

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非火山性温泉の経年変化

宮崎哲郎¹⁾, 森 康則²⁾, 青柳直樹³⁾, 内野栄治³⁾, 甘露寺泰雄⁴⁾

(平成 23 年 7 月 12 日受付, 平成 23 年 11 月 30 日受理)

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

Tetsuo MIYAZAKI¹⁾, Yasunori MORI²⁾, Naoki AOYANAGI³⁾,
Eiji UCHINO³⁾ and Yasuo KANROJI⁴⁾

Abstract

The secular change on discharge rate, supplied temperature, concentrations of total cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), Cl^- , HCO_3^- (including CO_3^{2-}) and SO_4^{2-} , has been studied in 76 non-volcanic hot springs of deep wells ranging from 1,000 to 2,000 m in depth, located in the five areas of the Kanto Plains, the Osaka Plains, the Ishikari Plains, the Nobi Plains, and the Ise-Shima-Suzuka Districts. The secular changes of the relative amounts of each property in 10 years have been classified into three types: decrease (the relative change in 10 years, <0.8), approximately constant (the relative change in 10 years, $0.8 \leq <1.2$), and increase (the relative change in 10 years, $1.2 \leq$). The fraction (%) of the number of hot springs in total hot springs, corresponding to the three types, is as follows. The relative changes in 10 years of supplied temperature and concentrations of total cations, Cl^- , and HCO_3^- (including CO_3^{2-}) are approximately constant in 60-70% of hot springs, indicating that these properties of hot springs do not change drastically in 10 years. The discharge rate is approximately constant in 47% of hot spring, while it decreases in 41% of hot springs. The concentration of SO_4^{2-} decreases in 88% of hot springs, indicating that SO_4^{2-} decreases rapidly in 10 years in most of hot springs. Temperature of hot springs decreases 3.6°C on average in 10 years. The decrease of SO_4^{2-} has been discussed in details. SO_4^{2-} decreases by a reduction reaction

¹⁾名古屋大学名誉教授 〒510-1326 三重県三重郡菰野町杉谷 2329-13. ¹⁾Emeritus Professor of Nagoya University, Sugitani 2329-13, Komono-cho, Mie-gun, Mie-ken 510-1326, Japan.

²⁾三重県保健環境研究所 〒512-1211 三重県四日市市桜町 3684-11. ²⁾Mie Prefecture Health and Environment Research Institute, Sakura-cho 3684-11, Yokkaichi, Mie-ken 512-1211, Japan.

³⁾北海道立衛生研究所 〒060-0819 札幌市北区北 19 条西 12 丁目. ³⁾Hokkaido Institute of Public Health, North 19, West 12, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0819, Japan.

⁴⁾中央温泉研究所 〒171-0033 東京都豊島区高田 3-42-10. ⁴⁾Hot Spring Research Center, Takada 3-42-10, Toshima-ku, Tokyo 171-0033, Japan.

in the underground layer at deep depth. The half-life of the decrease of SO_4^{2-} concentration is 5.2–6.5 years in the discharged hot springs, whereas the half-life is longer than 1,100 years in the stable hot springs without discharge. The reaction of sulfate ions in the hot springs has been discussed as a diffusion-controlled reaction. The diffusion of the ions is promoted by the discharge of hot springs, resulting in the rapid decrease of SO_4^{2-} .

Key words : Non-volcanic hot springs from deep wells, Secular change of hot springs, Sulfate ions, Solute change promoted by discharge, Diffusion-controlled reaction, Immobile water without diffusion

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 76ヶ所の非火山性地域の大深度温泉の経年変化について調べた。経年変化を調べた温泉の特性は, 揚湯量, 温度, 全カチオン濃度 (溶質濃度, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), Cl^- , HCO_3^- (少量の CO_3^{2-} を含む), および SO_4^{2-} の濃度である。温泉の特性の経年変化を 10 年間経過したときに変化する比率で 3つの場合に大別した: 減少する場合 (10 年間で変化する比率: <0.8), あまり変化しない場合 (10 年間で変化する比率: $0.8 \leq <1.2$), 増加する場合 (10 年間で変化する比率: $1.2 \leq$)。付与温度比, 全カチオン濃度比, Cl^- と HCO_3^- (少量の CO_3^{2-} を含む) の濃度比は, 60~70% の温泉であまり変化しない。揚湯量比は 47% の温泉であまり変化せず, 一方, 41% の温泉で減少した。 SO_4^{2-} の濃度比は 88% の温泉で減少した。全温泉の温度は 10 年間で平均値として, 3.6℃低下した。 SO_4^{2-} の減少がほとんどの温泉で見られたので, その減少機構を検討した。揚湯している温泉中での SO_4^{2-} の半減期は 5.2~6.5 年となった。一方, 揚湯しない場合の温泉中での半減期は 1,100 年以上と非常に長い。大深度地下における SO_4^{2-} の減少反応は拡散律速反応による可能性があり, 揚湯により温泉水の拡散が促進させられ, その結果, 減少反応の速度が速くなると考えられる。

キーワード: 大深度非火山性温泉, 温泉の経年変化, 硫酸イオン, 揚湯による経年変化, 拡散律速反応, 超停滞水

1. はじめに

掘削深度が 1,000 m 以上の大深度非火山性温泉は, 主に平野部において近年盛んに利用されている。この温泉は地下に存在する停滞水であると考えられており, 温泉の経年変化は重要な問題である。北海道における温泉資源の枯渇問題が掘削井数から検討された (松波・鈴木, 2011)。しかし, 大深度温泉の経年変化に関して, 全国的視点に立った研究は未だなされていない。今回, 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) の非火山性地域において, 深度 1,000 m 以上の 76ヶ所の大深度非火山性温泉の経年変化を調査した。

本論文の構成は, まず, 5 地域の大深度非火山性温泉の経年変化について, 調査した結果を示す。次に, 5 地域の温泉の経年変化について全体像を把握するために, まとめて議論する。データ数が多い項目 (温度, 全カチオン濃度 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- 濃度, HCO_3^- と CO_3^{2-} の濃度) については, 地域別の議論も行う。 SO_4^{2-} 濃度の経年変化については, 揚湯による拡散律速反応¹⁾ という新しいモデルを提起し, これについて議論する。

¹⁾ 拡散律速反応: 化学反応の速度は, 主に反応の活性化エネルギーに支配される反応律速が一般的である。しかし, 反応分子の拡散が非常に遅い場合や活性化エネルギーがほとんどなく極めて容易に反応が起こる場合は, 拡散による反応分子間の衝突が支配因子となる。このような反応を拡散律速反応という。

2. 方法と結果

Tables 1~5にそれぞれ関東平野（14ヶ所）、大阪平野（12ヶ所）、石狩平野（13ヶ所）、濃尾平野（22ヶ所）および伊勢・志摩・鈴鹿地方（15ヶ所）における合計76ヶ所の大深度非火山性温泉の経年変化のデータを示す。各温泉の経年変化のデータを収集する際、各温泉の地域は判明してい

Table 1 The secular change of non-volcanic hot springs from deep wells under the Kanto Plains.

表 1 関東平野の地下 1,000 m 以上の大深度温泉の経年変化.

No.	Depth (m)	Date (year, month)	Dis-charge Rate (L/min)	Temp. (°C)	pH	Cations (mval/L)					Anions (mval/L)					HBO ₂ (mg/L)
						Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Total	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Total	
K1	1700	1997.1	270	43.0	7.63	140.7	3.80	3.17	1.70	149.4	136.0	13.72		0.037	149.7	142
		2008.2	230	45.1	7.70	124.2	4.30	3.15	0.85	132.5	124.1	14.76	0.06	0.029	138.9	15.6
K2	2000	1987.2	333	36.5	8.0	328.2	10.88	5.09	10.79	355.0	351.8	10.47		0.34	362.6	45.8
		1994.8	275	36.0	7.51	311.1	8.86	7.37	13.16	340.5	337.5	9.89		0.0042	347.4	35.3
K3	1500	2007.4	69.4	36.1	7.80	343.9	8.93	7.11	10.89	370.8	365.0	10.28	0.04	0.0021	375.3	34.5
		1994.10		39.0	7.62	380.6	14.02	7.67	12.18	414.5	403.5	11.20		0.22	414.9	13.3
K4	1500	2006.3		31.2	8.2	78.43	2.29	1.57	2.28	84.6	58.84	27.23	0.59	0.0021	86.7	7.2
		2004.11	450	48.0	7.5	458.5	74.70	4.47	54.81	592.4	587.0	3.04		0.075	590.1	36.7
K5	1350	2007.10		35.5	7.2	457.2	59.68	2.81	51.44	571.1	578.8	3.22			582.1	61.7
		1994.6	175	41.3	8.03	20.01	2.86	0.13	0.16	23.2	19.21	5.50		0.24	25.0	10.5
K6	1500	2007.12		38.7	8.1	28.80	2.77	0.23	0.20	32.0	20.21	10.66	0.40	0.0021	31.3	40.5
		2007.3				327.8	10.55	6.89	11.82	357.0	333.7	10.89		0.0062	344.6	8.4
K7	1600	2009.1			7.32	338.4	10.30	6.84	10.70	366.3	346.1	10.98			357.1	8.4
		2002.7	240	37.6	7.6	357.7	13.20	6.64	13.15	390.7	387.3	12.06		0.0021	399.4	11.3
K8	1300	2004.12				368.0	12.48	7.09	17.26	404.9	391.8	11.65		0.11	403.6	12.5
		1998.5		42.8	7.39	208.8	13.41	1.12	12.39	235.7	230.0	5.88	0.01	0.031	236.0	78.6
K9	1500	2007.10		43.2	7.40	243.7	16.80	1.00	14.42	275.9	276.7	4.17		0.0021	280.8	82.2
		1997.8	1200	47.7	7.37	336.7	18.06	1.99	16.37	373.1	358.8	3.95		0.033	362.8	138.2
K10	1200	2006.10		43.9	7.4	323.9	17.30	2.00	15.00	358.2	362.5	6.24	0.01	0.0021	368.7	178.6
		2007.10		46.3	7.4	325.1	17.39	0.54	15.41	358.5	365.0	6.04			371.0	194.5
K11	1202	1988	126	22.9	9.0	6.05	0.240	0.069	0.074	6.43	0.496	5.50		0.052	6.045	4.6
		1993.2	284	34.1	8.37	4.57	0.030	0.077	0.008	4.68	0.364	3.93		0.104	4.40	3.1
K12	1500	2008.12	480	33.3	9.2	4.35	0.035	0.056	0.041	4.49	0.310	3.30	0.803	0.042	4.45	3.4
		1995.10	100	27.3	7.95	192.2	8.89	2.05	1.12	204.2	197.3	2.75			200.0	62
K13	1200	2007.8	58.3	21.8	7.80	214.8	11.92	2.43	0.40	229.5	225.6	2.14	0.01	0.0021	227.8	71.1
		1998.10	2250	57.3	7.55	278.9	21.92	1.37	4.18	306.4	311.4	1.88		0.025	313.3	128.5
K14	1200	2008.2	1000	57.0	7.90	285.3	21.54	1.02	4.13	312.0	311.7	1.95	0.01	0.048	313.7	177.2
		1979.8	162	38.4	8.6	134.8	7.75	1.01	2.73	146.3	159.3	2.77	0.18		162.3	27.9
K14	1200	2008.12		13	8.0	71.90	2.95	1.72	1.00	77.6	64.18	11.72	0.09	0.0021	76.0	56.0
		1998.8	400	45.7	7.56	292.7	7.29	1.94	9.99	311.9	312.6	4.40	0.01	0.0021	317.0	266.7
		2007.10		44.0	7.6	282.2	10.28	1.83	9.00	303.3	306.1	4.39		0.015	310.5	282.2

