

原 著

湧出形態別に見た道内温泉のホウ素濃度

内野栄治¹⁾, 青柳直樹¹⁾, 市橋大山¹⁾, 中山憲司¹⁾

(平成 23 年 3 月 1 日受付, 平成 23 年 5 月 19 日受理)

Boron Contents in Waters from Different Types of Hot Springs in Hokkaido

Eiji UCHINO¹⁾, Naoki AOYANAGI¹⁾, Daisen ICHIHASHI¹⁾ and Kenji NAKAYAMA¹⁾

Abstract

Hokkaido is blessed by a lot of hot springs with a variety of water types. During history the development of hot springs has changed greatly. Originally, hot springs developed by the maintenance of natural hot springs in volcanic areas (N), later hot springs in the vicinity of volcanic areas were developed by digging (shallow wells, F) and this has today developed into drilling of wells more than 1,000 m (deep wells, WP). Therefore, it may be expected that the quality of the hot springs and the water from the springs differs widely.

This paper shows the boron contents and its regional distribution in detail based on data from 1,078 hot springs in Hokkaido. Further, the relationships between the boron content, and its host rock, water type, and other components, etc. were investigated.

The results obtained are summarized as follows.

The overall mean value of the boron content was 49.6 mg/kg, the mean values of the N type, F type and WP type hot springs were 77.7, 62.2 and 35.4 mg/kg, respectively. The mean boron values of the hot springs of the N and F types exceeded the proposed Environmental Standard for waste-water (40.5 mg/kg, as HBO₂). Many hot springs exceeding 40.5 mg/kg were acidic springs and Cl type springs of N type, whereas Cl type springs of F and WP types were also numerous. There were 45 springs exceeding 5 times the standard (202.5 mg/kg): 23 of the N type, 16 of the F type, and 6 WP type. From the characteristic of water type and host rock, these are divided roughly into following three main groups, 1) Acidic spring of high temperature originated from Quaternary volcanic rocks as host rock, 2) Bicarbonated spring of low temperature originated from Pre-Tertiary sedimentary rocks, 3) Chlorurated spring abundant in Cl⁻ and depleted in SO₄²⁻ originating from Neogene—Pre-tertiary sedimentary rocks. The strongest positive correlation between B and Cl⁻ concentrations were in N-type springs. And, consistent positive correlations were recognized for B and dissolved matter (excluding gaseous substances), Na, K, Cl, HCO₃, NH₄ in the N, F, and WP types. There was also a positive correlation for B and As in N and F types. As the source of boron, in addition to the weathering of volcanic or sedimentary rocks,

¹⁾北海道立衛生研究所 〒060-0819 札幌市北区北 19 条西 12 丁目. ¹⁾Hokkaido Institute of Public Health, North 19, West 12, Kita-Ku, Sapporo, Hokkaido 060-0819, Japan.

global cycles via subduction zones and accretionary complexes related to plate motion, and organic matter (mostly plants) which deposited in ancient sea and lake bottoms may be assumed.

The acronyms, N, F, and WP in this study show natural springs, water flowing after drilling, and water extracted by machinery such as water pumps after drilling, respectively.

Key words : Boron concentrations, Hot spring water, Chemical composition, Distribution, Origin, Hot springs in Hokkaido

要 旨

道内 1,078 カ所の温泉の分析結果を基に、一律排水基準 (HBO₂として、40.5 mg/kg 相当) を一つの目安に、湧出形態別にホウ素濃度を明らかにし、併せて、それらの地域分布、湧出母岩、泉質、他成分濃度等との関係を解析した。

その結果、ホウ素 (HBO₂として) 濃度の全体の平均値は 49.6 mg/kg、また自然湧出、自噴、動力の平均値が各々 77.7 mg/kg、62.2 mg/kg、35.4 mg/kg であった。一律基準 (基準) を超えた温泉は自然湧出で 43% に達し、自噴 37%、動力 24% と比べて高く、基準の 2 倍、5 倍、10 倍以上の温泉の割合も高かった。それらの泉質は酸性泉と塩化物泉が多く、各々 55%、54%、湧出形態別にみると、自然湧出の塩化物泉、酸性泉、硫黄泉で各々 92%、57%、27%、自噴と動力の塩化物泉で各々 66%、44% に達した。基準の 5 倍を超えた温泉は全部で 45 泉源、その内訳は自然湧出で 23、自噴で 16、動力で 6 泉源あった。これらは泉質、母岩の特徴から、第四紀火山噴出物を母岩とする高温の酸性泉、先第三紀系の堆積岩類を母岩とする低温の炭酸系の温泉、新第三紀系から先第三紀系の堆積岩類を母岩とする化石海水由来の嫌気的な塩化物泉の三つに大別された。ホウ素は湧出形態に係わらず、溶存物質 (ガス成分を除く)、Na、K、Cl、HCO₃、NH₄ との間で一貫した正の相関、自然湧出と自噴で泉温、As の間で正の相関もみられた。ホウ素の起源としては火山岩類や堆積岩類の風化に加え、ホウ素を濃集した海洋プレートの沈み込み帯や付加体、ならびに太古の海底や湖底に堆積した有機物 (主に植物) からの寄与が示唆された。

キーワード：ホウ素濃度、温泉水、化学組成、分布、起源、北海道の温泉

1. はじめに

北海道には約 250 の温泉地と約 2,300 本の源泉があり (環境省自然環境局, 2009a)、多種多様な泉質を有する温泉が湧出している。これらの温泉の開発は大正末期までに自然湧出の形がほぼ整い、1960 年以前の自然湧泉近傍の浅井戸 (主に自噴)、それ以降の温泉兆候の見られない地域での深井戸 (主に動力)、掘削技術の進歩や水中ポンプの普及等による、1980 年以降の掘削深度 1,000 m を優に超す深井戸へと順次移行してきた歴史がある (松波, 2010)。したがって、道内温泉は自然湧出を主体とした火山性の温泉、その近隣の自噴を主体とした温泉、平野部の動力揚湯を主体とした温泉に大別される。

一方、温泉には自然由来の有害な物質が高濃度で検出される例も多く、水質汚濁防止法により温泉を利用する旅館からの排水にも一定の基準が設定されている (例えば、環境省, 2001; 酒井, 2003)。その一つとしてホウ素の基準も WHO の飲料水の基準 (WHO, 1998) を参考に厳しく設定されている。しかしながら、ホウ素は除去処理装置の導入に向けた課題も多く、2001 年以来、一律基準 (以下、基準) に替え、緩やかな暫定基準の適用が延長されたままになっている。

元来、ホウ素 (B) は自然界に広く分布し、地殻中で 10 mg/kg、河川水で 0.018 mg/kg、海水で 4.5 mg/kg のレベルで存在している (例えば、増澤, 2006)。また通常の飲料水では 1 mg/kg 以下で存在するが、高いレベルの場合は火山地帯の地下水と温泉や金属表面処理、ガラス、エナメル工場な

どの排水からの混入があるとされる(日本水道協会, 2001). そして, ホウ素は古くから植物にとって必須元素であること(Warington, 1923)が広く知られ, この20年の間に植物体内での分子レベルにおける役割, 植物のホウ素輸送機構なども飛躍的に解明されてきている(田中ら, 2010).

これまで日本の温泉水のホウ素については多くの報告があり(例えば, 武藤, 1954; 西村, 1955; 酒井, 1981; 川口, 1983, 1984), ホウ素の含有量, 起源などが述べられている. また, 最近では新たに広域レベルでのホウ素含量が報告されている(例えば, 植木, 2004; 内野ら, 2005; 大沼, 2006). しかしながら, 湧出形態別にしかも広域にわたって報告した例はほとんどない.

ここでは道内温泉のホウ素濃度をより詳細に把握する目的で湧出形態(自然湧出, 自噴および動力)別に明らかにし, 併せてその地域分布と泉質, 湧出母岩ならびに他成分濃度などの関係について検討したので報告する.

2. 方 法

1979年1月から2010年4月までに, 当所で調査した道内の1,078泉源(混合泉, 浴槽水等を除く)のホウ素の分析結果について, 水質汚濁防止法で定められた排水の一律基準10mg/L(HBO_2 として, 40.5mg/Lに相当)を一つの目安として解析した. ホウ素は全てマンニット法を用いて測定した(環境省自然環境局, 2002). 該当する源泉の泉質等は当所で保管する最新の温泉分析書, 北海道鉱泉誌(内野ら, 2005)等に準拠した. また主採取対象地層は北海道地熱・温泉ボーリング井データ集等(例えば, 北海道立地質研究所, 2004; 松波, 2010)等を用いて調べた. 調査した市町村は182カ所に及び源泉数は利用されている源泉の約8割に相当した. なお, 本論文では地理的区分を絞るため各市町村を合併前の平成16年当時(212カ所)で示す.

3. 結果および考察

3.1 湧出形態別ホウ素濃度とその頻度分布

道内温泉の湧出形態別ホウ素(HBO_2 として)濃度を Table 1, その頻度分布を Fig. 1 に示す. N, F, WP は各々自然湧出, 掘削自噴(自噴), 動力を示す. その結果, 道内全体の平均値は49.4mg/kgを示し, 排水の基準を超えていた. 湧出形態別にみると自然湧出の平均値が最も高く77.7mg/kg, 以下, 自噴62.2mg/kg, 動力35.4mg/kgの順で, 自然湧出と自噴では基準を超えていた. 今回得られた道内温泉の平均値は湧出形態に係わらず, 熊本県や群馬県で報告されている県レベルの平均値, 6.76mg/L(植木, 2004), 28.5mg/L(酒井, 1981)と比べても明らかに高かった.

また日本の温泉水中のホウ酸の平均値38.2mg/kg(湯原・瀬野, 1977)と比べても高かった. これらの要因は後で述べるが泉質と密接な関係がある. 中央値は湧出形態別にみても19.7~23.9mg/kgの範囲にあり, いずれも基準値の半分程度であった. 一方, 最高値は自然湧出泉において1,359mg/kgを示したが, これまでに報告されている日本における最高値, 群馬県の嶺鉱泉の5.54g/kg(湯原・瀬野, 1977), ホウ

Table 1 Boron concentrations in hot spring waters by type of hot spring in Hokkaido

	Total	N-type	F-type	WP-type
Mean	49.4	77.7	62.2	35.4
Median	20.9	23.3	23.9	19.7
Highest	1359	1359	629.6	856.5
Lowest	0.4	0.4	2	0.4
n	1078	228	204	646

(mg/kg, as HBO_2)

N type : natural springs, F type : flowing after drilling, WP type : extracted by machinery such as water pumps after drilling.

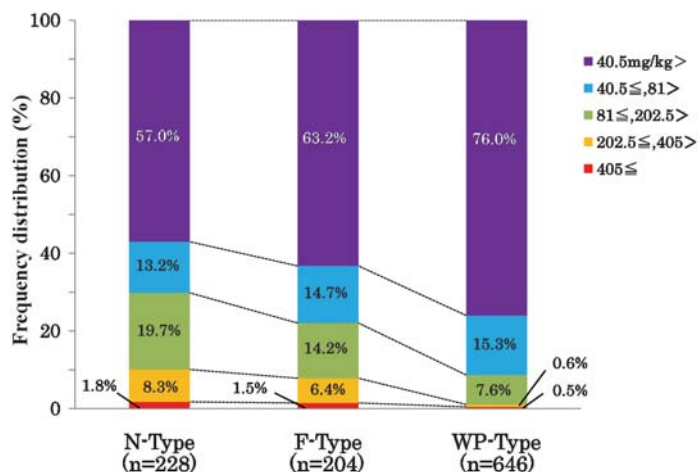


Fig. 1 Frequency distribution of boron content of hot spring waters in Hokkaido
 N type : natural springs, F type : flowing after drilling, WP type : extracted by machinery such as water pumps after drilling.

