

北海道に湧出する温泉の遊離二酸化炭素濃度

Free Carbon Dioxide Concentrations in Springs in Hokkaido

高野 敬志 青柳 直樹 内野 栄治

Keishi TAKANO, Naoki AOYANAGI and Eiji UCHINO

Key words : free carbon dioxide (遊離二酸化炭素) ; carbon dioxide spring (二酸化炭素泉) ; pH (pH) ; temperature (泉温)

緒 言

温泉分析ではガス状成分として遊離二酸化炭素が項目に設定されており、その濃度が 250 mg/kg 以上で鉱泉に該当し、1000 mg/kg 以上で療養泉に該当して泉質名が二酸化炭素泉とすることが定められている。二酸化炭素泉の浴用による泉質別適応症として、きりきず、末梢循環障害、冷え性、自律神経不安定症、飲用では胃腸機能低下が定められている^{1,2)}。

火山性温泉の遊離二酸化炭素は、マグマに含まれる火山ガスが吹き込まれることにより供給されており、その起源はマントルを構成する炭素や海底のマントルの沈み込みによって取り込まれた海底堆積物起源の有機物などと考えられている^{3,4)}。地下水では、地下岩盤中の炭酸化合物が地下水に浸漬する間に溶解して二酸化炭素が生成していると考えられている⁵⁾。また、浅層地下水では土壤微生物などの呼吸による二酸化炭素の負荷が大きいことが示唆されている⁶⁾。地下深くに浸み込んで温められた地下水(熱水)と、比較的浅い地下に浸み込んだ地下水(天水)が混合して温泉が湧出しているため、マグマ由来の遊離二酸化炭素と同様に地下水に含まれる遊離二酸化炭素の影響が大きいことが考えられる。

ガス状の二酸化炭素が水に取り込まれた場合、弱酸である炭酸となり、解離して炭酸水素イオンや炭酸イオンに変化し、その際に pH もアルカリ側に移行する⁷⁾。また、温度も水中の二酸化炭素の溶解度に影響し、温度が高くなるほど水中の遊離二酸化炭素濃度は低くなる⁸⁾。温泉が地表に湧出した直後は遊離二酸化炭素の一部が圧力の影響により揮散されるが、地表面における 1 気圧 (1013 hPa) の条件下では、温泉を含む地下水の遊離二酸化炭素の分圧はアルカリ度、pH 及び温度依存である Henry 定数を用いて計算で求めることができると報告されている⁹⁾。著者らは、

ニセコ地方に湧出する温泉群の調査結果から、遊離二酸化炭素濃度 / 泉温と遊離二酸化炭素濃度 / pH の間に比較的高い相関係数を持つ正の相関が認められ、その回帰直線が温泉群の遊離二酸化炭素濃度に関する特徴を表す可能性があることを報告した¹⁰⁾。本報告では、2011-2020 年の温泉分析結果を基に、同様の解析を行うことで北海道全体の温泉と二酸化炭素泉について遊離二酸化炭素濃度と pH 及び泉温の関係について明らかにすることを目的とした。

方 法

2011-2020 年の温泉分析は、北海道内の 10 登録分析機関で行われた。温泉分析は鉱泉分析法指針¹⁾に準じて行われた。指針では、泉温、pH 及び遊離二酸化炭素の分析は、温泉湧出地または温泉利用場所において、試料採取時に行うこととされている。遊離二酸化炭素の分析方法は、中和滴定(逆滴定)による定量である。温泉水中の遊離二酸化炭素を過剰の 0.25N 水酸化ナトリウム溶液に溶解させ、残った水酸化ナトリウムを 0.25N 塩酸でフェノールフタレイン変色域 (pH8.3) まで滴定し、その滴定量から遊離二酸化炭素濃度を算出した¹¹⁾。pH4 以下の温泉については、試料を加熱沸騰させて二酸化炭素を完全に除去した後、滴定による分析を行って二酸化炭素のブランク値を求め、試料採取時に求めた二酸化炭素濃度からブランク値を差し引いて正式な濃度を求めた。

結果及び考察

2011-2020 年の温泉分析総数は 1069 件である。その遊離二酸化炭素濃度のヒストグラムを Fig. 1 に示した。100 mg/kg 未満は 803 件で、その中の 216 件は検出しなかった。1000 mg/kg 以上の二酸化炭素泉に該当する温泉は 6 件であることから、北海道における二酸化炭素泉は全体の 0.6% と見積もられた。これは、硫黄泉の 8.1%¹²⁾ や