Table 2 The secular change of non-volcanic hot springs from deep wells under the Osaka Plains.

表 2 大阪平野の地下 1,000 m 以上の大深度温泉の経年変化.

No.	Depth (m)	Date (year, month)	Dis-charge Rate (L/min)	Temp. (°C)	pH	Cations (mval/L)					Anions (mval/L)					HBO ₂ (mg/L)
						Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Total	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Total	
O1	1645	1997.8	52.7	52.3	7.16	358.5	7.96	2.42	1.84	374.7	349.2	29.91	0.07		379.5	207.1
		2003.8		27.0	6.9	282.4	6.73	2.34	1.20	292.7	246.9	59.74			307.2	
O2	1205	1985.10		28.3	8.2	15.46	0.26	0.08	0.37	16.21	3.18	12.59	0.30		16.20	0.4
		2003.11		23.9	7.8	15.22	0.20	0.086	0.24	15.75	3.32	12.41			15.86	
O3	1090	1999.12	695	51.2	6.8	65.29	22.55	1.53	5.49	95.66	89.52	4.96		0.023	94.51	13.7
		2003.9		48.2	6.9	62.88	19.29	1.67	6.67	90.61	89.42	4.56		0.003	94.08	
O4	1000	1991.8	280	48.5	7.8	67.29	28.80	1.21	7.78	105.7	103.6	2.04		0.077	105.7	1.6
		2003.11		42.9	6.6	66.01	32.90	1.01	8.19	108.1	109.4	2.33			111.8	

Table 2 The secular change of non-volcanic hot springs from deep wells under the Osaka Plains (continued).

表 2 大阪平野の地下 1,000 m 以上の大深度温泉の経年変化 (続き).

No.	Depth (m)	Date (year, month)	Dis-charge Rate (L/min)	Temp. (°C)	pH	Cations (mval/L)					Anions (mval/L)					HBO ₂ (mg/L)
						Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Total	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Total	
O5	1300	1990.10	369	53.4	7.1	149.2	30.24	1.77	9.32	191.7	188.3	3.68			192.0	42.1
		2003.9		48.5	7.2	96.75	24.84	0.93	7.56	130.1	130.7	2.94			133.8	
O6	1500	1999.3	270	47.6	7.09	102.2	22.84	1.73	15.34	142.4	142.2	3.73			146.2	161.5
		2003.9		21.0	6.9	99.53	23.73	1.82	15.34	140.4	138.4	3.46		0.017	142.0	
O7	1000	1995.7	130	37.7	8.12	3.33	0.22	0.04	0.22	3.84	0.30	3.29	0.07	0.12	3.78	
		2003.9		36.5	8.0	3.10	0.20	0.06	0.15	3.51	0.13	3.30		0.009	3.57	
O8	1000	1989.11	380	39.2	7.86	5.14	0.46	0.09	0.29	6.30	0.30	5.78	0.06		6.23	1.1
		2003.9		34.2	7.9	6.58	0.67	0.11	0.38	7.76	0.45	6.89			7.87	
O9	1013	1990.9	499	46.8	8	4.16	0.15	0.06	0.06	4.47	0.60	3.82	0.06		4.53	1.0
		2003.9		40.3	8.1	3.75	0.13	0.05	0.11	4.04	0.46	3.64			4.19	
O10	1500	1989.9		53.9	7.2	276.8	8.54	2.15	11.24	300.2	273.8	26.35	0.06		300.2	106.5
		2003.10		42.9	6.2	202.3	9.31	2.06	11.34	225.0	218.1	17.80			236.2	
O11	1005	1990.2	200	31.0	7.4	103.5	8.45	1.64	11.31	126.0	115.5	10.28	0.04		125.8	221.3
		2003.9		27.4	7.1	86.31	6.64	2.15	12.40	107.6	102.9	8.80			111.8	
O12	1273	1991.6	50.8	24.8	10.14	3.27	0.04	0.05	0.02	3.44	0.22	0.78	1.66		3.32	
		2003.10		21.5	9.3	2.92	0.05	0.01		2.98	0.11	2.37	0.38		2.92	

Table 3 The secular change of non-volcanic hot springs from deep wells under the Ishikari Plains.

表 3 石狩平野の地下 1,000 m 以上の大深度温泉の経年変化.

No.	Depth (m)	Date (year, month)	Dis-charge Rate (L/min)	Temp. (°C)	pH	Cations (mval/L)					Anions (mval/L)					HBO ₂ (mg/L)
						Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Total	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Total	
IK1	1200	1992.11	110	42	7.8	432.8	30.81	2.06	30.28	495.9	500.3	4.72	0.05		505.1	160.8
		2006.12		106	29.1	8	134.2	10.49	0.84	9.33	154.9	158.0	4.77	0.44		
IK2	1500	1990.3	225	45.2	7.4	272.6	14.68	5.35	7.32	300.0	286.8	14.88	0.06		301.7	40.5
		1994.9		230	41	7.6	272.0	8.88	5.31	11.36	297.6	276.3	25.39	0.16		
IK3	1300	1989.12	370	37.3	7.6	79.56	1.87	1.67	1.61	84.70	51.67	33.59	0.21		85.47	25.1
		2009.11		21.8	7.5	210.7	7.63	18.87	5.26	242.5	212.7	20.46	0.10		233.2	
IK4	1153	1998.7	73	34.6	8.2	16.99	0.16	0.35	0.07	17.57	3.04	12.87	1.38		17.29	
		2007.8		255	37.4	8.4	17.69	0.17	0.35	0.07	18.29	3.17	13.95	1.00	0.008	
IK5	1000	1991.4	40	30.2	7.9	352.5	13.72	4.60	17.75	388.5	383.9	4.39	0.05		388.4	126.6
		2007.11		12	17.5	7.6	346.2	11.77	4.58	17.09	379.6	364.7	5.27	0.03		
IK6	1800	1990.10	402	32.9	7.3	307.9	21.10	7.08	45.69	381.8	358.2	4.13	0.01	20.66	383.0	27.4
		2003.2		14.8	8.3	55.44	4.49	1.20	9.92	71.06	64.56	1.85	0.50	4.88	71.80	
IK7	1800	1991.8	70	16.3	7.9	22.14	3.97	0.40	2.59	29.10	27.12	2.03	0.11		29.25	21.9
		2005.12		100	15.2	8	3.12	0.56	0.11	0.35	4.15	2.61	1.41	0.35	0.012	
IK8	1800	1995.4	152	43.2	7.1	518.6	47.44	10.67	30.26	607.0	587.3	4.22	0.01	18.81	610.3	42.8
		2006.3		28.6	7.45	401.5	32.33	8.15	29.28	471.3	456.2	10.29	0.06	11.46	478.1	
IK9	1100	1988.5	500	38.4	7.9	3.52	0.57	0.17	0.28	4.55	1.96	2.45	0.01	0.092	4.51	7.7
		2000.9		552	36.4	8.2	3.17	0.49	0.16	0.24	4.06	1.54	2.18	0.38	0.187	
IK10	1300	1988.9		20.5	8.4	14.94	0.40	0.28	0.10	15.72	10.88	4.65	0.24		15.77	
		2004.7		21.4	9.4	6.86	0.05	0.06	0.01	6.99	1.61	2.30	2.77	0.12	6.81	
IK11	1505	1994.9	455	37.1	7.5	135.3	16.71	1.65	1.16	154.8	145.6	10.20	0.05	0.087	155.9	24
		2006.4		512	36.2	8	115.5	10.73	1.40	1.10	128.8	107.8	14.00	0.20	0.824	
IK12	1200	1985.11	300	40.3	8.4	16.04	21.31	0.08	0.12	37.55	36.98	0.34	0.18		37.50	10.3
		2005.5		44.3	8.4	8.04	5.09	0.02	0.01	13.16	12.29	0.32	0.16	0.649	13.42	
IK13	1502	1989.9	100	22.2	7.8	72.08	2.56	0.59	2.66	77.88	67.30	10.82	0.11		78.23	68.4
		2003.11		40	17.8	8	82.12	3.63	0.77	3.56	90.08	82.62	8.40	0.6		

Table 4 The secular change of non-volcanic hot springs from deep wells under the Nobi Plains.