酸に富む温泉，例えば岩手県の寺田村鉱泉 2.97 g/kg, 兵庫県有馬天満宮の湯 2.34 g/kg, 宮城県の宝沢鉱泉 1.38 g/kg 等 (福田, 1985) と比べると明らかに低値であった。

次に，湧出形態別にホウ素濃度の頻度分布をみると，基準を超える割合は自然湧出において 43.0% に達し，自噴 36.8%，動力 24.0% と比べて高かった。また自然湧出泉において基準の 2 倍，5 倍，10 倍以上といった高濃度で検出される割合も高かった。

3.2 湧出形態別ホウ素濃度とその地域分布ならびに主採取地層

Figures 2~4 に湧出形態別ホウ素濃度と地域分布を示す。ここでは 1 カ所でも調査した源泉がある市町村を黄色で，排水の基準を超えた地点を濃度段階 (Ⅰ：排水の基準の 10 倍以上，Ⅱ：5 倍以上 10 倍未満，Ⅲ：2 倍以上 5 倍未満，Ⅳ：1 倍以上 2 倍未満) 毎に分けて示す。

基準の 5 倍を超えた地域は自然湧出で 9 市町村 (中央部の中頓別町，音威子府村，芦別市および鹿追町等，東部の標津町，西部の登別市) の総計 23 源泉，自噴で 9 市町 (中央部の稚内市，豊富町，羽幌町および長沼町等，西部の登別市，神恵内村，森町，八雲町) の総計 16 源泉，動力で 5 市町 (道中央部の稚内市，豊富町，中川町および池田町等) の計 6 源泉あった。

一方，北海道は地質構成の大まかな特徴から，北海道西部，中央部，東部の三つに区分される (日本の地質『北海道地方』編集委員会編，1993)。これは特に第三紀系の地層や火山，資源などの記述に有用とされる。ここでは温泉を胚胎している地層もこの新第三紀系に多いことからその区分に従った。その地層を概説すると，西部は激しい海底火山活動により形成された火山岩や火砕岩からなり，グリーンタフ地域と呼ばれる。また東部は一部で泥質岩が多いものの，西部と類似した火山岩や火砕岩に富んでいる。中央部は日高山脈を境に西側が主に海成の厚い堆積岩からなり，東側が瀬海～内陸の堆積盆からなる他，北～北東部がグリーンタフを伴い，火山岩や火砕岩からなるなど堆積相が地域により異なる。以下，これらの結果を基に，湧出形態別に地域 (主採取地層) と関連してやや詳細に述べる。ただし，地域毎の湧出母岩は湧出形態別に同一温泉地あるいは市町村で複数の源泉が認められる場合はその地域においてホウ素濃度が最も高いものを記した。

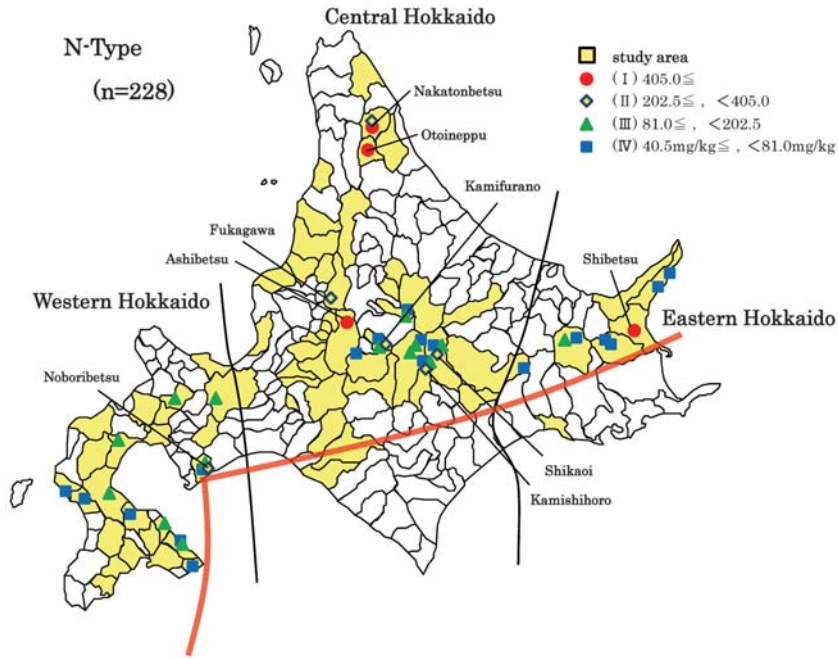


Fig. 2 Regional distribution of boron content of hot spring waters (N type) in Hokkaido
 N type : natural springs. The red line shows the Quaternary volcanic front (Sugimura, 1991).

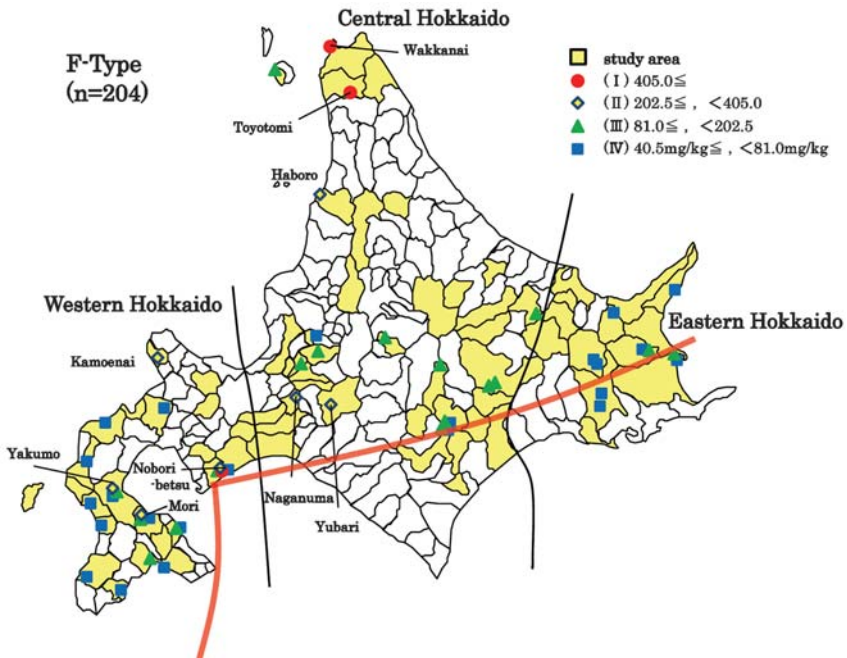


Fig. 3 Regional distribution of boron content of hot spring waters (F type) in Hokkaido
 F type : flowing after drilling. The red line shows the Quaternary volcanic front (Sugimura, 1991).

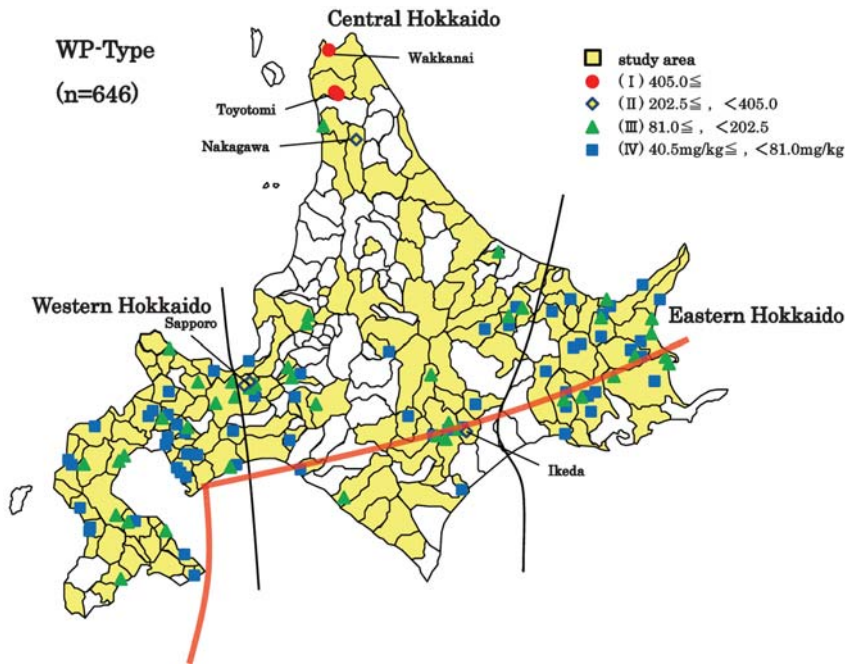


Fig. 4 Regional distribution of boron content of hot spring waters (WP type) in Hokkaido WP type : extracted by machinery such as water pumps after drilling. The red line shows the Quaternary volcanic front (Sugimura, 1991).

3. 2. 1 自然湧出

(I) は中央部の中頓別町(西里温泉), 音威子府村(常盤鉦泉), 芦別市と東部の標津町(川北温泉)でみられる。(II) は北海道西部の登別市(登別温泉), 中央部の深川市(沖里河鉦泉), 上富良野町(吹上温泉), 上士幌町(岩間温泉), 鹿追町(然別峡温泉, 管野温泉)でみられる。

西里温泉, 常盤鉦泉, 芦別市は先第三系の堆積岩類, 沖里河鉦泉は新第三系の火山砕屑岩類から湧出しているとされる。これらは現在活動している火山性の温泉ではなく, 泉温が8.1~12.8℃の冷鉦泉であった。然別峡温泉, 管野温泉は古第三系の堆積岩類, 川北温泉は新第三系の堆積岩類, 登別温泉と吹上温泉は第四紀火山噴出物, 岩間温泉は第四紀カルデラ堆積物から各々湧出しているとされる。

また(III) は西部の札幌市(定山溪温泉), 倶知安町(岩尾別温泉), 長万部町(二股温泉), 八雲町(上の湯温泉), 鹿部町(鹿部温泉), 旧南茅部町(現函館市, 磯谷温泉)等と中央部の新得町(ヌプントムラウシ温泉, トムラウシ温泉), 上士幌町(幌加温泉), 東川町(天人峡温泉)ならびに東部の弟子屈町(川湯温泉)でみられる。(IV) は西部の旧大成町(現せたな町, 白別温泉), 旧熊石町(現八雲町, 見市温泉), 森町(濁川温泉), 旧樞法華村(現函館市, 恵山温泉), 旧南茅部町(現函館市, 大船温泉)等と中央部の上川町(層雲峡温泉), 富良野市(島の下温泉), 上士幌町(糠平温泉)等ならびに東部の羅臼町(熊の湯, セセキ温泉), 中標津町(養老牛温泉), 足寄町(雌阿寒温泉)等でみられる。

西部の二股温泉は先第三系の堆積岩類, 見市温泉は先第三紀花崗岩類および新第三系の火山砕屑岩類, 定山溪温泉と白別温泉は新第三紀貫入岩類, 上の湯温泉, 鹿部温泉, 磯谷温泉, 大船温泉は

新第三系の堆積岩類, 岩尾別温泉と恵山温泉は第四紀火山噴出物, 濁川温泉は第四紀カルデラ堆積物から湧出している. 中央部の島の下温泉, 層雲峡温泉, スプントムラウシ温泉は先第三系の堆積岩類, 幌加温泉と糠平温泉は新第三系の火山砕屑岩類, トムラウシ温泉, 天人峡温泉は第四紀火山噴出物から湧出している. 東部の熊の湯は新第三紀貫入岩類, セセキ温泉と養老牛温泉は新第三系の火山砕屑岩類, 雌阿寒温泉は第四紀火山噴出物, 川湯温泉は第四紀カルデラ堆積物から各々湧出している. 基準未満の市町村の数は総計 45, 西部で 14, 中央部で 29, 東部で 2カ所あった.