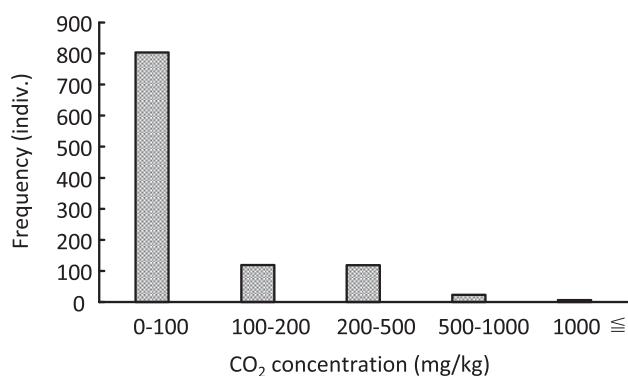


Fig. 1 北海道の全温泉における遊離二酸化炭素濃度に対する温泉数のヒストグラム

含よう素泉の3.0%（低張性温泉に含よう素泉が存在しないと仮定する）¹³⁾ に比較して低い割合であり、北海道において二酸化炭素泉は稀少な泉質であることが明らかとなった。

Fig. 2aに遊離二酸化炭素が検出された温泉853件の遊離二酸化炭素/泉温と遊離二酸化炭素/pHの散布図を示す。回帰直線は原点を通る最小二乗法で求め、データ数が多いため通常の95%ではなく99%の予測値¹⁴⁾の範囲を求めた。回帰直線の傾きの値は2.2と算出され、相関係数は0.68であった。99%予測値の範囲から外れたのは12件であった。二酸化炭素泉に該当する6点（A-F）は、A及びEの2点が99%予測値の範囲内にあり、C、D及びFはわずかに外れていた。これら5点に対し、Bは予測値の範囲をかなり外れていた。Fig. 2bに予測値を外れたデータを除いて作成した散布図を示した。回帰直線の傾きは2.8、相関係数は0.81に修正された。

二酸化炭素泉と報告された6件（A-F）の基礎データをTable 1に示した。北海道中央部に4件、東部に1件、西部に1件で、最高濃度は枝幸町（旧歌登町）に湧出する温泉であった。99%予測値の範囲にA及びEが含まれており、この2件は北海道の遊離二酸化炭素濃度の標準的な泉温及びpHの条件に該当すると判断された。C及びFは予測値の上限からわずかに外れており、このことは遊離二酸化炭素濃度に対して標準よりも若干泉温が高い、またはpHが低いと考えられる。Dは予測区間の下限からわずかに外れており、遊離二酸化炭素濃度に対して標準よりも若干泉温が低い、またはpHが高いと考えられる。Bは99%予測値の範囲を著しく逸脱しており、遊離二酸化炭素に対する泉温及びpHの条件が特異と判断される。BにおけるpHの

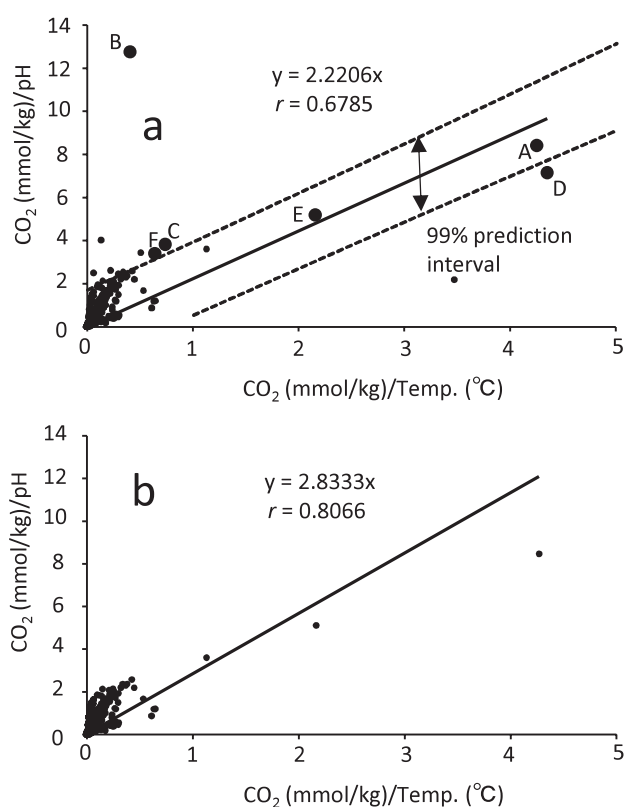


Fig. 2 北海道の全温泉における遊離二酸化炭素/泉温と遊離二酸化炭素/pHの散布図(a)及び99%予測値の範囲を外れた例を除外した散布図(b)