表 4 濃尾平野の地下 1,000 m 以上の大深度温泉の経年変化.

No.	Depth (m)	Date (year, month)	Discharge Rate (L/min)	Temp. (°C)	pH	Cations (mval/L)					Anions (mval/L)					HBO ₂ (mg/L)
						Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Total	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Total	
N1	1000	1995.6		40.4		2.26	0.31	0.12	0.10	3.04	0.93	2.00		0.018	3.00	0.3
		2005.7		41.3		2.31	0.31	0.10	0.15	2.94	0.89	1.93			2.85	
N2	1300	1997.10	52	25.1	8.4	63.51	61.88	0.11	0.03	125.8	120.4	0.55	0.02	0.025	121.3	
		2004.6	29.7	25.5	7.9	18.11	15.99	0.08	0.06	34.30	33.17	0.86		0.019	34.19	
N3	1365	1976.5	1200	48.0	7.2	99.13	43.21	0.99	11.05	155.2	157.6	3.39	0.002		161.1	0.6
		2007.5	1050	43.2	7.1	94.14	47.48	1.59	14.63	158.9	162.1	3.60		0.060	165.8	0.7
N4	1200	1992.9	500	50.6	7.3	7.44	0.58	0.19	0.08	8.34	4.03	4.52	0.01		8.61	1.2
		2004.3	530	50.7	7.5	7.31	0.54	0.19	0.02	8.11	3.89	4.54	0.02		8.51	1.0
N5	1200	1996.6	160	46.1	7.2	122.2	9.18	1.32	2.54	136.1	135.4	2.77	0.01		138.4	144
		2006.11	80	43.8	7.5	110.5	7.09	0.90	2.00	121.2	117.6	2.62	0.01		120.5	194
N6	1350	1992.4	700	51.9	7.4	14.18	1.73	0.14	0.21	16.47	12.61	4.28	0.02		16.94	
		2004.8	770	50.5	7.6	16.96	3.19	0.16	0.53	20.98	16.92	4.65	0.03		21.65	
N7	1500	2001.11	150	36.1	7.2	147.1	114.5	0.45	24.08	287.4	281.1	2.13		3.68	287.3	3.0
		2008.10	90.0	29.4	7.3	144.2	108.9	0.50	26.09	281.3	264.0	2.39		1.72	268.5	
N8	1500	1996.1	190	45	8.5	4.44	0.23	0.10	0.10	6.88	0.03	4.21	0.45	0.19	4.94	4.1
		2008.11	190	23.4	8.7	4.65	0.17	0.05	0.04	4.91	0.16	4.18	0.30	0.010	4.77	4.4
N9	1200	1984.9	60.6	22.0	9.1	1.55	0.12	0.01		1.68	0.17	0.62	0.90		1.75	
		1994.1		22.4		1.47	0.08			1.56	0.11	0.61	0.97	0.071	1.81	
N10	1100	2003.7	15	22.8	9.6	1.47	0.07			1.55	0.10	0.93	0.60	0.071	1.76	
		1983.10	250	41.6	7.5	5.66	1.06	0.21	0.26	7.24	7.22	1.66			8.92	
N11	1000	1993.12	250	42.2	7.5	7.61	1.52	0.19	0.28	9.67	8.07				8.29	2.6
		2004.11	250	42	7.5	7.09	1.30	0.21	0.28	9.00	7.67	1.72	0.01		9.44	2.7
N12	1301	1995.6	520	28.0	8.2	29.67	39.87	0.09	0.02	69.77	67.70	0.21	0.06	0.075	68.25	
		2004.12	280	26.0	8.1	29.58	44.31	0.08	0.15	74.35	72.77	0.47	0.01		73.45	
N13	1700	1995.12	600	31.6	8.86	12.31	0.08	0.17	0.02	12.58	0.47	10.78	0.63	0.017	12.27	4.0
		2008.12	390	30.8	8.8	11.60	0.06	0.08	0.01	11.75	0.27	10.09	0.50	0.0021	11.23	1.1
N14	1300	1990.8	560	42	7.39	80.64	40.17	1.02	17.32	139.46	123.4	9.30		0.015	132.8	1.6
		2008.9	400	40.5	7.4	70.03	54.99	0.36	12.54	138.6	132.0	7.50			139.7	0.9
N15	1300	1988.8	514	50.2	7.8	89.21	6.25	0.36	7.09	103.0	97.62	9.09	0.04	0.104	107.2	7.2
		1991.9	370	50.7	7.5	97.00	5.59	0.44	2.30	105.9	97.03	9.47	0.04	0.062	106.8	52.8
N16	1200	1989.6	310	44.1		359.3	24.50	3.91	7.81	397.1	414.5	2.67			417.9	129.7
		1995.11	260	43.4	7.2	381.9	23.45	3.07	8.56	419.0	409.0	2.77	0.01	0.077	412.7	96.8
N17	1200	1986	590	48.1	8.8	4.29	0.16	0.04	0.01	4.56	0.28	3.77	0.36	0.058	4.48	0.5
		2007	830	56.8	8.65	5.43	0.18	0.03		5.68	0.38	4.74	0.37	0.0042	5.51	0.5
N18	1528	1982	670	52	8.55	7.72	0.08	0.05	0.02	7.93	0.58	6.96	0.43		7.99	4.7
		2008	320	53.8	8.5	6.65	0.25	0.04		6.98	0.53	5.40	0.80	0.017	6.79	2.1
N19	1500	1982	450	61.0	8.2	11.42	0.45	0.12	0.03	12.12	3.32	8.63	0.13	0.169	12.33	2.9
		1993	450	61.0	8.1	10.04	0.58	0.13	0.04	10.90	3.43	6.81	0.13	0.092	10.53	2.4
N20	1673	2003	400	60.0	8.15	12.67	0.48	0.11	0.03	13.40	3.45	9.27	0.18	0.025	12.99	3.0
		1982	1400	60.0	8.0	28.67	1.51	0.21	0.12	30.64	20.11	10.35	0.25	0.137	30.90	8.3
N21	1341	1993	1400	60.0	8.0	23.63	1.47	0.21	0.12	25.62	19.87	5.04	0.08	0.054	25.12	7.5
		2003	1400	57.7	8.0	26.23	1.15	0.17	0.12	27.82	19.37	7.41	0.11	0.017	26.96	7.4
N22	1200	1986	350	47.8	8.15	15.44	2.98	0.61	2.49	21.76	18.55	2.92	0.01		21.55	0.9
		1989	350	48.7	8.4	14.29	2.56	0.50	2.10	19.67	16.34	3.11	0.12		19.63	0.9
N22	1200	1981	210	51.7	7.8	69.42	14.68	0.65	2.26	87.25	82.28	3.05	0.03		85.36	
		1992	210	47.7	7.8	70.12	16.93	0.41	3.26	91.31	88.15	2.88	0.03		91.19	
N22	1200	1993	600	40.0	8.05	2.65	0.15	0.09	0.03	2.93	0.11	2.58	0.05	0.037	2.83	0.3
		2008	200	40.0	7.95	3.97	0.15	0.09	0.02	4.24	0.28	3.77	0.07	0.010	4.15	0.4

Table 5 The secular change of non-volcanic hot springs from deep wells under the Ise-Shima-Suzuka Districts.

表 5 伊勢・志摩・鈴鹿地方の地下 1,000 m 以上の大深度温泉の経年変化.