3. 2. 2 自噴

(I) は西部の登別温泉と中央部の稚内市(富士見)と豊富町(東豊富)でみられる. また(II) は西部の神恵内村, 登別温泉, 森町(濁川温泉), 八雲町(鉛川温泉)と中央部の羽幌町(羽幌温泉), 長沼町, 夕張市でみられる.

夕張市は古第三系の堆積岩類, 稚内市(富士見), 豊富町(東豊富), 羽幌温泉, 長沼町は新第三系の堆積岩類, 鉛川温泉は新第三系の堆積岩類および貫入岩, 神恵内村は新第三系の火山砕屑岩類, 登別温泉は第四紀火山噴出物, 濁川温泉は第四紀カルデラ堆積物から各々湧出している.

(III) は西部の八雲町(上の湯温泉), 旧上磯町(現北斗市), 鹿部町(鹿部温泉)等と中央部の利尻町(利尻温泉), 旧北村(現岩見沢市, 北村温泉), 美唄市(美唄温泉), 帯広市, 上富良野町(十勝岳温泉), 鹿追町(然別湖畔温泉), 音更町等ならびに東部の足寄町, 北見市(若松温泉), 別海町(尾岱沼温泉), 中標津町(標津川温泉)でみられる.

(IV) は西部の蘭越町(五色温泉), 旧北檜山町(現せたな町), 函館市(谷地頭温泉), 島牧村, 壮瞥町(蟠溪温泉), 知内町(湯の里温泉), 上ノ国町(黄金温泉), 旧熊石町(現八雲町, 平田内温泉), 乙部町(緑町温泉)等と中央部の浦臼町等ならびに東部の羅臼町(湯の沢温泉), 別海町(白鳥台温泉), 標茶町(シロンド温泉, ルルラン温泉), 弟子屈町, 足寄町(足寄温泉), 清里町等でみられる.

それらの主たる採取地層は, 西部の黄金温泉と緑町温泉は先第三系の堆積岩類, 平田内温泉は新第三紀貫入岩類および新第三系の火山砕屑岩類, 旧北檜山町, 谷地頭温泉, 島牧村, 蟠溪温泉が新第三系の火山砕屑岩類, 上の湯温泉, 旧上磯町, 湯の里温泉, 鹿部温泉は新第三系の堆積岩類, 五色温泉は第四紀火山噴出物から各々湧出している. 中央部の浦臼町と美唄温泉は古第三系の堆積岩類, 利尻温泉, 北村温泉, 帯広市, 音更町は新第三系の堆積岩類, 十勝岳温泉と然別湖畔温泉は第四紀火山噴出物からなる. 一方, 東部の若松温泉は古第三系の堆積岩類, 足寄温泉は新第三系および古第三系の堆積岩類, 湯の沢温泉は新第三紀貫入岩類, 弟子屈町は新第三系の火山砕屑岩類, 清里町は新第三系の火山砕屑岩類および堆積岩類, 尾岱沼温泉, 白鳥台温泉, シロンド温泉, ルルラン温泉, 標津川温泉は新第三系の堆積岩類からなる. 基準未満の市町村数は総計 33, 西部 8, 中央部 19, 東部 6カ所あった.

3. 2. 3 動力

(I) は中央部の稚内市(大黒)と豊富町(上サロベツ, サロベツ)のみでみられる. また(II) は中央部の中川町(ぼんびら温泉), 札幌市(南区, 中央区), 池田町(清見温泉)でみられる. 主採取地層はぼんびら温泉が先第三系の堆積岩類, 稚内市(大黒), 豊富町(上サロベツ, サロベツ), 札幌市(南区)が新第三系の堆積岩類, 札幌市(中央区)と清美温泉が新第三系の火山砕屑岩類と堆積岩類からなる.

(III) は西部の留寿都村, 八雲町(上の湯温泉), 白老町, 長万部町, 赤井川村(キロロ温泉), 森町(濁川温泉), 鹿部町, 今金町, 古平町, ニセコ町(ニセコ温泉), 木古内町と中央部の日高山脈西側の札幌市(豊平区, 手稲区), 旧北村(現岩見沢市, 北村温泉), 天塩町(天塩温泉), 新十津川町, 岩見沢市, 夕張市, 新冠町, 東側の鹿追町(然別湖畔温泉), 十勝平野の幕別町, 帯広市(東

湯温泉), 音更町ならびに東部の別海町, 標津町, 標茶町, 鶴居村, 中標津町, 清里町, 旧上湧別町 (現湧別町), 斜里町, 訓子府町 (訓子府温泉), 北見市でみられる。

(IV) は西部の旧北檜山町 (現せたな町), 壮瞥町 (弁景温泉, 壮瞥温泉), 蘭越町 (昆布温泉), 旧南茅部町 (現函館市, 大船温泉), 小樽市 (朝里川温泉), 島牧村, 旧恵山町 (現函館市), 真狩村, 共和町, 乙部町 (館浦温泉, 鳥山温泉), 旧熊石町 (現八雲町, 見市温泉), 伊達市 (伊達温泉), 旧虻田町 (現洞爺湖町, 洞爺湖温泉), 旧洞爺村 (現洞爺湖町) 等でみられる。中央部の札幌市 (白石区, 定山溪温泉), 栗山町, 旧鷲川町 (現むかわ町, むかわ温泉), 大樹町 (晩成温泉), 旧石狩町 (現石狩市), 清水町, 本別町 (本別温泉), 千歳市 (丸駒温泉), 旧早来町 (現安平町, 早来温泉), 上富良野町 (十勝岳温泉) ならびに東部の網走市 (オホーツク温泉), 置戸町 (勝山温泉), 美幌町, 羅臼町 (まるみ温泉), 弟子屈町 (屈斜路温泉, 川湯温泉, 摩周温泉), 旧阿寒町 (現釧路市, 阿寒湖温泉), 釧路市 (釧路温泉) でみられる。

それらの主たる採取地層は, 西部の留寿都村, 今金町, 古平町が先第三紀花崗岩類, 館浦温泉, 鳥山温泉が先第三系の堆積岩類, 見市温泉は先第三紀花崗岩類および新第三系の火山砕屑岩類, 旧北檜山町が新第三系の火山砕屑岩類および先第三系の堆積岩類, 上の湯温泉, 鹿部町, 白老町, 長万部町, 木古内町が新第三系の堆積岩類, キロロ温泉, 昆布温泉, 大船温泉, 朝里川温泉, 旧洞爺村, 島牧村, 真狩村が新第三系の火山砕屑岩類, ニセコ温泉, 弁景温泉, 旧恵山町, 共和町, 伊達温泉が新第三系の火山砕屑岩類および堆積岩類, 壮瞥温泉と洞爺湖温泉が第四紀カルデラ堆積物から各々なる。また中央部の清水町は先第三系の堆積岩類, 夕張市は古第三系の堆積岩類, 新十津川町は新第三系および古第三系の堆積岩類, 札幌市 (豊平区, 手稲区) は新第三系の火山砕屑岩類および堆積岩類, 札幌市 (白石区), 北村温泉, 天塩温泉, 岩見沢市, 新冠町, 東湯温泉, 音更町, 旧石狩町, 栗山町, 早来温泉, 晩成温泉, 幕別町, むかわ温泉, 本別温泉は新第三系の堆積岩類, 定山溪温泉は新第三紀貫入岩類, 丸駒温泉, 然別湖畔温泉, 十勝岳温泉は第四紀火山噴出物からなる。そして東部の訓子府温泉, 北見市は先第三系の火山砕屑岩類および堆積岩類, 旧上湧別町は先第三系の堆積岩類, 釧路温泉は古第三系の堆積岩類, 別海町, 標津町, 標茶町, 中標津町, 鶴居村, オホーツク温泉, 斜里町は新第三系の堆積岩類, 清里町, 美幌町, まるみ温泉, 川湯温泉, 摩周温泉は新第三系の火山砕屑岩類および堆積岩類, 勝山温泉は新第三系の火山砕屑岩類, 屈斜路温泉と阿寒湖温泉は第四紀カルデラ堆積物からなる。基準未満の市町村数は総計 72, 西部 24, 中央部 36, 東部 12 カ所あった。

3.3 湧出形態別ホウ素濃度と泉質との関係

ホウ素濃度と泉質との関係を Fig. 5 に示す。ここで用いた泉質は優先順位, すなわち, 特殊成分による泉質 (A: 酸性泉, B: 硫黄泉, C: 二酸化炭素泉, D: 放射能泉, E: 銅泉, F: 鉄泉, G: アルミニウム泉) を最優先し, 塩類泉による (A: 塩化物泉, B: 炭酸水素塩泉, C: 硫酸塩泉), 温度による (A: 単純温泉, B: 冷鉱泉) 泉質の順に, 同列の場合はアルファベット順に決定する方法 (環境省, 2009b) に従った。その結果, 今回解析した道内温泉の泉質は, 塩化物泉 40.7%, 単純温泉 21.7%, 硫黄泉 10.4%, 炭酸水素塩泉 9.3%, 硫酸塩泉 9.1%, 酸性泉 3.5%, 冷鉱泉 2.8%, 鉄泉 1.7%, 二酸化炭素泉 0.7%, 放射能泉 0.1% に大別された。その中で一律基準を超えるホウ素を含む温泉の泉質毎の割合は全体でみると酸性泉と塩化物泉が圧倒的に高く, 各々 55.3%, 54.4% を示した。以下, 硫黄泉 24.8%, 硫酸塩泉 15.3%, 炭酸水素塩泉 13.9%, 単純温泉 2.1%, 冷鉱泉 0.0% と続いた。湧出形態別にみると, ホウ素は自然湧出で塩化物泉, 酸性泉, 硫黄泉が各々 92.3%, 56.7%, 26.9%, 自噴と動力で塩化物泉が各々 66.0%, 44.0% の高い割合で一律基準を超えていた。先に述べた熊本県や群馬県の温泉のホウ酸濃度が低いことはいずれも単純温泉が多く, 塩化物泉が少ないという泉質

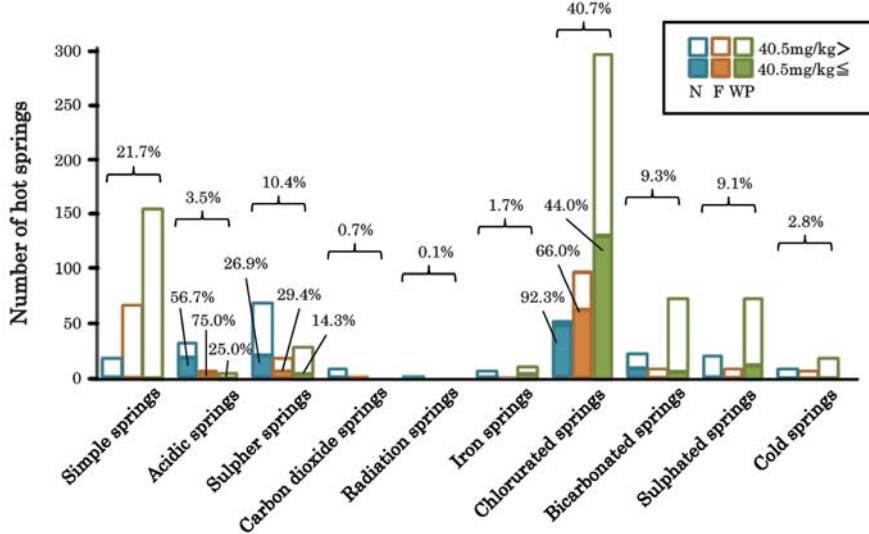


Fig. 5 The relationship between boron content and water type of hot spring waters in Hokkaido
 N type : natural springs. F type : flowing after drilling. WP type : extracted by machinery such as water pumps after drilling.