A-F：二酸化炭素泉、実線：回帰直線、点線：99%予測値の限界

酸性条件では遊離二酸化炭素は温泉水中から揮散し、またBの高温条件では、遊離二酸化炭素の水に対する溶解度は1000 mg/kg以下で飽和するため、Bが二酸化炭素泉となる可能性は低いと考えられる。従って、特別な環境条件が影響したか、分析操作に問題があった可能性があるかと判断され、再調査が必要である。このように、測定上の問題を含む遊離二酸化炭素濃度の異常値に対して、Fig. 2のような散布図を作成することで簡易に検出が可能になると考えられる。

著者らはニセコ地域、北海道の全温泉及び九州の別府地域の遊離二酸化炭素/泉温と遊離二酸化炭素/pHの散布図から求めた回帰直線の傾きを求め、それぞれ6.0、3.4（遊離二酸化炭素が検出しない温泉のデータも含めたため、本報告の値と異なる）及び7.8の値であることを報告し

Table 1 北海道の二酸化炭素泉の基礎データ

	試料採取日	湧出地	湧出形態	CO ₂ (mg/kg)	泉温 (°C)	pH	主要成分	ガス成分を除く成分濃度 (g/L)
A	2011. 5.31	枝幸町	自然湧出	2198	11.7	5.9	Na-HCO ₃	1.521
B	2013. 8.21	弟子屈町	動力揚湯	1010	54.5	1.8	Na-Cl	5.819
C	2013.11. 6	利尻町	自噴	1105	33.4	6.7	Na-Cl	12.15
D	2018.10.24	愛別町	自然湧出	1819	9.5	5.8	Ca-HCO ₃	0.709
E	2018.11.12	下川町	自噴	1392	14.6	6.2	Na-HCO ₃	2.035
F	2019.11.13	上ノ国町	動力揚湯	1001	34.5	6.8	Na-Cl	0.845

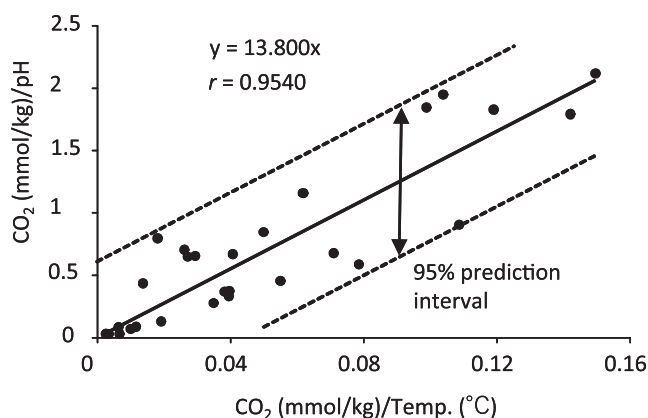


Fig. 3 登別温泉における遊離二酸化炭素 / 泉温と遊離二酸化炭素 / pH の散布図

実線：回帰直線，点線：95%予測値の限界

た⁹⁾。この結果から、回帰直線の傾きの値は、ニセコ地域や別府温泉のような火山性温泉群で高いことが示唆された。さらに北海道全体では非火山性の温泉が多く含まれることから、非火山性の温泉群では回帰直線の傾きの値は低いと推測した。本報告では、登別温泉の温泉群、定山溪温泉の温泉群及び空知地方の温泉群の遊離二酸化炭素 / 泉温と遊離二酸化炭素 / pH の散布図を作成した (Figs. 3-5)。火山性温泉とは、第四紀 (約 260 万年前) から活動している火