No.	Depth (m)	Date (year)	Dis-charge Rate (L/min)	Temp. (°C)	pH	Cations (mval/L)					Anions (mval/L)					HBO ₂ (mg/L)
						Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Total	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Total	
I1	1500	1997	30	30.9	9.2	5.87	0.17	0.09		6.13	3.75	0.76	0.18	0.081	5.42	23.7
		2008	48	28.1	9.4	5.59	0.08	0.02		5.68	1.74	2.25	0.87	0.044	5.21	14.1
I2	1500	1997	100	34.2	7.0	8.43	0.25	0.05	0.22	9.03	2.12	6.07	0.01	0.060	8.78	10.4
		2004	135	21.6	7.1	6.97	0.32	0.03	0.30	7.70	1.84	5.21	0.01		7.43	7.9
I3	1700	1995	250	35.3	8.05	29.71	0.13	0.19	0.13	30.25	10.07	18.28	0.35	0.144	29.52	49.8
		2006	270	35.0	8.15	34.99	0.13	0.19	0.05	35.39	9.97	23.33	0.45		34.34	44.7
I4	1200	1983	530	44.1	8.6	7.17	0.13	0.03	0.02	7.40	3.07	3.58	0.22	0.154	7.19	7.0
		1994	530	43.4	8.6	5.74	0.19	0.03	0.01	6.00	2.70	2.70	0.17	0.048	5.79	4.5
		2004	530	43.6	8.55	6.33	0.20	0.03	0.01	6.61	2.68	3.33	0.20	0.027	6.41	3.9
I5	1400	1999	410	40.0	8.3	15.82	0.35	0.06	0.08	16.32	10.53	4.97	0.15	0.146	15.84	15.9
		2007	280	40.1	8.15	30.30	0.53	0.09	0.11	31.08	21.21	8.80	0.17	0.0021	30.26	31.7
I6	1300	1998	1100	47.7	8.6	4.98	0.19	0.03	0.01	5.23	0.99	3.86	0.24	0.010	5.14	1.5
		2008	400	46.4	8.7	5.53	0.19	0.03		5.76	1.04	4.30	0.20	0.012	5.61	2.6
I7	1250	1987	580	45.6	8.6	7.09	0.03	0.04	0.01	7.25	3.36	3.28	0.20	0.046	7.13	8.6
		2007	500	45.9	8.6	6.77	0.21	0.03		7.05	2.96	3.42	0.21	0.0021	6.83	7.8
I8	1400	1990	270	41.5	8.5	9.20	0.18	0.04	0.03	9.61	0.37	8.34	0.40	0.060	9.62	12.9
		2007	140	39.1	8.55	7.99	0.18	0.03	0.01	8.29	0.49	7.01	0.43	0.015	8.08	6.4
I9	1300	1993	270	35.4	8.5	8.00	0.25	0.04	0.03	8.32	2.72	5.14	0.25	0.044	8.19	10.2
		2008	200	41.3	8.55	8.20	0.22	0.03		8.49	1.28	6.50	0.60	0.0042	8.69	9.3
I10	1300	1994	620	44.5	8.5	5.95	0.16	0.05	0.02	6.24	1.33	4.41	0.21	0.067	6.05	2.4
		2007	530	45.3	8.5	7.65	0.15	0.04	0.01	7.93	1.41	6.00	0.29		7.71	2.8
I11	1200	1991	40	29.8	8.05	141.4	0.31	0.32	0.69	143.7	66.80	70.43	1.36	0.491	139.2	223.9
		2005	45	30.1	7.9	162.6	0.12	0.27	0.50	163.6	64.57	92.95	0.90	0.094	158.7	216.4
I12	1425	1992	29	22.1	9.75	201.0	0.05	2.08	0.02	203.8	190.1	3.71	3.57	0.62	199.8	151.6
		2007	10	18.4	9.15	392.2	0.11	1.39	0.09	394.8	359.9	18.16	2.8	0.0042	382.9	147.5
I13	1000	1991	710	35.6	8.4	4.66	0.11	0.03	0.02	4.91	2.35	2.33	0.09	0.035	4.83	6.3
		2007	90	27.4	8.2	7.23	0.20	0.03	0.01	7.55	3.48	3.67	0.09	0.0021	7.34	9.9
I14	1800	1993	200	38.2	8.65	7.26	0.08	0.05	0.01	7.51	0.34	5.94	0.46	0.108	7.32	3.3
		2009	200	28.9	8.55	7.92	0.12	0.04		8.17	0.24	6.54	0.27	0.0062	7.66	4.5
I15	1000	1982	4.6	18.7	8.6	9.97	0.21	0.09	0.13	11.25	2.31	7.52	0.46	0.187	10.70	9.4
		1988	34	22.5	8.6	9.70	0.36	0.08	0.14	10.52	1.26	8.30	0.51	0.106	10.39	6.5

るが、個人情報非開示のために各温泉の場所を特定することは出来なかった。従って、各温泉の分布図を描くことは出来ない。関東平野、石狩平野、伊勢・志摩・鈴鹿地方の温泉の分析は、それぞれ主として、中央温泉研究所、北海道立衛生研究所、三重県保健環境研究所でなされた。濃尾平野の温泉の分析は温泉ごとに異なった分析機関（愛知県衛生研究所、岐阜県公衆衛生検査センター、三重県保健環境研究所、長野県薬剤師会）でなされた。大阪平野の温泉の分析結果は2つの報告書から引用した（大山ら、1999；熊井ら、2008）。各温泉の成分分析は鉱泉分析法指針に基づいている（例えば、環境庁自然保護局、2002）。

測定結果の信頼性を評価するために、76ヶ所の温泉において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求めた。この比は 1.006 ± 0.056 となり、理論値 (1.0) に極めて近いので、イオン濃度の測定は信頼性が高い。全カチオン中の Na⁺ のバル濃度比は平均で 0.861 となり、カチオンの主成分は Na⁺ である。従って、本論文ではカチオンについて全カチオン濃度（主に Na⁺）の経年変化だけを取り上げ、各カチオンについては検討しない。炭酸化学種イオンは HCO₃⁻ と CO₃²⁻ とから成っている。両イオンのバル濃度比率 ([CO₃²⁻]/[HCO₃⁻]) の平均値は 0.121 となり、主要なイオンは HCO₃⁻ である。両イオンの量は平衡状態にあるので、両イオンの濃度の合計を炭酸化学種イオンの濃度とした。

3. 揚湯量, 温度, 濃度の経年変化

温泉の特性を示す項目として, 揚湯量が挙げられる。温泉は常時連続的に汲み上げられているとは限らず, 夜間は停止している所もあるが分析結果にはそのような情報は記載されていない。ここでは, 最初に測定した揚湯量と或る年数が経ってからの揚湯量の比率 (ここでは揚湯量比と呼ぶ) ($=$ [或る年数後の揚湯量]/[最初の時点の揚湯量]) の経年変化を検討する。

温度については2つの項目を考える。第1は, 最初に測定した泉温と或る年数が経ってからの泉温との差 ($=$ [或る年数後の泉温] - [最初の時点の泉温]) の経年変化を検討する。第2は, 日本の地下水の平均温度 (約 15°C) と温泉の温度差を地殻熱によって獲得した温度 (ここでは付与温度と呼ぶ) を考えた (野田, 2009)。厳密にいうと, 大深度地下で貯留層温度が経年的に大きく変化するとは考えにくい。付与された温度が揚湯する過程で, 例えば低温の地下水が混入するなどで変化する。ここではこのような温度変化も含めて付与温度として表す。温泉が最初の時点で測定した付与温度と或る年数後の付与温度との比率 (ここでは付与温度比と呼ぶ) ($=$ [或る年数後の泉温] - 15) / [最初の時点の泉温] - 15) の経年変化を検討する。

溶質濃度の指標として全カチオン濃度 (mval/L) を用いる。前節で述べたように全カチオンバル濃度と全アニオンバル濃度とはほぼ等しいので, 全カチオンバル濃度の2倍が全溶質イオンバル濃度となる。ここでは最初の時点の温泉中の全カチオン濃度と或る年数後の温泉中の全カチオン濃度の比率 (ここでは全カチオン量比と呼ぶ) ($=$ [或る年数後の全カチオン濃度]/[最初の時点の全カチオン濃度]) の経年変化を検討する。

温泉の特性データの経過年数は温泉ごとに異なっている。これを統一して検討するために, 各性質の変化した増分が経過年数に比例すると仮定し, 10年間の変化量の比率を求めた。温泉の経年変化の機構は様々であり, 経年変化の様子を一般式で表すことは出来ていない。さらに, 変化には減少する場合と増加する場合があるので, ここでは第一近似として変化の増分が経過年数に比例するとした。後述するように, SO_4^{2-} の減少は擬一次反応で表すことが出来るので, その場合は指数関数的な時間変化になる。減少量が小さい場合には, 前者の取り扱いと後者の扱いは近似的にほぼ同じになる。

Figure 1 に各温泉の揚湯量比 (○), 付与温度比 (□), 全カチオン量比 (△) の経年変化を示す。年数に対して変化しない場合を実線で示す。3つの項目は実線付近に分布する温泉が多い。揚湯量比は実線よりも小さいものもあり, 揚湯量比が年数と共に減少している温泉もかなりあることを示している。各項目の経年変化量の比率を10年間の変化量比として表し, 該当する温泉数の全温泉数に対する割合 (%) を Fig. 2 に示す。変化量比が1.0は, 10年間で全く変化しない場合である。揚湯量比 (■), 付与温度比 (□), 全カチオン量比 (■) とも10年間であまり変化しない場合 (10年間での変化量比: $0.8 \leq < 1.2$) の温泉が一番多い。変化量比と温泉数の割合を整理するために, 各項目が10年間で減少する場合 (10年間の変化量比: < 0.8), あまり変化しない場合 (10年間の変化量比: $0.8 \leq < 1.2$) および増加する場合 (10年間の変化量比: $1.2 \leq$) に分類して, それぞれに対する温泉数の割合を Table 6 にまとめた。揚湯量比は, あまり変化しない場合と減少する場合がほぼ同程度ある。一方, 付与温度比と全カチオン量比は, あまり変化しない場合が多い。

Table 7 にデータ数が多い温泉の特性 (付与温度比, 全カチオン量比, Cl^- 量比, HCO_3^- と CO_3^{2-} 量比) について地域別の比較を示す。5地域の平均値をとると, 各特性共に10年間であまり変化しない場合が一番多い。しかし, 石狩平野の場合は, 各特性が10年間で減少する場合が一番多い。これは, 石狩平野では温泉の枯渇による影響が強く表れていることを示している。石狩平野では温泉の揚湯量が埋蔵量に対して大きく, 温泉の枯渇に伴い, 地下水などの混入が起きて付与温度比や

Table 6 Relative changes of properties of hot springs in 10 years.

表 6 温泉の特性の 10 年間に於ける相対的変化量.