の分布状況と密接に関係していると思われる。なお、道内において二酸化炭素泉、鉄泉、放射能泉は極めて少ないためそれらの解析から除外した。以下、湧出形態別にその基準を超えた温泉を泉質毎に述べる。

3.3.1 自然湧出

酸性泉としては現在も活発に活動している火山近傍に位置する西部の恵山温泉、登別温泉、中央部の吹上温泉、川湯温泉がある。また硫黄泉としては西部の磯谷温泉、大船温泉、濁川温泉、登別温泉、中央部の島の下温泉、層雲峡温泉、然別峡温泉、ヌブントムラウシ温泉、トムラウシ温泉、雌阿寒温泉、東部の川北温泉がある。塩化物泉は多く、西部の上の湯温泉、濁川温泉、見市温泉、登別温泉、定山溪温泉、中央部の常盤鉱泉、芦別市、然別峡温泉、岩間温泉、吹上温泉、糠平温泉、幌加温泉、東部の養老牛温泉、熊の湯、セセキ温泉がある。その他、二酸化炭素泉としては西里温泉と沖里河鉱泉、また炭酸水素塩泉としては西里温泉が天水により5倍程度に希釈された中頓別町の敏音知温泉の他、一部の然別峡温泉、管野温泉がある。硫酸塩泉としては吹上温泉と天人峡温泉がある。

高い値(202.5mg/kg以上)は酸性泉の登別温泉と吹上温泉、硫黄泉の川北温泉と然別峡温泉、二酸化炭素泉の西里温泉と沖里河鉱泉、塩化物泉の常盤鉱泉、芦別市、然別峡温泉、岩間温泉、炭酸水素塩泉の敏音知温泉の他、一部の然別峡温泉、管野温泉で見られる。また、それらの湧出母岩の地質年代と岩層は先に示したように、同じ塩化物泉でも先第三系の堆積岩類、古第三系の堆積岩類、第四紀カルデラ堆積物など各温泉で大きく異なる。

3.3.2 自噴

酸性泉としては西部の登別温泉とニセコ湯の里温泉、中央部の十勝岳温泉がある。また硫黄泉としては西部の濁川温泉と登別温泉、東部の若松温泉と湯の沢温泉がある。一方、塩化物泉は多く、西部の谷地頭温泉、旧上磯町、黄金温泉、鹿部温泉、二股温泉、平田内温泉、濁川温泉、島牧村、旧北檜山町、上の湯温泉、鉛川温泉、神恵内村、登別温泉、中央部の稚内市(富士見)、豊富町(東

豊富), 羽幌温泉, 美唄温泉, 北村温泉, 浦臼町, 長沼町, 夕張市, 然別湖畔温泉, 音更町, 帯広市, 東部の若松温泉, 足寄町, 清里町, 標津川温泉, シロンド温泉, ルルラン温泉, 弟子屈町, 尾岱沼温泉等がある. その他, 二酸化炭素泉としては中央部の利尻温泉, 炭酸水素塩泉としては湯の里温泉, 硫酸塩泉としては緑町温泉, 鹿部温泉がある.

高い値は酸性泉の登別温泉, 硫黄泉の登別温泉と濁川温泉, 塩化物泉の登別温泉, 豊富町 (東豊富), 稚内市 (富士見), 神恵内村, 羽幌温泉, 長沼町, 鉛川温泉, 夕張市等でみられる. また, それらの湧出母岩は自然湧出と同じように, 塩化物泉でも古第三系の堆積岩類, 新第三系の堆積岩類, 新第三系の堆積岩類および貫入岩, 新第三系の火山砕屑岩類, 第四紀火山噴出物など各温泉で大きく異なる.

3.3.3 動力

酸性泉としては川湯温泉で1カ所, 硫黄泉としては大船温泉で2カ所, 蘭越町 (日の出温泉) と洞爺村で各々1カ所あるだけである. 基準値以上の温泉は塩化物泉に集中し, 西部の旧恵山町, 旧南茅部町 (大船上の湯温泉), 鹿部温泉, 今金町, 古平町, 長万部町, 木古内町, 島牧村, 旧北檜山町, 上の湯温泉, 濁川温泉, 平田内温泉, 見市温泉, 白老町, ニセコ町, 昆布温泉, 湯の里温泉, 共和町, 伊達市, むかわ温泉, 留寿都村, 真狩村, キロロ温泉, 朝里川温泉, 弁景温泉, 壮瞥温泉, 洞爺湖温泉, 丸駒温泉, 中央部の豊富町 (上サロベツ, サロベツ), 天塩温泉, ぼんびら温泉, 新十津川町, 北村温泉, 札幌市 (南区, 中央区, 豊平区, 手稲区, 白石区), 旧石狩町, 岩見沢市, 栗山町, 早来温泉, 新冠町, 幕別町, 音更町, 清水町, 本別温泉, 晩成温泉, 帯広市, 清見温泉, 然別湖畔温泉, 美幌町, 東部の鶴居村, 標津町, 標茶町 (茅沼温泉), 中標津町, 斜里町, 尾岱沼温泉, オホーツク温泉, まるみ温泉, 摩周温泉, 勝山温泉, 清里町, 釧路温泉等がある. その他, 炭酸水素塩泉としては西部の上の湯温泉, 東部の旧上湧別町と訓子府温泉, 硫酸塩泉としては標津町, 北見市, 館浦温泉, 烏山温泉, 旧恵山町, 壮瞥温泉, 十勝岳温泉, 屈斜路温泉がある. 鉄泉としては西部の留寿都村, 中央部の稚内市 (大黒) と夕張市がある. なお, これらの鉄泉も基本的には塩化物泉である.

高い値は豊富町, 稚内市, 札幌市, 清見温泉, ぼんびら温泉でみられ, その泉質は基本的に豊富町を除き, Na^+ 5.5 g/kg, Cl^- 8.5 g/kg 以上の全て強食塩泉であった. また, それらの湧出母岩は先第三系堆積岩類, 新第三系の堆積岩類, 新第三系の火山砕屑岩類および堆積岩類からなっていた.

3.4 湧出形態別ホウ素濃度と主要成分組成ならびに濃度等との関係

Figure 6-1~6-3 に湧出形態別にホウ素濃度の基準を目安に, 道内温泉の主要陰イオン, Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- の当量組成を三角図で示す. 自然湧出の母集団は三角図から Cl 型と HCO_3 型の頂点の近傍, SO_4^{2-} あるいは HCO_3^- の割合が少ない底辺, Cl , SO_4 , HCO_3 型の混合に大別される. 基準以上では先の HCO_3 型の事例が完全になくなり, HCO_3^- の割合が少ない底辺に集中する. 一般に火山周辺の酸性温泉はマグマ起源の H_2S あるいは SO_2 が水に溶解して生じた SO_4^{2-} に富み, 地熱活動の中心部から周辺に向かって順に SO_4 型, Cl 型, HCO_3 型へ変化するとされる (小松・梅田, 1999). 今回の調査対象とした自然湧出泉のうち, 基準以上のホウ素を含む温泉の多くは火山近傍に位置することから, 二酸化炭素を含む地下水の影響が少ないものと考えられる. また自噴の母集団は Cl 型の頂点と SO_4 型の割合が少ない底辺およびそれらの近傍にあるが, ホウ素を基準値以上含む温泉は Cl 型の頂点もしくはその近傍に集積する傾向がある. そして, 動力では自噴とほぼ同様な傾向がみられるものの, 基準値以上のホウ素を含む温泉は Cl 型頂点, SO_4^{2-} の割合が少ない底辺とそれらの近傍に集積する他, 種々の型を示す火山周辺部での掘削や西部や東部の平野部での大深度掘削による温泉もみられる. また, 湧出形態や温泉の陰イオン組成に係わらず, 溶存物質

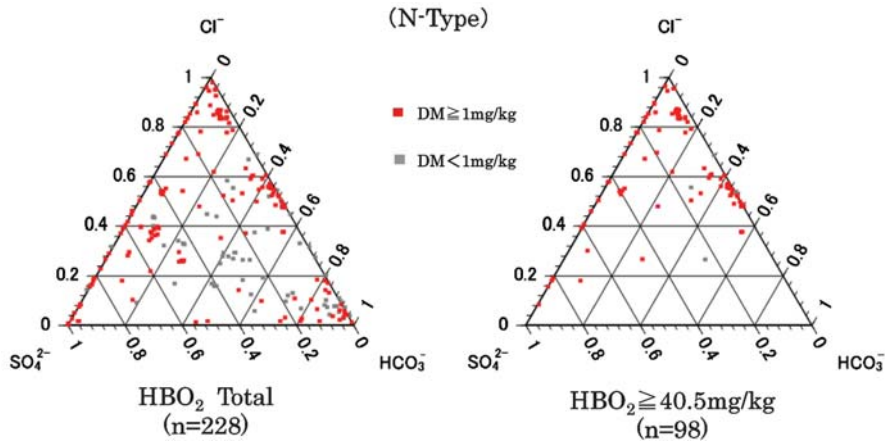


Fig. 6-1 The relationship between boron content and proportion (meq. %) of main anions Cl^- , SO_4^{2-} and HCO_3^- of hot spring waters in Hokkaido
N type : natural springs.

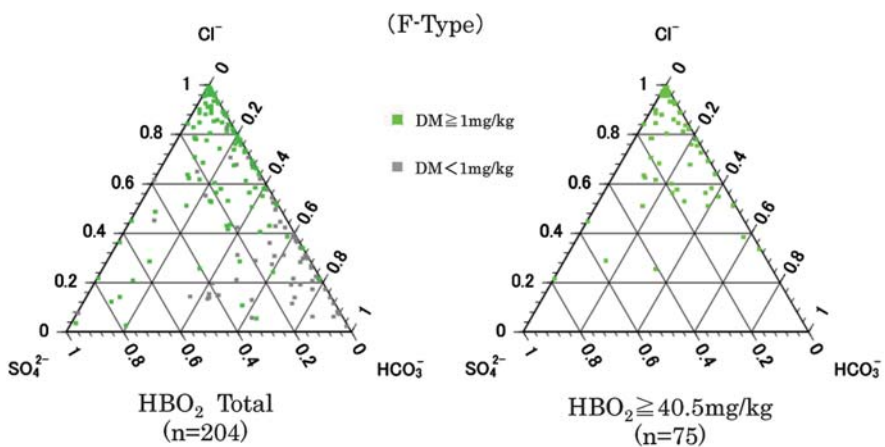


Fig. 6-2 The relationship between boron content and proportion (meq. %) of main anions Cl^- , SO_4^{2-} and HCO_3^- of hot spring waters in Hokkaido
F type : flowing after sprigs.