山の熱が供給されていると定義され¹⁵⁾、登別温泉はそれに該当する温泉が集まる温泉地である¹⁶⁾。定山溪温泉は、新第三紀中新世 (約 2300 万年前) の火山岩で構成される地層から湧出しており¹⁷⁾、火山性温泉の類に含まれないが、比較的古い火山の影響を受けていると考えられる。定山溪周辺では、地熱変質作用を受けて発達し、粘土化した地層から二酸化炭素に富むガスや冷鉱泉が湧出しており¹⁸⁾、二酸化炭素の起源は明確になっていないようである。空知地方の大部分は石狩低地帯域に属し、第四紀の火山は存在しないため¹⁹⁾、同地方に湧出する温泉の多くが非火山性温泉である。登別温泉は、全 28 件で 95% 予測値の範囲から外れた例はなく、回帰直線の傾きは 13.8 とかなり高い数値を示した。定山溪温泉は、全 34 件で 95% 予測値の範囲から外れた例は 1 件、95% 予測値の範囲を外れた例を除いた回帰直線の傾きの値は 9.0 であった。これら、2 地域の温泉群の回帰直線の傾きの値は北海道全体のそれに比較して極めて高かった。空知地方の温泉は、全 40 件で 95% 予測値の範囲から外れた例は 1 件、95% 予測値の範囲を外れた例を除いた回帰直線の傾きは 2.3 であり、北海道全体の回帰直線の傾きより低い値となった。これらの結果から、定山溪温泉の例は検討する必要があるが、火山性と非火山性の温泉群では、回帰直線の値に明確な差があることが示唆された。

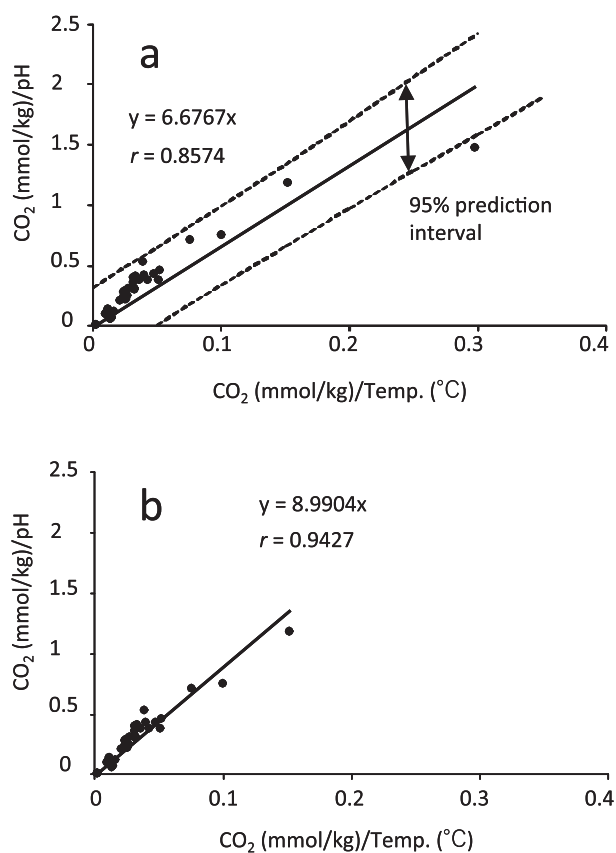


Fig. 4 定山溪温泉における遊離二酸化炭素 / 泉温と遊離二酸化炭素 / pH の散布図 (a) 及び 95% 予測値の範囲を外れた例を除外した散布図 (b)

実線：回帰直線，点線：95%予測値の限界

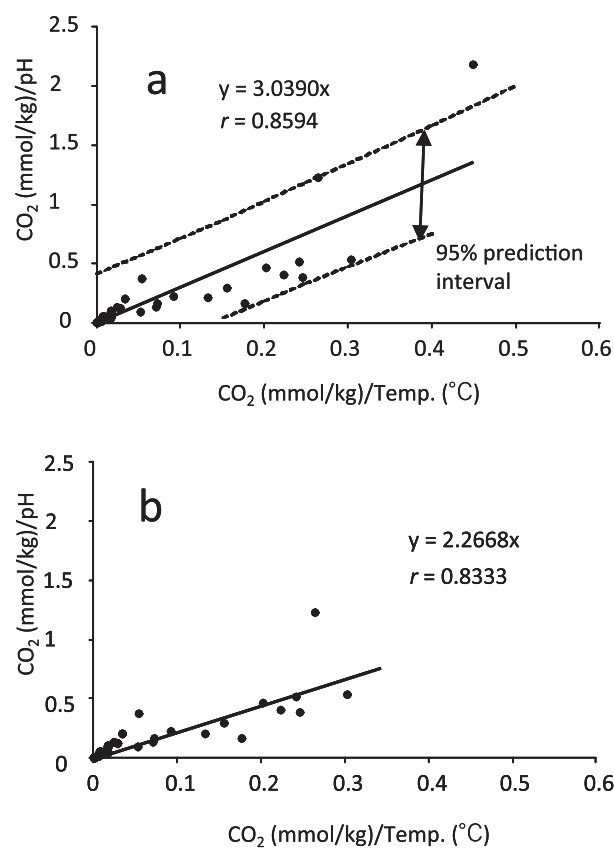


Fig. 5 空知地方の温泉における遊離二酸化炭素 / 泉温と遊離二酸化炭素 / pH の散布図 (a) 及び 95% 予測値の範囲を外れた例を除外した散布図 (b)