Relative amount of properties of hot springs	Fraction of number of hot springs in total number of hot springs, %			Total number of hot springs
	Decrease (<0.8) ^a	Approximately constant (0.8≤, <1.2) ^a	Increase (1.2≤) ^a	
Discharge rate	41.2	47.0	11.8	51
Supplied temperature ^b	31.1	66.2	2.7	74
Amount of total cations	18.4	69.8	11.8	76
Amount of Cl ⁻	27.4	60.3	12.3	73
Amount of HCO ₃ ⁻ and CO ₃ ²⁻	9.2	63.2	27.6	76
Amount of SO ₄ ²⁻	87.9	0	12.1	33

a : Relative change in 10 years.

b : Supplied temperature is defined as ([temperature of hot spring]-15).

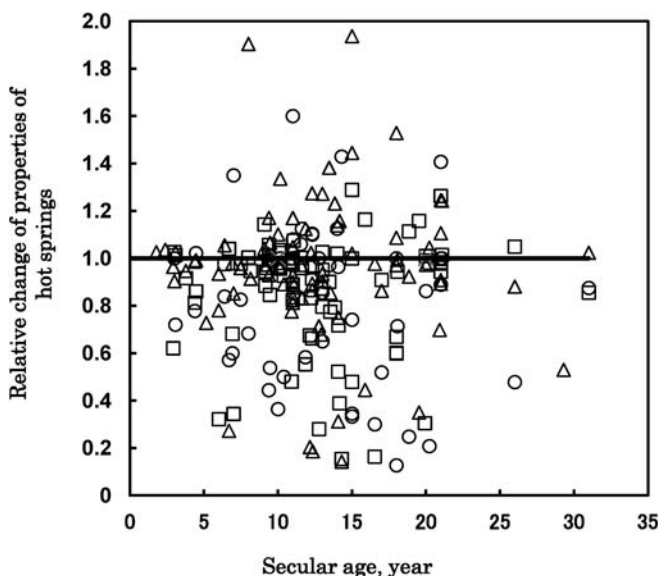


Fig. 1 Secular change of relative amounts of discharge rate, supplied temperature, and total cation concentration of hot springs in the five areas (the Kanto Plains, the Osaka Plains, the Ishikari Plains, the Nobi Plains, and the Ise-Shima-Suzuka Districts). ○ : relative secular change of discharge rate ($=\frac{[\text{discharge rate}]_{\text{after some years}}}{[\text{discharge rate}]_{\text{at initial time}}}$), □ : relative secular change of supplied temperature ($=\frac{([\text{temperature}]-15)_{\text{after some years}}}{([\text{temperature}]-15)_{\text{at initial time}}}$), △ : relative secular change of total cation concentration ($=\frac{[\text{total cation concentration}]_{\text{after some years}}}{[\text{total cation concentration}]_{\text{at initial time}}}$). A solid line represents a constant value without secular change.

図 1 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) における温泉の揚湯量比, 付与温度比, 全カチオン量比の経年変化. ○ : 揚湯量比, □ : 付与温度比, △ : 全カチオン量比. 実線は年数によって変化しない場合の値.

溶質濃度の低下が起きたものと考えられる.

10 年間で変化した温度幅に対する温泉数の全温泉数における割合を Fig. 3 に示す. 温度変化の平均値は -3.6℃ となり, 10 年間で平均して 3.6℃ 低下している.

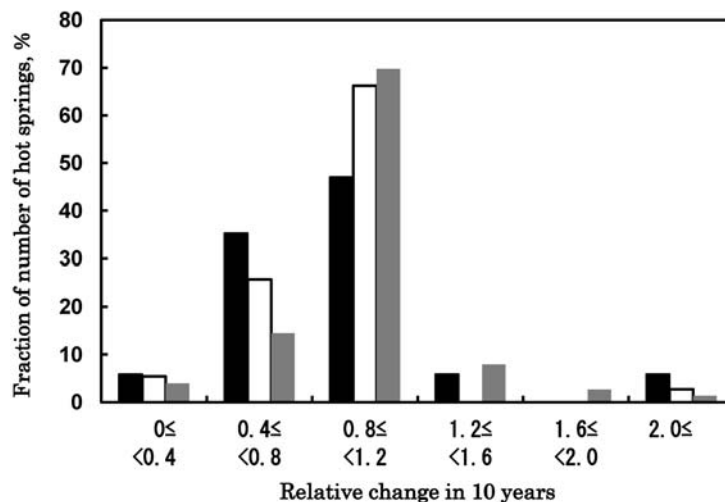


Fig. 2 Fraction of number of hot springs in the total number of hot springs in the five areas (the Kanto Plains, the Osaka Plains, the Ishikari Plains, the Nobi Plains, and the Ise-Shima-Suzuka Districts) against secular changes of relative amounts of discharge rate, supplied temperature, and total cation concentration in 10 years. Total numbers of hot springs for discharge rate, supplied temperature, and total cation concentration are 51, 74, and 76, respectively. ■ : secular change of relative amounts of discharge rate in 10 years, □ : secular change of relative amounts of supplied temperature in 10 years, ▒ : secular change of relative amounts of total cation concentration. See the text concerning the details of secular changes of relative amounts of the discharge rate, the supplied temperature, and the total cation concentration in 10 years

図 2 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）における温泉の揚湯量比，付与温度比，全カチオン量比の 10 年間の変化量に対する温泉数の全温泉数における割合。揚湯量比，付与温度比および全カチオン量比における全温泉数は，それぞれ 51，74 および 76 である。■：揚湯量比，□：付与温度比，▒：全カチオン量比。

経年変化について議論するためには，本来ならば，同じ温泉について 5，6 点以上の経年変化のデータをもとにするべきである。しかし，現段階では，2 点（一部は 3 点）の経年変化のデータしか得られていない。従って，今後さらに詳しい経年変化のデータを収集することが望まれる。

4. アニオン種の経年変化と考察

4.1 Cl^- と HCO_3^- (少量の CO_3^{2-} を含む)

Cl^- と HCO_3^- (少量の CO_3^{2-} を含む) の濃度 (mval/L) について，最初の時点の濃度と或る年数が経ってからの濃度の比率（ここでは各イオンの量比と呼ぶ）(=[或る年数後の濃度]/[最初の時点の濃度]) の経年変化を検討する。Figure 4 に各温泉の Cl^- 量比 (○) と HCO_3^- (少量の CO_3^{2-} を含む) 量比 (□) の経年変化を示す。実線は年数によって変化しない値を示す。 Cl^- および HCO_3^- (少量の CO_3^{2-} を含む) 共に実線付近に分布する温泉が多い。 Cl^- の場合は実線よりも下にある温泉も見られるが， HCO_3^- (少量の CO_3^{2-} を含む) では実線を越える温泉が見られる。

イオンの濃度比の経年変化量を前節と同様に 10 年間の変化量として表し，該当する温泉数の全温泉数に対する割合 (%) を Fig. 5 に示す。 Cl^- 量比 (■) および HCO_3^- (少量の CO_3^{2-} を含む) 量比 (□) 共に 10 年間であまり変化しない場合 (10 年間の変化量比 : $0.8 \leq < 1.2$) の温泉が一番多い。

Table 7 Relative changes in 10 years of properties of hot springs in the Kanto, Osaka, Ishikari, Nobi Plains, and the Ise-Shima-Suzuka Districts.

表 7 関東平野, 大阪平野, 石狩平野, 濃尾平野, 伊勢・志摩・鈴鹿地方における温泉の特性の 10 年間における相対的变化.

Properties of hot springs	Fraction of number of hot springs, %					
	Kanto Plains	Osaka Plains	Ishikari Plains	Nobi Plains	Ise-Shima-Suzuka Districts	Mean values of five areas
Supplied temp. ^a						
Decrease ^b	33	42	62	9	27	31.1
Constant ^c	59	58	38	91	67	66.2
Increase ^d	8	0	0	0	6	2.7
Total cations ^e						
Decrease ^b	14	17	46	14	7	18.4
Constant ^c	79	83	46	73	67	69.8
Increase ^d	7	0	8	13	26	11.8
Cl ^{-f}						
Decrease ^b	22	33	54	16	20	27.4
Constant ^c	64	59	38	79	53	60.3
Increase ^d	14	8	8	5	27	12.3
HCO ₃ ⁻ and CO ₃ ^{2-g}						
Decrease ^b	14	17	54	5	7	9.2
Constant ^c	50	75	38	77	40	63.2
Increase ^d	36	8	8	18	53	27.6

a : Supplied temp. is defined as ([temperature of hot spring] - 15).

b : Relative change in 10 years is <0.8 .

c : Relative change in 10 years is 0.8 ≤, <1.2.

d : Relative change in 10 years is 1.2 ≤.

e : The amount of total cation.

f : The amount of Cl⁻.

g : The amount of HCO₃⁻ and CO₃²⁻.