総量 1 g/kg 未満の単純温泉, 特殊成分からなる硫黄泉, 鉄泉等は基準値以上のホウ素をほとんど含まないことがこれらの三角図からも示唆される。

次にホウ素濃度と Cl^- , SO_4^{2-} 濃度との関係を Fig. 7 に示す。自然湧出における Cl^- 濃度の最高値は芦別市の 7,349 mg/kg, その範囲は 3.2-7,349 mg/kg であった。一方, SO_4^{2-} 濃度の最高値は豊浦町(豊浦鉱泉)の 9,031 mg/kg を除き, その範囲は 0~2,972 mg/kg であった。基準値の 5 倍以上の温泉の Cl^- 濃度の最高値は芦別市の 7,349 mg/kg, 最低値は吹上温泉の 303.0 mg/kg であった。また SO_4^{2-} 濃度の最高値は登別温泉の 640.4 mg/kg, 最低値は然別峡温泉の 0 mg/kg であった。そして, 基準値以上のホウ素を含み, SO_4^{2-} が全く検出されない温泉は 4 市町の芦別市, 管野温泉, 然別峡温泉, 幌加温泉, 富良野市でみられた。

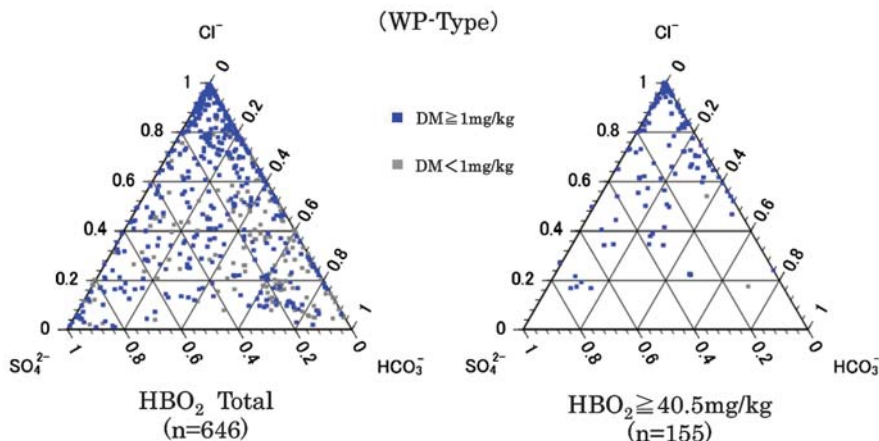


Fig. 6-3 The relationship between boron content and proportion (meq., %) of main anions Cl^- , SO_4^{2-} and HCO_3^- of hot spring waters in Hokkaido
 WP type : extracted by machinery such as Water Pumps after drilling.

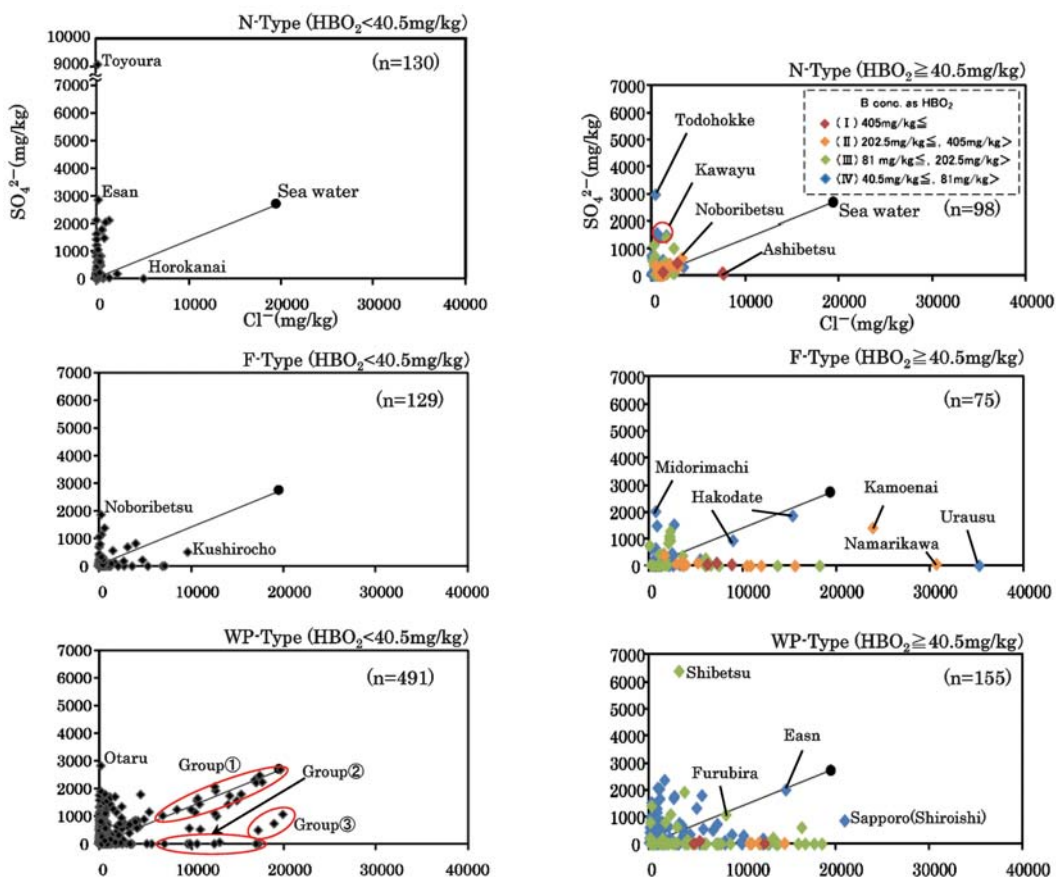


Fig. 7 The relationship among boron, Cl^- and SO_4^{2-} concentrations of hot spring waters in Hokkai with data for sea water
 Data for sea water are quoted from Tsunogai and Noriki (1983)

自噴における Cl^- 濃度の最高値は浦臼の 35,300 mg/kg, 範囲は 3.5~35,300 mg/kg であった. また SO_4^{2-} 濃度の最高値は緑町温泉の 1,993 mg/kg, その範囲は 0~1,993 mg/kg であった. 一方, ホウ素濃度が基準値の 5 倍以上の温泉は稚内市, 神恵内村, 羽幌温泉, 長沼町, 鉛川温泉, 夕張市の強食塩泉を中心にみられる. その中で鉛川温泉と神恵内村を除く他の温泉では SO_4^{2-} が全く検出されなかった. またホウ素を基準値以上含むが, SO_4^{2-} が全く含まれない温泉は 14 市町の夕張市, 北村, 別海町, 標茶町, 美唄市, 長沼町, 稚内市, 知内町, 帯広市, 足寄町, 旧上磯町, 音更町, 浦臼町, 羽幌町の 20 カ所でみられる. これらの湧出母岩は古第三系, 新第三系, 古第三系および新第三系の混合の全て堆積岩類からなっている.

動力における Cl^- 濃度の最高値は札幌市 (白石区) の 20,970 mg/kg, その範囲は 5.7~20,970 mg/kg であった. 一方, SO_4^{2-} 濃度の最高値は標津町 6,358 mg/kg, その範囲は 0~6,358 mg/kg であった. 基準値の 5 倍以上の温泉は豊富町 (上サロベツ, サロベツ) を除く, 稚内市, ぼんびら温泉, 清見温泉, 札幌市 (南区, 中央区) の強食塩泉でみられる. その中で豊富町 (上サロベツ) と札幌市 (南区) を除く他の温泉では SO_4^{2-} が全く検出されなかった. またホウ素が基準値以上あり, SO_4^{2-} が全く含まれない温泉は 32 市町村, 西部の木古内町, 長万部町, 留寿都村, 白老町, 中央部の稚内市, 豊富町 (サロベツ), 天塩町, 中川町, 美幌町, 新十津川町, 旧北村, 岩見沢市, 夕張市, 栗山町, 旧石狩町, 札幌市 (中央区, 豊平区, 手稲区, 南区), 旧早来町, 新冠町, 帯広市, 音更町, 池田町, 清水町, 鹿追町, 大樹町, 東部の上湧別町, 釧路市, 鶴居村, 標茶町, 網走市, 別海町, 標津町, 斜里町の計 49 カ所でみられる.

しかし, 強食塩泉でも基準値未満の温泉もみられる. これらは天水と海水の混合ライン付近にプロットされ, 海水の混合が考えられる函館山周辺の温泉と小樽市, 旧榎法華村, 旧恵山町, 旧八雲町, 岩内町, 雄武町の温泉のグループ①, SO_4^{2-} が全く検出されない釧路市, 留萌市, 札幌市 (北区), 南幌町の温泉のグループ②, 苫小牧市の温泉のグループ③等に大別された. 各グループのホウ素濃度は①, ②, ③の順に 15.3~36.6, 23.4~39.8, 8.2~27.9 mg/kg の範囲にあった. ①は主要な陽イオン, 例えば Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等の分析結果からも現海水の混入が示唆される. また函館山周辺の温泉では, 同じ地域の谷地頭温泉が水素・酸素同位体比等の結果から熱水に現在の海水が混入していると推定されており (松葉谷ら, 1978), この考えが示唆される.

Figure 8 にホウ素濃度と Cl^- , HCO_3^- 濃度との関係を示す. 自然湧出の HCO_3^- 濃度の最高値は西里温泉の 6,323 mg/kg であった. ホウ素濃度が基準値の 5 倍以上の温泉の HCO_3^- 濃度の最低値は酸性泉の登別温泉と吹上温泉を除き岩間温泉の 280.7 mg/kg であった.

自噴の HCO_3^- 濃度の最高値は知内町の 7,251 mg/kg, その範囲は 0~7,251 mg/kg であった. また基準値の 5 倍以上の温泉の HCO_3^- 濃度の最高値は稚内市の 6,615 mg/kg, 最低値は酸性泉の登別温泉を除き長沼町の 75.6 mg/kg であった.

動力の HCO_3^- 濃度の最高値は天塩町 3,319 mg/kg, その範囲は 0~3,319 mg/kg であった. また基準値の 5 倍以上の温泉の HCO_3^- 濃度の最高値は稚内市の 2,196 mg/kg, 最低値はぼんびら温泉の 99.7 mg/kg であった.

