大阪.
- 鶴巻道二 (1999) : ホウ素. 温泉の大深度掘さくの基準作成検討調査 (大山正雄, 甘露寺泰雄, 木暮金太夫, 佐藤幸二, 鶴巻道二, 松波武雄 編). 環境庁委託業務報告書, 128-129, 日本温泉協会, 東京.
- 杉崎隆一 (1985) : 濃尾平野の地下水. 濃尾平野の地盤沈下と地下水 (東海三県地盤調査会編), 149-188, 名古屋大学出版会, 名古屋.
- 内野栄治, 青柳直樹, 市橋大山, 都築俊文 (2005) : 北海道鉱泉誌, 12-31, 北海道立衛生研究所, 札幌.
- Weast, R.C. Ed. (1985) : CRC Handbook of Chemistry and Physics, D-50-D-93, CRC Press, Florida, USA.
- 湯原浩三, 瀬野錦蔵 (1991) : 温泉学第 9 版, 155-167, 地人書館, 東京.

(2006 年 9 月 7 日 日本温泉科学会第 59 回大会で発表)