変化量と温泉数の割合を 3 節と同様にまとめた。イオン量比が 10 年間で、減少する場合 (10 年間の変化量比: <0.8), あまり変化しない場合 (10 年間の変化量比: 0.8 ≤, <1.2) および増加する場合 (10 年間の変化量比: 1.2 ≤) に分類して、それぞれに対する温泉数の割合を Table 6 に示す。Cl⁻量比と HCO₃⁻ (少量の CO₃²⁻を含む) 量比はあまり変化しない場合の温泉が 60~63% と多い。次いで多いのは、Cl⁻量比の場合は減少する温泉の割合が 27.4% であるが、HCO₃⁻ (少量の CO₃²⁻を含む) 量比の場合は増加する温泉の割合が 27.6% を占める。

Cl⁻量比が減少する温泉について、Cl⁻量比の減少量とその時の全カチオン量比の変化量との関係を Fig. 6 に示す。実線は Cl⁻量比の減少量と全カチオン量比の変化量が共に 1.0 と 0 である点を直線で結んだものであり、2 つの項目の変化量に良い相関関係がある場合を示す。概略的にみると Cl⁻量比が減少すると全カチオン量比 (全溶質濃度比に対応) も減少し、両者には相関性がある。これは、Cl⁻量比の減少は地下水が混入して全体の溶質濃度が希釈されたためと思われる。

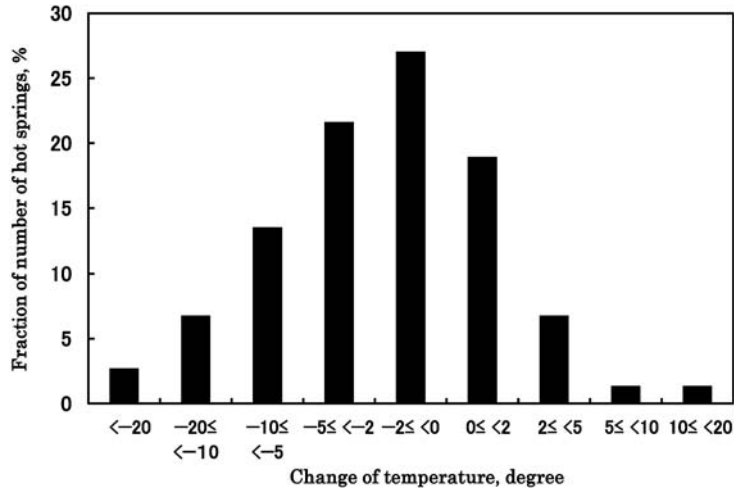


Fig. 3 Fraction of number of hot springs in the total number of hot springs in the five areas (the Kanto Plains, the Osaka Plains, the Ishikari Plains, the Nobi Plains, and the Ise-Shima-Suzuka Districts) against temperature change in 10 years. Total number of hot springs is 74.

図 3 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）における温泉の 10 年間の温度変化量に対する温泉数の全温泉数における割合。全温泉数は 74。

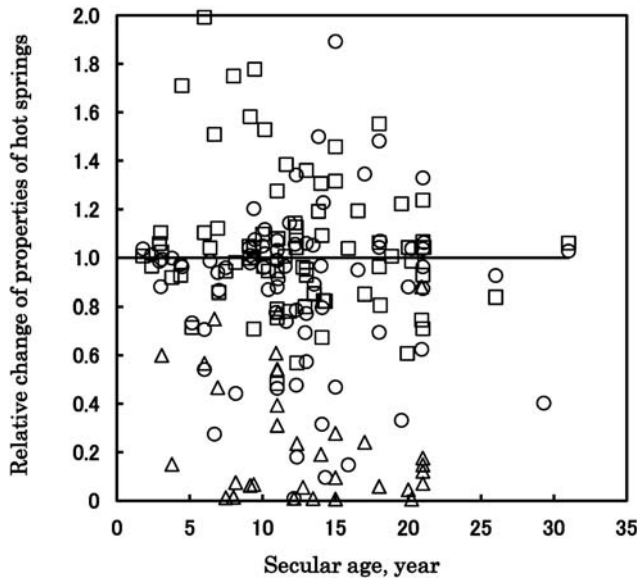


Fig. 4 Secular change of relative amounts of Cl^- , HCO_3^- (including CO_3^{2-}) and SO_4^{2-} in hot springs in the five areas (the Kanto Plains, the Osaka Plains, the Ishikari Plains, the Nobi Plains, and the Ise-Shima-Suzuka Districts). \circ : Cl^- ($=[\text{concentration of } \text{Cl}^-]_{\text{after some years}}/[\text{concentration of } \text{Cl}^-]_{\text{at initial time}}$), \square : HCO_3^- and CO_3^{2-} ($=[\text{concentration of } \text{HCO}_3^- \text{ and } \text{CO}_3^{2-}]_{\text{after some years}}/[\text{concentration of } \text{HCO}_3^- \text{ and } \text{CO}_3^{2-}]_{\text{at initial time}}$), \triangle : SO_4^{2-} ($=[\text{concentration of } \text{SO}_4^{2-}]_{\text{after some years}}/[\text{concentration of } \text{SO}_4^{2-}]_{\text{at initial time}}$). A solid line represents a constant value without secular change.

図 4 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）における温泉の Cl^- ， HCO_3^- （少量の CO_3^{2-} を含む）および SO_4^{2-} の量比の経年変化。○： Cl^- ，□： HCO_3^- （少量の CO_3^{2-} を含む），△： SO_4^{2-} 。実線は年数によって変化しない場合の値。

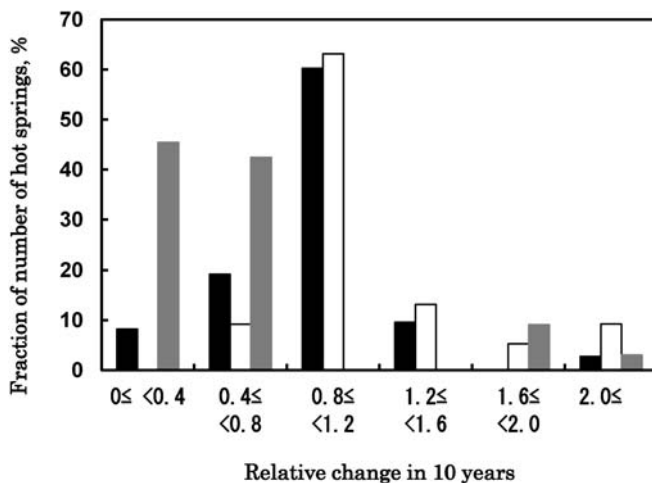


Fig. 5 Fraction of number of hot springs in the total number of hot springs in the five areas (the Kanto Plains, the Osaka Plains, the Ishikari Plains, the Nobi Plains, and the Ise-Shima-Suzuka Districts) against secular change of relative amounts of Cl⁻, HCO₃⁻ (including CO₃²⁻), and SO₄²⁻ in 10 years. The total numbers of hot springs for Cl⁻, HCO₃⁻ (including CO₃²⁻), and SO₄²⁻ are 74, 76, and 33, respectively. ■ : Cl⁻, □ : HCO₃⁻ (including CO₃²⁻), ▒ : SO₄²⁻. See the text concerning the details of secular changes of relative amounts of Cl⁻, HCO₃⁻ (including CO₃²⁻), SO₄²⁻ in 10 years.

図 5 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) における温泉の Cl⁻ 量比, HCO₃⁻ (少量の CO₃²⁻ を含む) 量比および SO₄²⁻ 量比の 10 年間の変化量に対する温泉数の全温泉数における割合. Cl⁻ 量比, HCO₃⁻ (少量の CO₃²⁻ を含む) 量比および SO₄²⁻ 量比における全温泉数は, それぞれ 74, 76 および 33 である. ■ : Cl⁻ 量比, □ : HCO₃⁻ (少量の CO₃²⁻ を含む) 量比, ▒ : SO₄²⁻ 量比.

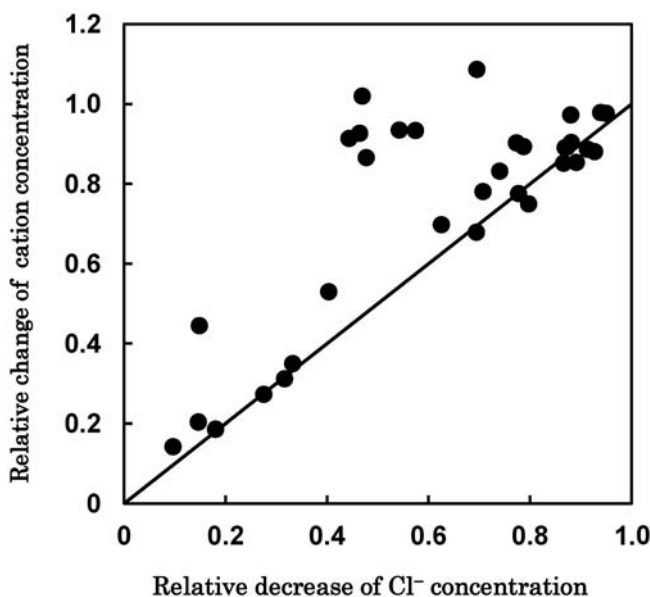


Fig. 6 Correlation between the secular change of relative amounts of total cation and the decrease of relative amounts of Cl⁻. A solid line represents the values of the good correlation between the two items.

図 6 全カチオン量比の変化量と Cl⁻ 量比の減少量との相関性. 実線は両者の間に良い相関性がある場合の値.

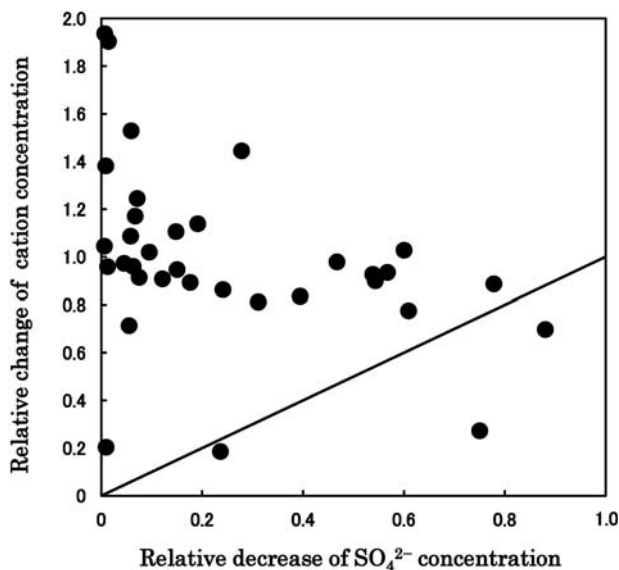


Fig. 7 Correlation between the secular change of relative amounts of total cation and the decrease of relative amounts of SO_4^{2-} . A solid line represents the values of the good correlation between the two items.