Table 2 に道内で高いホウ素濃度 (202.5 mg/kg 以上) を検出した温泉について, これまでに述べてきた湧出母岩, 主要陰イオンに加え, 新たに泉温 (Temp.), pH, ガス成分を除く溶存物質 (D.M.), 主要陽イオンを含めた分析結果を示す. ただし, 湧出形態別に同一地域で複数ある場合は最高値を持つ温泉のみを記した. その結果, これらは泉質, 湧出母岩から大別すると次の三つ, 1) 自然湧出の登別温泉と吹上温泉に代表される火山性の第四紀火山噴出物を母岩とする高温の酸性泉, 2) 自然湧出の西里温泉, 常盤鉱泉に代表される先第三系の堆積岩類を母岩とする低温の炭酸系の温泉, 3) 自噴と動力の稚内市, 夕張市, ぼんびら温泉等に代表される新第三紀系から先第三紀系の堆積

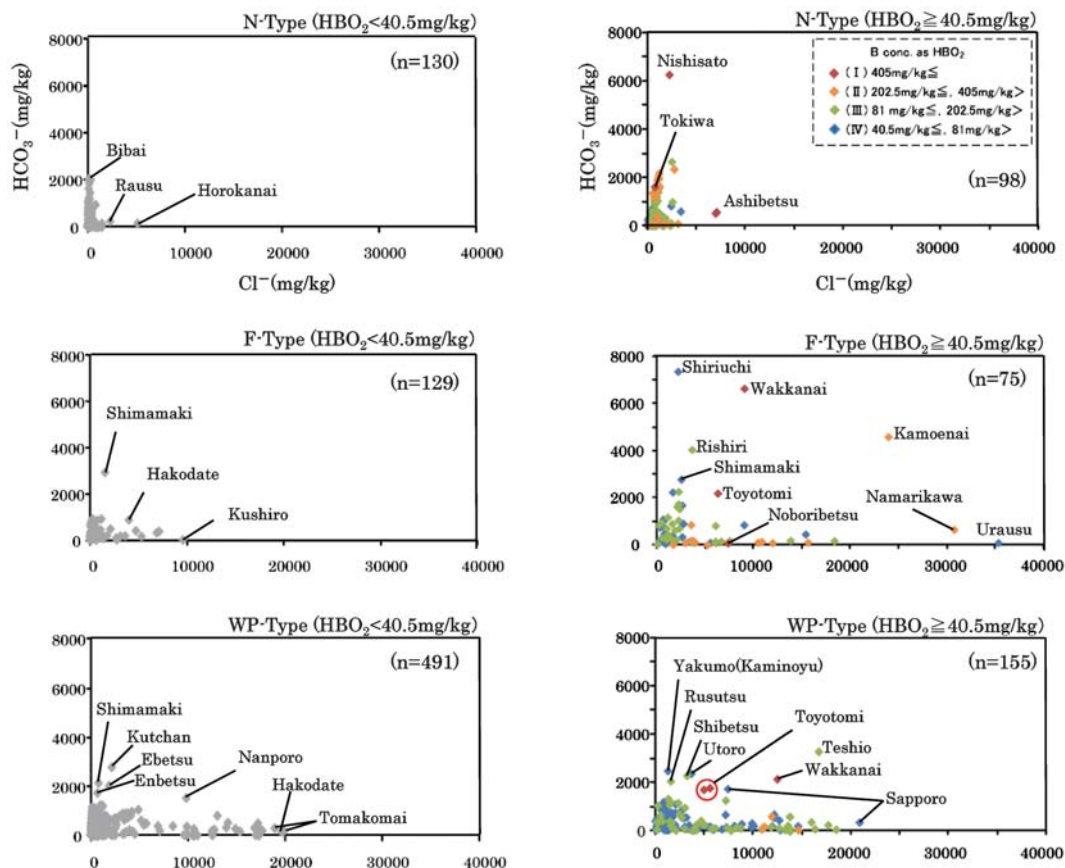


Fig. 8 The relationship among boron, Cl^- and HCO_3^- concentrations of hot spring waters in Hokkaido

岩類を母岩とする Cl^- に富み、 SO_4^{2-} がほとんど検出されない強塩化物泉からなることが示唆される。

3.5 湧出形態別ホウ素濃度と各種成分濃度等との関係

一般に地下において停滞している温泉水の各種成分濃度は水-岩石（有機物を含む）、特に母岩との相互作用、有機物と微生物の相互作用、pH や酸化還元電位に関連した溶解度、成分毎の物理化学的特性、存在形など多くの要因により支配されている。一方、ホウ素はイオン半径が小さく、イオンポテンシャルが高い特性があり、水中では pH が低い場合、 $\text{B}(\text{OH})_3$ が卓越し、pH が高い場合、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ が主要な陰イオンとして存在する（例えば、Georghiou and Pashalidis, 2007；ヘフス, 2007）。

湧出形態別にホウ素と Cl^- 濃度ならびに B/Cl モル比との関係を Fig. 9 に示す。B/Cl モル比は Cl^- および B が少ない陸水起源の地下水から生成した高温の熱水では、 Cl^- 濃度は海水に比べて非常に低く、その貯留層を構成している岩石の種類に対応している（茂野, 1992）。そして、火山岩類の場合は 0.01~0.1 程度、海成の碎屑性堆積岩類の場合は 0.1~1.0 程度の値をそれぞれ示すとされる。一方、海水~化石海水起源の地下水が多量に混入する熱水系では 0.001~0.01 程度に低くなるとされる。実際の主たる母岩は不明なものを除き、自然湧出では火山岩類が 59.0%、堆積岩類が

Table 2 Analytical results of hot springs with high boron concentrations in the hot spring waters of Hokkaido

Well type	Name of hot spring	Host rock	Temp. (°C)	pH	Dissolved matter (g/kg)	Na (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Cl (mg/kg)	SO ₄ (mg/kg)	HCO ₃ (mg/kg)	HBO ₂ (mg/kg)
N	Nishisato	PTs	8.1	6.6	14.31	3029	1394	4586	44.3	2453	403.2	6323	1359
N	Kawakita	Ns	66.6	6.6	—	4348	288.0	390	155.0	7236	49.0	515.0	1300
N	Tokiwa	PTs	8.9	7.0	4.399	976.3	41.4	1325.5	12.3	953.7	71.4	1625	523.5
N	Ashibetsu	PTs	12.8	7.6	13.33	4695	16.2	605	137.6	7349	0.0	562.7	461.9
N	Noboribetsu	Qv	94.8	2.2	6.651	1422	104.2	119.1	291.3	3095	640.4	0.0	283.8
N	Shikaribetsukyo	Ps	55.6	6.8	4.436	1155	78.8	9.1	22.6	1148	32.2	1481	274.9
N	Pinneshiri	PTs	2.6	6.6	2.889	610.6	27.9	102.7	13.4	492.6	92.0	1267	262.6
N	Iwama	Qs	58.5	6.5	—	651.6	36.1	6.3	51.2	982.2	34.3	280.7	244.1
N	Okirika	Nv	12.2	6.2	8.211	2069	110.8	108.4	287.4	2715	303.9	2255	237.7
N	Fukiage	Qv	55.1	2.8	—	97.0	30.0	50.0	90.0	303.0	367.0	0.0	236.0
N	Kanno	Ps	69.7	7.1	5.244	1425	82.5	15.8	35.8	1174	0.0	2099	214.0
F	Noboribetsu	Qv	83.0	7.2	13.09	3359	322.3	10.5	101.3	7241	58.6	52.7	629.6
F	Toyotomi (Higashitoyotomi)	Ns	28.7	7.8	13.69	4575	32.5	33.2	73.4	6216	4.2	2172	537.8
F	Wakkanai (Fujimi)	Ns	34.4	7.6	24.29	8085	27.1	26.9	51.5	8902	0.0	6615	415.0
F	Kamoenai	Nv	60.6	7.7	47.72	16330	442.7	250.7	565.1	23850	1428	4537	361.2
F	Haboro	Ns	33.6	7.6	18.11	5554	85.5	162.2	872.9	10780	0.0	127.4	343.7
F	Naganuma	Ns	49.6	7.9	20.08	6954	89.0	37.7	614.4	11908	0.0	75.6	293.8
F	Nigorikawa	Qs	97.9	8.5	7.918	2611	210.2	19.2	9.6	346.4	139.4	834.0	290.9
F	Namarikawa	Ns, Ti	77.6	6.9	52.97	17558	1617	147.8	1231	30651	66.1	632.0	283.5
F	Yubari	Ps	34.0	7.2	25.49	6976	43.9	72.8	240.2	15530	0.0	97.3	269.2
WP	Toyotomi (Kamisarobetsu)	Ns	31.3	8.2	13.03	4371	28.8	26.7	38.9	5602	93.8	1830	856.5
WP	Wakkanai (Daikoku)	Ns	34.4	6.4	24.30	8252	110.4	172.9	262.2	12562	0.0	2196	537.1
WP	Toyotomi (Sarobetsu)	Ns	32.8	7.6	11.10	3694	25.1	30.4	75.9	4981	0.0	1763	474.6
WP	Ponpira	PTs	9.0	7.8	24.24	6335	17.1	2.9	274.0	14597	0.0	99.7	349.1
WP	Kiyomi	Nv, Ns	40.0	7.6	18.86	6285	110.6	113.3	500.6	11120	0.0	229.5	338.3
WP	Monami	Ns	17.1	8.2	20.71	7540	50.2	94.3	119.8	11870	16.3	642.8	273.8
WP	Sapporo (chuoku)	Ns, Nv	26.9	7.3	18.37	6229	46.7	148.1	529.8	10909	0.0	178.4	245.8

N type : natural springs, F type : flowing after drilling, WP type : extracted by machinery such as water pumps after drilling, PT : Pre—Tertiary, P : Paleogene, N : Neogene, Q : Quaternary, Ti : Tertiary intrusive rock, s : sedimentary rock, v : volcanic rock.

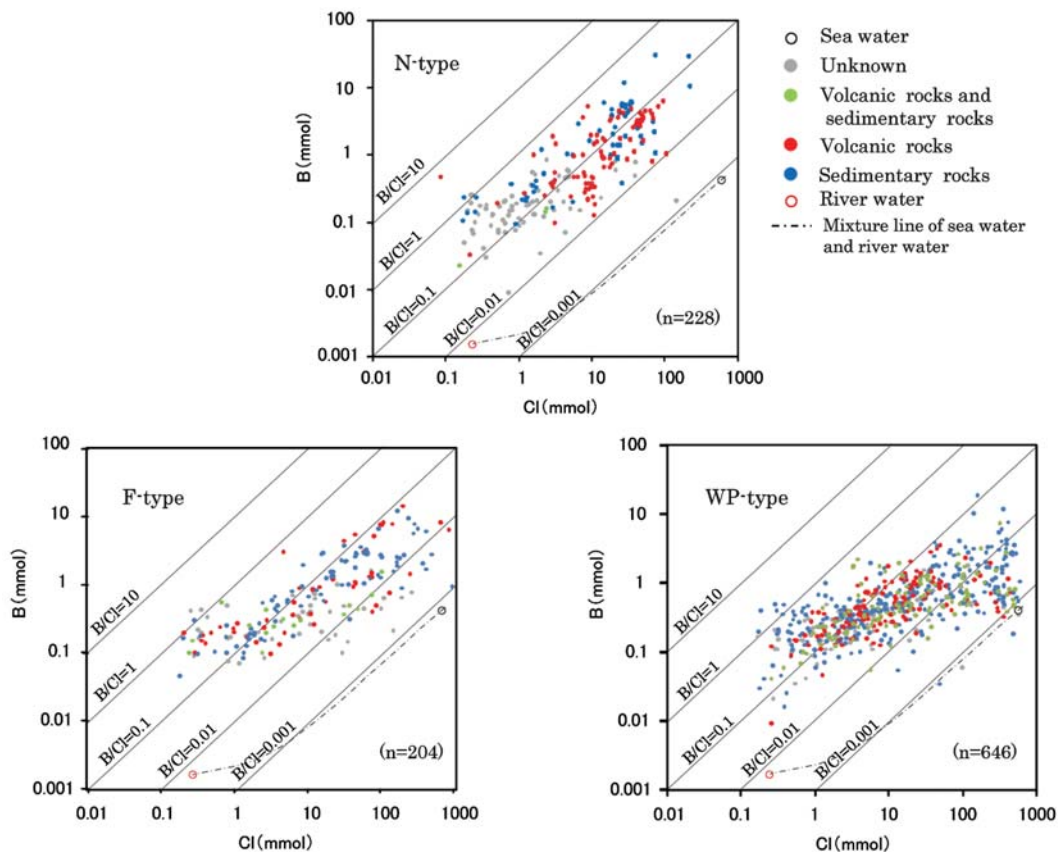


Fig. 9 The relationship between B and Cl⁻ mol concentration of hot spring waters in Hokkaido with data for sea and river water
Data for sea and river water are quoted from Masuzawa (2006).