図 7 全カチオン量比の変化量と SO_4^{2-} 量比の減少量との相関性。実線は両者の間に良い相関性がある場合の値。

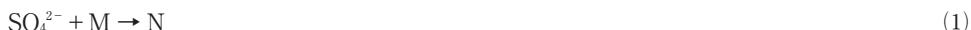
4.2 SO_4^{2-}

SO_4^{2-} の濃度について、最初の時点の濃度と或る年数が経ってからの濃度の比率（ここでは SO_4^{2-} 量比と呼ぶ）（= $\text{[或る年数後の濃度]}/\text{[最初の時点の濃度]}$ ）の経年変化を検討する。Figure 4 に各温泉の SO_4^{2-} 量比 (Δ) の経年変化を示す。 Cl^- 量比や HCO_3^- （少量の CO_3^{2-} を含む）量比とは違って、 SO_4^{2-} 量比はほとんどの温泉で実線より下にある。 SO_4^{2-} 量比の経年変化を 4.1 節と同様に 10 年間の変化量比として表し、該当する温泉数の全温泉数に対する割合 (\blacksquare) を Fig.5 に示す。 SO_4^{2-} 量比は、ほとんどの温泉が $0 \leq < 0.4$ と $0.4 \leq < 0.8$ の領域に分布している。この変化量と温泉数の割合を数量として Table 6 にまとめた。 SO_4^{2-} 量比の場合、87.9% の温泉で減少している（10 年間の変化量比： < 0.8 ）。さらに、あまり変化しない場合（10 年間の変化量比： $0.8 \leq < 1.2$ ）はゼロとなる。増加する場合（10 年間の変化量比： $1.2 <$ ）は僅か 12.1% に過ぎない。 SO_4^{2-} 量の減少について、さらに詳しく検討する。

まず、 SO_4^{2-} 量の減少が Cl^- 量の減少と同様に地下水の混入による希釈効果によるものであるか検討する。 SO_4^{2-} 量が減少する場合について、 SO_4^{2-} 量比の減少する量とそのときの全カチオン量比の変化量との関係を Fig. 7 に示す。実線は SO_4^{2-} 量比の減少量と全カチオン量比の変化量が共に 1.0 と 0 である点を直線で結んだものであり、2つの項目の間に良い相関関係がある場合を示す。 SO_4^{2-} 量比が減少しても全カチオン量比は減少しない場合が多く、両者の間には相関性はほとんどないと云える。即ち、 SO_4^{2-} 量の減少は地下水が温泉に混入したための希釈効果によるものではない。Figure 7 で見られるように、若干の温泉では実線に近い値もあり、希釈効果を完全に排除することは出来ない。しかし、第一近似として、ここでは全体を以下に述べる還元反応として扱う。

深度 1,000 m 以上の大深度地下では還元性の環境にあり、 SO_4^{2-} イオンは還元反応によって硫化物となり除去されるであろうと一般に云われている（杉崎, 1963; Kanroji, 1979; 湯原・瀬野,

1991). SO_4^{2-} の還元反応の具体的内容については解明されておらず, 第 1 鉄, 硫酸還元性バクテリア, 有機物等の関与の可能性がある. 地中における SO_4^{2-} の還元反応を(1)式で表す.



ここで M は地中の第 1 鉄, 硫酸還元性バクテリア, 有機物等の還元性物質を表し, N は生成物の硫化物を表す. SO_4^{2-} の濃度は低く, 地中にある M の濃度は反応の前後でほぼ一定と仮定してもよい. この場合, 反応速度式は下記のように擬一次反応²⁾で表すことが出来る.

$$-d[\text{SO}_4^{2-}]/dt = k[\text{M}][\text{SO}_4^{2-}] = k'[\text{SO}_4^{2-}] \tag{2}$$

k は反応(1)の速度定数, k' は擬一次反応の速度定数 (=k[M]) を表す. SO_4^{2-} の減少の半減期 ($t(1/2)$) は(3)式となる. これは半減期の定義でもある.

$$t(1/2) = \ln 2/k' \tag{3}$$

半減期は SO_4^{2-} の濃度に依存しないので, 反応(1)の速度定数を評価することが出来る. 擬一次反応の場合, 速度定数 (k') は SO_4^{2-} 量比の減少率 ($[\text{SO}_4^{2-}]_t/[\text{SO}_4^{2-}]_0$) から求めることが出来, 同時に半減期も求まる.

$$k' = -\ln([\text{SO}_4^{2-}]_t/[\text{SO}_4^{2-}]_0)/t \tag{4}$$

ここで $[\text{SO}_4^{2-}]_0$ と $[\text{SO}_4^{2-}]_t$ はそれぞれ最初と t 時間後の SO_4^{2-} の濃度である. Figure 8 に SO_4^{2-} の半減期に対する温泉数の全温泉数における割合を示す. ここに示された温泉 29ヶ所における SO_4^{2-} の半減期の平均値は 6.5 年となる. これらの 29ヶ所の温泉について, 全カチオン量比と付与温度比の 10 年間に於ける変化率の平均値は共に 0.94 である. これは全カチオン量比 (溶質濃度に対応) と付与温度比 (泉温に対応) が揚湯しても, ほとんど変化していないことを示している.

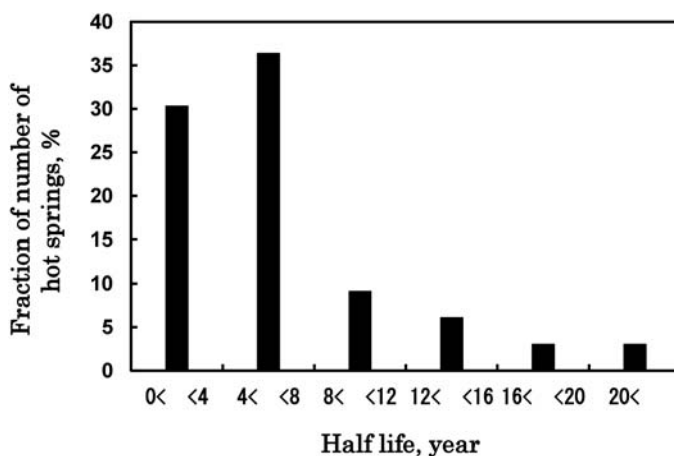


Fig. 8 Histogram showing fractional distribution of half-life for SO_4^{2-} decrease in the five areas (the Kanto Plains, the Osaka Plains, the Ishikari Plains, the Nobi Plains, and the Ise-Shima-Suzuka Districts). The total number of hot springs for half-life of SO_4^{2-} is 29.

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) における温泉中の SO_4^{2-} 減少の半減期に対する温泉数の全温泉数における割合. SO_4^{2-} 減少の半減期に関する全温泉数は 29.

²⁾ 擬一次反応: 一次反応とは, 反応速度が反応物の濃度の一次に比例するものをいう. しかし, 二次反応でも反応物の濃度が反応中にほとんど変化しない場合は, これを近似的に一定とみなすことが出来る. この場合は, その反応速度は近似的に反応物の濃度の一次に比例するとして扱うことが出来る. このようにして扱う場合を擬一次反応という.

次に、この半減期 (6.5 年) の意味を検討する。まず、 SO_4^{2-} は大深度温泉水が地下に停滞している時に還元された場合を考える。平野部にある大深度非火山性温泉は化石水であると云われているが、その年代については確定されていない。後述するように、地下水が地下 1,000 m 以下にまで拡散することはほとんどない。また、大阪平野の大深度温泉の年代は HCO_3^- イオンの ^{14}C 年代測定からは 30,000 年前と推定されている (道前ら, 2005)。今回の温泉の半分弱は NaCl 泉 (化石海水) であり、これが過去の海進によるものであるとすれば、後で述べるように直近のものでも 6,000 年前 (縄文海進) である。平野部における大深度温泉が地下に停滞していた時間を仮に最小の 1,000 年とした場合を考える。現在の温泉中の SO_4^{2-} の濃度の平均値は 9.0 mg/kg である。1,000 年前の SO_4^{2-} の初期濃度を半減期 (6.5 年) から見積もると、下記ようになる。

$$9.0(\text{mg/kg}) \times 2^{1000/6.5} = 1.9 \times 10^{11} \text{ kg/kg} \quad (5)$$

この結果は、1,000 年前には濃硫酸が存在していたことになり、全く現実的ではない。後述するように、停滞時間を 6,000 年とすれば、さらに高濃度の濃硫酸になる。 SO_4^{2-} の 6.5 年という短い半減期は、大深度温泉が地下に停滞していた時に起きた還元反応ではないと思われる。 SO_4^{2-} の速い還元反応は温泉水を汲み上げる際に地下の温泉水に拡散を引き起こし、その結果 SO_4^{2-} の還元反応が促進されたものと考えられる。言い換えると、この反応は拡散律速反応の可能性がある。