39.1%, 両方が 1.9%, 自噴では火山岩類が 31.6%, 堆積岩類が 58.2%, 両方が 10.1%, 動力では火山岩類が 21.7%, 堆積岩類が 56.9%, 両方が 20.5% から各々なっていた。塩化物イオンが高くなるにつれ、自然湧出、自噴、動力の順に B/Cl モル比が低下する傾向がみられる。これは自然湧出泉の多くは天水と混合し、自噴と動力、特に動力は海水もしくは化石海水の影響を強く受けているものが多いことを示唆している。

自然湧出では蘭越町の湯の里温泉の B/Cl モル比 5.5 を最高に、0.5~1.0 に吹上温泉、層雲峡温泉、0.1~0.5 に然別峡温泉、養老牛温泉、東大沼温泉、濁川温泉、天人峡温泉、北湯沢温泉、トムラウシ温泉、ヌブントムラウシ温泉、0.01~0.1 に定山溪温泉、登別温泉、旭岳温泉、川湯温泉などがある。一方、ホウ素濃度は低いが、高い B/Cl モル比を有する温泉もある。その多くはかつて産炭地であった夕張市、沼田町、美唄市、歌志内市、芦別市、赤平市などの空知管内の温泉でみられた。このことは、石炭中のホウ素の一部が水溶性のホウ素化合物として存在し、その根源は植物あるいは陸水や海水の堆積層への浸漬に由来するという考え（桑原ら、2006）と調和的である。

自噴では 0.5~1.0 に西部の七飯町、0.1~0.5 に中央部の幕別町、帯広市、0.01~0.1 に西部の鹿部温泉、濁川温泉、上の湯温泉、湯の里温泉、旧大成町、島牧村、緑町温泉、神恵内村、登別温泉、

白老町, 蟠溪温泉, 蘭越町, 丸駒温泉, 中央部の利尻温泉, 稚内市, 豊富温泉, 羽幌温泉, 夕張市, 長沼町, 東部の足寄町, 若松温泉, 旧女満別町, 標茶町, 別海町, 標津町, 羅臼町などの温泉がある。また, 海水-化石海水起源の地下水が多量に混入しているとされる B/Cl モル比 0.01 以下の温泉は浦臼町他 14 市町村で見られた。

動力では 1.0~10 に層雲峡温泉, 0.5~1.0 に中央部の訓子府温泉, 0.1~0.5 の西部の七飯町, 館浦温泉, 鳥山温泉, 登別温泉, 白老町, 旧洞爺村, 弁景温泉, 蟠溪温泉, 洞爺湖温泉, 伊達市, 北湯沢温泉, 小樽市, 中央部の旭川市, 札幌市, 帯広市, 音更町, 帯広市, 旧留辺蘂町, 上湧別町, 東部の北見市, 弟子屈町, 鶴居村, 0.05~0.1 に西部の旧南茅部町, 江差町, 濁川温泉, 壮瞥温泉, 泊村 (盃温泉), 蘭越町, ニセコ町, 0.01~0.05 に西部の函館市, 江差町, 熊石町, 上の湯温泉,

Table 3 The relationship of boron concentrations and the concentrations of other components etc., in the three types of hot spring waters at Hokkaido hot springs

	Total		N-type		F-type		WP-type	
	r	n	r	n	r	n	r	n
Temp.	* 0.137	1078	* 0.160	228	* 0.343	204	-0.012	646
pH	* -0.165	1078	-0.051	228	* -0.269	204	-0.106	646
D.M.	* 0.349	1036	* 0.622	202	* 0.520	204	* 0.387	630
Na	* 0.334	1078	* 0.721	228	* 0.564	204	* 0.406	646
K	* 0.281	1078	* 0.522	228	* 0.400	204	* 0.177	646
Mg	* 0.092	1078	* 0.263	228	0.132	204	0.093	646
Ca	* 0.102	1078	0.055	228	0.141	204	* 0.198	646
Cl	* 0.289	1078	* 0.642	228	* 0.479	204	* 0.372	646
SO ₄	-0.029	1078	-0.082	228	0.077	204	0.012	646
HCO ₃	* 0.357	1078	* 0.499	228	* 0.290	204	* 0.265	646
NH ₄	* 0.229	949	* 0.545	190	* 0.421	182	* 0.230	577
Fe	-0.015	1070	-0.042	228	0.061	203	0.057	639
Al	-0.008	1022	-0.055	204	0.015	202	0.005	616
Mn	-0.012	1029	-0.076	202	0.040	202	0.046	625
F	-0.058	1036	-0.002	202	-0.092	204	-0.058	630
HS	-0.038	1078	-0.082	228	-0.057	204	-0.058	646
S ₂ O ₃	0.007	1067	-0.025	227	-0.010	200	0.020	640
CO ₃	0.011	1078	-0.063	228	-0.043	204	* 0.162	646
HPO ₄	-0.015	925	0.107	181	-0.195	177	-0.030	567
H ₂ SiO ₃	* 0.119	1036	0.143	202	* 0.290	204	-0.014	630
CO ₂	* 0.236	1078	* 0.268	228	0.146	204	0.080	646
H ₂ S	0.025	1078	-0.016	228	-0.040	204	0.006	646
As	* 0.528	1078	* 0.609	228	* 0.592	204	0.082	646
Cu	-0.013	1035	-0.042	202	* 0.269	203	-0.006	630
Zn	0.083	521	-0.046	108	0.189	83	* 0.200	330
Cd	-0.016	468	-0.083	96	-0.134	72	0.005	300
Hg	0.126	1033	0.026	222	0.026	201	* 0.253	610
Rn	0.007	220	-0.004	74	-0.230	22	0.105	124
Humic Acid	-0.113	307	-0.123	75	-0.088	35	-0.090	197

N type : natural springs, F type : flowing after drilling, WP type : extracted by machinery such as water pumps after drilling. * : significantly different with $p < 0.01$ (Hasebe and Ohzeki, 1971). n : number of hot springs.

倶知安町, 白老町, 余市町, 中央部の幕別町, 美瑛町, 小清水町, 東部の別海町, 標津町, 清里町, 中標津町などの温泉がある. また, B/Cl モル比 0.01 以下の温泉は函館市他 48 市町村で見られた.

最近, Muraoka *et al.* (2010) はテクトニクス環境が異なる国, すなわち拡大海嶺にあるアイスランド, 火山が少ない大陸縁の韓国, 火山活動が活発な島弧からなる日本, 大陸縁からなるアメリカで得られている熱水の温度, pH, ホウ素濃度などについて比較し, B/Cl 重量比が凝縮水を除き, アイスランド, アメリカ, 日本の順に体系的に増加することを示した. この要因として, 湧出母岩である火山岩のケイ酸のホウ素と Cl⁻ の含有量の違いを指摘している.

これまでホウ素と他成分等の相関は, 各地の温泉で蒸発残留物, Cl, Na, K (川口, 1983; 川口, 1984), 一部の温泉地で As との正の相関 (酒井, 1981) も報告されている. しかし, これらはいずれも限られた地域で得られたものであった. そこで道内全域に及び湧出形態別にホウ素と他成分等 29 項目との相関を検討してみた. その結果を表 3 に示す. 全体ではホウ素濃度と Temp., D.M, Na, K, Mg, Ca, Cl, HCO₃, NH₄, H₂SiO₃, CO₂, As の値, 各濃度との間で有意水準 1% で有意な正の相関, pH 値との間で負の相関があった. 湧出形態別には自然湧出でホウ素濃度と Temp., D.M., Na, K, Mg, Cl, HCO₃, NH₄, CO₂, As の値, 各濃度との間で正の相関, 自噴で Temp., D.M., Na, K, Cl, HCO₃, NH₄, H₂SiO₃, As, Cu の値, 各濃度との間で正の相関, pH 値との間で負の相関, 動力で D.M., Na, K, Ca, Cl, HCO₃, NH₄, CO₂, Zn, Hg の各濃度との間で正の相関が各々あった. 湧出形態に関係なく一貫した相関はホウ素と D.M, Na, K, Cl, HCO₃, NH₄ の間でみられた. これらはホウ素と D.M., その主要成分である Na や K が湧出母岩の火山岩類や堆積岩類から水中に容易に溶出すること, その後の堆積過程でも, ホウ素, Na, K が Ca や Mg と比べても溶液中に残って, より安定していることを示唆している. Cl とホウ素の強い正の相関も共に可溶性の元素であり, 水-岩石相互作用も少ないことを示唆している. HCO₃ と NH₄ については, 不明な点も多いが, ホウ素同様, いずれも生物 (植物) に利用され濃縮される栄養塩として共通しており, 後述するプレート運動に関連した物質循環の他, 嫌気的環境での堆積物に埋設した有機物の分解等が考えられる. また自然湧出と自噴に限って, ホウ素と Temp., As の間で正の相関があった. これらはホウ素と As が火山性の熱水に由来する元素であるとの考え方と整合する. その他, 自然湧出に限り, ホウ素と Mg, CO₂, 自噴に限り, ホウ素と H₂SiO₃, Cu, 動力に限り, ホウ素と Ca, CO₂, Zn, Hg との間でいずれも正の相関, 自噴に限り, ホウ素と pH との負の相関があった. このように火山性の温泉が多い自然湧出, 非火山性の多い動力, その中間の自噴ではホウ素と他成分との相関において微妙な違いも認められた. しかし, Cu, Hg については不検出が多く, これらを確実にするには感度のより高い分析法を採用するなどの課題がある.

3.6 道内温泉のホウ素の起源

ホウ素の大きな供給源としては火山岩類や堆積岩類からの風化はもとより, 次の三つ, 1) 自然湧出を中心とした登別温泉, 吹上温泉に代表される火山性の温泉における沈み込み帯の海洋プレート, 2) 自噴と動力で見られた稚内市や豊富町の温泉に代表される非火山性の食塩泉で嫌気環境にある湧出母岩に埋設した主に植物由来の有機物, 3) 自然湧出を中心とした西里温泉, 常盤鉱泉に代表される炭酸カルシウムなどの鉱物が関与している可能性がある. 以下にそれに至った背景について述べる.

1) 海洋プレートの沈み込みによる物質移動に関する研究は非常に多く, 中でもホウ素は他の液相元素と比べ流動性に富み, H₂O を主体とする流体に濃集することから, スラブに起源を有する流体相の影響を調べる上で重要な元素となっている. 例えば, 三好ら (2009) によれば, ホウ素は海洋底堆積物や変質海洋地殻に最も多く (100 ppm 以上) 含まれ, マントル物質中にはほとんど含まれ

ない(0.3ppm以下)で, 島弧のような沈み込み帯に産する玄武岩は, 海洋島型玄武岩や中央海嶺玄武岩に比べて著しく高い値を示すとされる. これらの事実は島弧火山に含まれるホウ素の起源を海洋スラブから放出された流体に求める根拠とされている.

最近, 鹿園(2010)はマントル-地殻-水圏-大気圏間の炭素, 硫黄, ヒ素, ホウ素などのグローバルな物質収支について総括し, ホウ素についてはプレートとともに沈み込むホウ素のほとんどが火山ガスや熱水によって地殻, 大気, 海洋へ運ばれ, マントルにいくホウ素は小さいと推定している.

2) 稚内市や豊富町などの温泉と同様の水質を示す, 道北の幌延地区の地下水では無機・有機炭素, 臭素, ヨウ素, ホウ素, NH_4 等の栄養塩型元素が高濃度で検出され(岩月ら, 2009), その起源として湧出母岩の有機炭素濃度とホウ素やヨウ素濃度との正の相関, 堆積物中の有機物のC/N比から海洋プランクトン(主に珪藻の遺骸)が推定されている. 元来, ホウ素は植物にとって必須元素であり, 海洋植物では植物プランクトン:乾重量当たり, 33mg/kg, 緑藻類:160mg/kg, 紅藻類:100mg/kg, 褐藻類:120mg/kg, 陸上植物では同様に, トクサ類:110mg/kg, シダ類:77mg/kg, 木本裸子植物:11~52mg/kg, 木本被子植物:12~140mg/kgの濃度で存在する(増澤, 2006)ように, 特に海洋植物で高い値を示す. したがって, ホウ素を多く含む温泉は稚内市や豊富町の温泉に代表される新第三紀鮮新世の地層に胚胎し, Cl^- に富んだ化石海水で嫌気的環境にある温泉でみられることから, 少なくとも160万年以前(このタイプの温泉水は新第三紀鮮新世から先第三紀の地層に胚胎), 海底や湖底の堆積物に浸漬した植物の分解によって供給された可能性が高い.

3) 造山帯には沈み込み型と衝突型の二つの型があり, 前者の多くは島弧, 後者は大陸内に弧状山脈をつくり, 両者は, 地域的にも時間的にも, 峻別できるものではなく互いに移り変わっているとされる(杉村, 1991). 先第三系(白亜紀)から古第三紀前半の中央北海道では, 海洋プレートが東から西へ沈み, 白亜紀の付加体や前弧海盆の堆積物が分布する「空知-エゾ帯」と主に古第三紀の広く分布する「日高帯」が帯状に形成されたと考えられている(北海道大学総合博物館編, 2002). 今回, 高いホウ素濃度を検出した道北の中頓別町の西里温泉と敏音知温泉, 音威子府町の常盤鉱泉, 芦別市の温泉はいずれもこの「空知-エゾ帯」の先第三系の堆積岩類を湧出母岩とする HCO_3^- に富む冷鉱泉からなる. このような付加体は海洋プレート上にある石灰岩, 海洋底表層の珪質堆積物や海溝充填堆積物(砂や泥)などからなり, ホウ素を濃集しており, 地下水に含まれる CO_2 によって, 特に CaCO_3 などの鉱物から溶出している可能性が考えられる. また石灰岩が多い西部の知内町や東部の訓子府町の HCO_3^- に富む温泉でも基準値以上のホウ素が検出されている. これらの温泉が付加体に位置するかどうか, 石灰岩にホウ素が含まれているかは不明であるが, 道内各地の付加体に関する情報も蓄積されてきており, 今後の課題としたい.

4. ま と め

道内温泉におけるホウ素濃度の実態をより詳細に把握するため, 1,078源泉の分析結果を基に, 湧出形態(自然湧出, 自噴, 動力)別に明らかにした. 併せて, ホウ素濃度とその地域分布, 主採取地層, 泉質, 各種成分濃度等との関係について解析した.

結果の概要をまとめると以下ようになる.

対象とした源泉の数は自然湧出228, 掘削自噴204, 動力646カ所に及んだ. 自然湧出と掘削自噴の平均値は一律排水基準値40.5mg/kgを超え, 各々77.7mg/kg, 62.2mg/kgを示した. 自然湧出では一律排水基準を超えるものが43%に達し, 動力と比べ一律基準の2倍, 5倍, 10倍以上の高

濃度で検出される割合も高かった。一律基準を超える温泉の泉質の多くは自然湧出の塩化物泉、酸性泉、硫黄泉、自噴と動力の塩化物泉でみられた。

また、一律基準の 5 倍を超えた地域は自然湧出で 9 市町村の計 23 泉源、掘削自噴で 9 市町村の計 16 泉源、動力で 5 市町の計 7 泉源あった。これらは泉質、母岩の特徴から次の三つ、1) 第四紀の火山噴出物を母岩とする高温の酸性泉、2) 先第三系の堆積岩類を母岩とする低温の炭酸系の温泉、3) 新第三系から先第三系の堆積岩類を母岩とする強食塩泉主体の塩化物泉に大別された。

そして、ホウ素濃度と他成分濃度等との間では、湧出形態に係わらず、ホウ素と D.M., Na, K, Cl, HCO₃, NH₄, 自然湧出と自噴のホウ素と Temp. と As の間でいずれも正の相関がみられた。道内温泉のホウ素の起源については堆積岩類や火山岩類の風化に加え、プレート運動に伴うホウ素を濃集した海洋プレートの沈み込み帯、付加体、堆積物に埋積した有機物（主に植物）からの寄与の度合いが温泉地によってそれぞれ異なっていることが推定された。

謝 辞

本論文をまとめるに当たり、地質学的面からご教示頂いた（株）ドリリング計測 顧問 松波武雄氏、道総研 地質研究所 主査（地域エネルギー）高橋徹哉氏に感謝申し上げます。

引用文献

- 福田 理 (1985) : 日本のホウ素資源と水溶型ホウ素鉱床—その 1. 地質ニュース, **370**, 28-44.
- Georghiou, G. and Pashalidis, I. (2007) : Boron in groundwaters of Nicosia (Cyprus) and its treatment by reverse osmosis. *Desalination*, **215**, 104-110.
- 長谷部清, 大関邦夫 (1971) : 推計学のあらまし. 新版 分析化学実験 (日本分析化学会北海道支部編), pp. 41-82, 化学同人, 京都.
- 北海道大学総合博物館編 (2002) : 北の大地が海洋と出会うところ—アイランド・アーク—の地球惑星科学. 40 p, 北海道大学総合博物館, 札幌.
- 北海道地質研究所編 (2004) : 北海道市町村の地熱・温泉ボーリングデータ集. 220 p, 北海道地質研究所, 札幌.
- 岩月輝希, 石井英一, 新里忠史 (2009) : 北海道幌延地域における深部地球化学環境の長期変遷シナリオの構築. *地学雑誌*, **118**, 700-716.
- J・ヘフス (2007) : 同位体地球化学の基礎, 和田秀樹, 服部陽子訳, p. 61, シュプリンガー・ジャパン, 東京.
- 環境省 (2001) : 排水基準を定める省令の一部を改正する省令 (平成 13 年 7 月施行).
- 環境省自然環境局編 (2009a) : 平成 20 年度温泉利用状況, 環境省, 東京.
- 環境省自然環境局編 (2009b) : 鉱泉分析法指針説明会テキスト, pp. 10-11, 環境省, 東京.
- 環境省自然環境局編 (2002) : 鉱泉分析法指針, 環境省, 東京.
- 川口 浩 (1983) : 中部地方における温泉水中のホウ素の地球化学的研究 (第 1 報) 白山・北アルプス山地温泉水. *地球化学*, **17**, 48-58.
- 川口 浩 (1984) : 中部地方における温泉水中のホウ素の地球化学的研究 (第 2 報) 信越・房豆帯, 四万十帯の温泉水. *地球化学*, **18**, 55-64.
- 小松 亮, 梅田浩司 (1999) : 日本列島における温泉・熱水変質帯について, サイクル機構技報, **4**, 121-128.
- 桑原 隆, 神原信志, 森富 寛 (2006) : 石炭中ホウ素の分布と化学形態に関する研究. *資源と素材*, **122**, 497-503.

- 増澤敏行 (2006) : 生物の元素組成, 生物地球化学 (南川雅男・吉岡崇仁共編), pp. 32-67, 培風館, 東京.
- 松波武雄 (2010) : 温泉・地熱資源, 日本地方地質誌 1. 北海道地方 (日本地質学会編), 435-441, 朝倉書店, 東京.
- 松葉谷治, 酒井 均, 上田 晃, 堤 真 (1978) : 北海道の温泉ならびに火山についての同位体化学的調査報告. 岡山大学温泉研究報告, 47, 55-67.
- 三好雅也, 長谷中利昭, 佐野貴司, 福岡孝昭 (2009) : ホウ素を用いたスラブ由来流体の寄与の見積もり—フィリピン海プレートの沈み込みと九州の第四紀火山活動—. 地球惑星科学連合, 2009 年大会講演要旨集 (千葉幕張メッセ), J240-16.
- Muraoka H., Gunnlaugsson, E., Song, Y., Lund, J., Blomly, C. and Rybach, L. (2010) : International Database of Hydrothermal Chemistry : a Case of Task—A of Annex VIII of IEA—GIA. Proceedings World Geothermal Congress, Bali, Indonesia, 25-29, April.
- 武藤 覚 (1954) : 本邦における硼素を多く含む鉱泉の特色 (1). 日本化学雑誌, 75, 407-410.
- 日本の地質『北海道地方』編集委員会編 (1993) : 日本の地質 1 北海道地方, p. 80, 共立出版, 東京.
- 日本水道協会 (2001) : 上水試験方法 解説編 2001 年版, p. 366, 日本水道協会, 東京.
- 西村雅吉 (1955) : 温泉の化学的研究 (第 30 報) 温泉のホウ素含量について. 日本化学雑誌, 76, 584-588.
- 大沼章子, 小池恭子, 猪飼誉友, 遠山明人 (2006) : 愛知県におけるホウ素含有温泉について. 第 59 回日本温泉科学会大会講演要旨集, p. 8.
- 酒井幸子 (2003) : 温泉排水規制について. 温泉科学, 53, 33-47.
- 酒井幸子 (1981) : 群馬県下の温泉水中のホウ素含量. 温泉科学, 31, 128-138.
- 茂野 博 (1992) : 熱水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, 457, 16-33.
- 杉村 新 (1991) : プレート運動の話. 温泉科学, 41, 187-208.
- 鹿園直建 (2010) : 地球システム環境化学, pp. 168-203, 東京大学出版会, 東京.
- 田中真幸, 三輪京子, 藤原 徹 (2010) : 植物におけるホウ酸輸送の分子機構と制御. 生化学, 82, 367-377.
- 角皆静男, 乗木新一郎 (1983) : 第 1 部 海洋環境の化学—海洋を理解するために. 海洋化学—化学で海を解く (西村雅吉編), p. 4, p 54, 産業図書, 東京.
- 内野栄治, 市橋大山, 青柳直樹 (2005) : 北海道の温泉のヒ素, ホウ素, 及びフッ素濃度. 第 58 回日本温泉科学会大会講演要旨集, p. 49.
- 内野栄治, 青柳直樹, 市橋大山, 都筑俊文編 (2005) : 北海道鉱泉誌, 北海道立衛生研究所, 札幌.
- 植木 肇 (2004) : 熊本県の温泉水中のホウ素濃度 (第 2 報). 熊本県保健環境科学研究所報, 33, 79-82.
- 湯原浩三・瀬野錦蔵 (1977) : 温泉学, pp. 151-192, 地人書館, 東京.
- Warrington K. (1923) : The effect of boric acid and borax on the broad bean and certain other plants. Ann. Bot., 37, 629-672.
- World Health Organization (1998) : Born, Environment Health Criteria Monograph No. 204, WHO, IPCS, Geneva.

(本論文は, 2010 年 9 月 14 日, 日本温泉科学会第 63 回大会にて発表)