SO_4^{2-} の拡散律速反応について、さらに検討する。この議論では、下記の点を仮定している。

a) 大深度温泉水の存在状態 (貯留層の形状、大きさ、その中での SO_4^{2-} 濃度の分布等) については未だ解明されていないが、大深度温泉水の停滞時間は長いので、揚湯されていない大深度温泉水中における SO_4^{2-} の濃度は均一であると仮定する。

b) 大深度温泉中の拡散について、液体クロマトグラフィーや化学工学で一般的であるような 2 種類の拡散を考える。第 1 は分子の熱運動による自己拡散であり、第 2 は水の流動に伴う拡散である。

c) 揚湯されていない大深度温泉の温度、水質および圧力はほぼ一定に保たれていると仮定する。また、揚湯による貯留層内の変化として、井戸へ向かう温泉水の流動と圧力変化を仮定する。一般に拡散律速反応では、速度定数 (k) は下記のように表される (Atkins, 1985)。

$$k = 4 \pi r D \quad (6)$$

r は SO_4^{2-} が還元反応をする際の反応分子間の反応半径³⁾ であり、反応種によって大きな違いはない。D は拡散係数であり、この反応速度は拡散 (拡散係数) によって支配されている。

温泉が大深度地下に停滞している状態での SO_4^{2-} の還元反応の速度定数、すなわち半減期を求める。今回 SO_4^{2-} の半減期を求めた温泉の内、典型的な食塩泉 (NaCl 泉) は 11ヶ所である。平野部における深度 1,000 m 以上の大深度温泉では、海岸付近にある場合でも現海水が地下に拡散したものではない (宮崎, 2005)。例えば、濃尾平野の海岸にある長島温泉では、現海水による Cl^- の浸透は地下 90 m までであり、深度 1,400~1,600 m の長島温泉中の Cl^- 濃度は非常に少ない。一方、これより 20 km 内陸部の海津町では、地下 20~230 m の地下水中には、現海水による Cl^- はほとんど存在しないが、深度 1,400~1,600 m の海津温泉は 5,600 mg/l の高濃度の Cl^- が存在する食塩泉である。このことから、鉛直方向に地下水の流動はほとんど起こっていないことがわかる。このような食塩泉は過去の海水 (化石海水) によるものと一般的に考えられている。過去の海水の成分が現海水のものとはあまり変わらないと仮定して、化石海水の初期状態での SO_4^{2-} 濃度を求める。Table 8 に現海水中の Cl^- と SO_4^{2-} の濃度を示す (Demayo, 1985)。NaCl 泉 (化石海水) 中の Cl^- と SO_4^{2-} の濃度の

³⁾ 反応半径：化学反応をミクロな視点で見ると、反応分子同士が衝突することによって反応が起こる。反応分子は或る大きさを持っているので、反応分子同士がその大きさ、言い換えると分子の半径以内に近づいた時に衝突が起こる。この反応分子の半径の和を反応半径という。

Table 8 Concentration of Cl^- and SO_4^{2-} in sea water.表 8 海水中の Cl^- と SO_4^{2-} の濃度.

	Cl^- , mg/L	SO_4^{2-} , mg/L
Present sea water	19,000 ^a	2,650 ^a
Fossil sea water (NaCl hot spring)	7,290 ^b	23.4 ^b
Modified fossil sea water	19,000	61.0 ^c

a : Concentration was quoted from ref. (Demago, 1985).

b : Mean value of eleven hot springs.

c : Dilution effect of the fossil sea water was estimated as follows.

$$23.4 \times 19000 / 7290 = 61.0.$$

平均値も示す。NaCl 泉中の Cl^- 濃度が現海水中の Cl^- 濃度よりも小さいのは、希釈効果によるものと考えた。化石海水の希釈効果を考慮して補正した SO_4^{2-} の濃度は $61.0 \text{ mg/L} (= 23.4 \times 19,000 / 7,290)$ となる。化石海水が地下に停滞している間における SO_4^{2-} の減少率は $0.023 (= 61.0 / 2,650)$ となる。

化石海水の地下における停滞時間を検討する。濃尾平野は主に過去 3 回海面下になった (桑原, 1970; 庄子, 1978)。約 1,600 万年前の古瀬戸内海, 約 14 万年前の熱田海進および約 6,000 年前の縄文海進である。日本全体でも縄文海進以降に海進は起きていない。深度 1,000 m 以上の温泉貯留層は地質時代で見ると新第三紀中新世 (約 2,300 万年~約 500 万年前) から鮮新世 (約 500 万年~260 万年前) の地層と考えられる。もし、これらの時代の海水とすれば、最短でも約 260 万年になる。従って、化石海水の年代は 6,000 年以上と考えられる。ここでは NaCl 泉 (化石海水) の停滞時間を最短の 6,000 年として、 SO_4^{2-} の半減期を求める。(3)式と(4)式から半減期は 1,100 年 ($= -6,000 \ln 2 / \ln 0.023$) となる。この値は停滞時間として最短時間を仮定して求めたものなので、実際の半減期はこれよりも長いこともあり得る。もし、停滞時間を仮に 260 万年とすると、 SO_4^{2-} の半減期は 50 万年となる。なお、11ヶ所の NaCl 泉の揚湯状態における SO_4^{2-} の半減期は、温泉の経年変化から平均値として 5.2 年となった。これは、NaCl 泉と NaHCO_3 泉を含めた全体の温泉の経年変化から求めた SO_4^{2-} の半減期 (6.5 年) とほぼ同じである。これらの結果を Table 9 にまとめて示す。NaCl 泉が地下に停滞している時は、 SO_4^{2-} イオン (同じく温泉水) の拡散係数は非常に小さく、 SO_4^{2-} の半減期は 1,100 年以上と大きい。一方、この温泉を揚湯すると拡散が促進されて拡散係数は大きくなり、 SO_4^{2-} の半減期は 5.2 年と著しく短くなる。これは SO_4^{2-} の減少反応が拡散律速反応である可能性を示している。以上をまとめると、平野部における大深度非火山性温泉の経年変化として、温泉の揚湯によって拡散が促進され、拡散律速反応による溶質の変化がある。この効果は温泉の経年変化としては、初めての指摘である。

おわりに、以上の議論では触れなかった点を補足する。

大深度温泉の経年変化において SO_4^{2-} が減少する温泉の割合は全体の 88% を占め、大多数のものが減少傾向である。しかし、 SO_4^{2-} が増加するものも少数ではあるが、12% ある (Table 6 参照)。 SO_4^{2-} の減少する機構は大深度地下における還元反応で説明した。増加する場合の機構については、現段階では不明である。一部の大深度地下では還元性が弱く、 SO_4^{2-} の増加反応が優勢になるのではないかと思われるが、今後の検討が望まれる。

今回は SO_4^{2-} の減少反応が拡散律速として議論した。 HCO_3^- と CO_3^{2-} の経年変化では、全温泉の 28% において増加傾向が見られた。これも揚湯によって促進された拡散律速の増加反応と思われるので、今後の興味ある検討課題であろう。

Table 9 Diffusion constant and half-life of SO_4^{2-} in hot springs.表 9 温泉中の SO_4^{2-} の拡散係数と半減期.

	Diffusion constant	Half-life, year
Stable NaCl hot spring ^a	Very small	≥1,100
Discharged NaCl hot spring	Large	5.2
Discharged hot spring ^b	Large	6.5

a : NaCl hot spring without discharge.

b : NaCl hot spring and NaHCO_3 hot spring.

謝 辞

温泉のデータをご提供して頂いた各機関に厚くお礼申し上げます。名古屋工業大学の津田孝雄名誉教授および大阪市立大学の益田晴恵教授には大変有益なご助言を賜り、深く感謝いたします。

引用文献

- Atkins, P.W. (千原秀昭, 中村亘男 訳) (1985): アトキンス物理化学 (下) 第2版. p. 1104, 東京化学同人, 東京.
- Demayo, A. (1985): Elements in sea water. CRC Handbook of Chemistry and Physics, F-148, CRC Press, Florida.
- 道前香緒里, 丸岡幹男, 石賀裕明 (2005): 大阪平野の温泉の特性. 第58回日本温泉科学会大会講演要旨集, 38.
- 環境庁自然保護局 (2002): 鉱泉分析法指針 (改訂). (2002年3月) pp. 1-86.
- Kanroji, Y. (1979): Salt-water encroachment in Shirahama Hot Spring. II. Changes in issuing states and chemical components and mechanism of sea water intrusion. Eisei Kagaku (衛生化学), **25**, 107-119.
- 熊井久雄, 益田晴恵, 樽野博幸 (2008): 大阪府温泉資源保護に係る検討委員会報告書. pp. 1-26, 大阪府健康福祉部, 大阪.
- 桑原 徹 (1970): 濃尾平野の形成過程と名古屋周辺の地盤. 土と基礎, **18**, 46-54.
- 野田徹郎 (2009): 茨城県内温泉研究の方向性. 「茨城県の温泉」特集号の序に代えて. 温泉科学, **58**, 256-260.
- 松波武雄, 鈴木隆弘 (2011): 北海道における温泉資源の枯渇危惧に関する地域評価. 温泉工学会誌, **32**, 1-9.
- 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.
- 庄子士郎 (1978): 愛知県地学のガイド. pp. 1-13, コロナ社, 東京.
- 杉崎隆一 (1963): 地下水の起源と由来. その化学的考察. 用水と廃水, **5**, 877-889.
- 湯原浩三, 瀬野錦蔵 (1991): 温泉学第9版. 164, 地人書館, 東京.

(本研究の一部は, 2010年9月14日第63回日本温泉科学会大会および2011年3月27日日本化学会第91春季年会で発表)