実線：回帰直線，点線：95%予測値の限界

本研究では回帰直線を求める際、汎用ソフトウェアのプログラムによる最小二乗法を用いている。この場合、独立変数の誤差がないと仮定し、従属変数の残差平方和が最小となる一次直線を求めている。従って、遊離二酸化炭素濃度/泉温を x から y 、遊離二酸化炭素濃度/pH を y から x に置き換えた場合、回帰直線の傾きが当初の値の逆数から少し変化し、同時に相関係数の値も少し変化する。さらに99%及び95%予測値の範囲幅に少しの変化が生じることから、 x 軸と y 軸の変数の項目について注意する必要がある。

謝 辞

北海道立総合研究機構エネルギー・環境・地質研究所研究主幹鈴木隆広氏には、定山溪温泉の地質及び温泉成分に関する知見及び資料を教示していただきましたことに対し深謝いたします。

文 献

- 1) 環境省自然環境局：鉱泉分析法指針（平成26年改訂）。環境省自然環境局，平成26年7月1日
- 2) 環境省自然環境局長通知環自総発第1407012号「温泉法18条第1項の規定に基づく禁忌症及び入浴又は飲用上の注意の揭示等の基準」及び「鉱泉分析法指針（平成26年改訂）」について，平成26年7月1日
- 3) 佐野有司：ヘリウム・炭素同位体からみたマグマ起源ガスと地殻物質の相互作用。地質学論集，**46**，83-90（1996）
- 4) 山本順司，石橋秀巳：マントルウェッジ炭素の起源を考える。地球化学，**46**，243-255（2012）
- 5) 山本莊毅，榎根 勇監修：最新地下水学 調査と実務のガイドライン。山海堂，東京，1980
- 6) 水谷義彦，山本晃一：富山県砺波平野浅層地下水中の溶存炭酸の起源。地下水学会誌，**35**，77-86（1993）
- 7) A. J. ホーン，C. R. ゴールドマン著，手塚泰彦訳：陸水学。京都大学出版会，京都，1999

- 8) 古川義宏，高岡隆志：二酸化炭素の溶解度－その温度変化と圧力変化の簡便な測定法の開発と熱力学的パラメーターの算出。化学と教育，**50**，458-460（2001）
- 9) Macpherson GL: CO₂ distribution in groundwater and the impact of groundwater extraction on the global C cycle. Chem. Geol., **264**, 328-336（2009）
- 10) Takano K, Aoyanagi N, Ohmori K, Suzuki T, Tamura M: Simple group assessment for relationship between dissolved carbon dioxide concentration and compound factors of temperature and pH on springs in the Niseko area, western Hokkaido, Japan. J. Hot Spring Sci., **72**, 38-47（2022）
- 11) 日本分析化学会北海道支部編：水の分析第5版。化学同人，京都（2005）
- 12) 高野敬志，青柳直樹，市橋大山，内野栄治，中山憲司：平成20-29年度温泉成分分析による北海道の硫黄泉の概要。道衛研所報，**68**，7-10（2018）
- 13) 高野敬志，青柳直樹，内野栄治：北海道の含よう素泉の分布と陰イオン成分の特徴：含よう素泉ではない強塩泉との比較。陸水学雑誌，**82**，129-137（2021）
- 14) Ross SM: Introduction to probability and statistics for engineers and scientists (fifth edition). Elsevier, Amsterdam, 2014
- 15) 玉生志郎：非火山性の温泉。地質ニュース，**634**，63-64（2007）
- 16) 村松容一：日本の温泉成分の特徴と起源。化学と教育，**59**，398-401（2011）
- 17) 岡部賢二：噴出岩の底面測定に基づく定山溪グリーンタフ地域の火山岩類に関する考察。地質調査書月報，**24**，555-562（1973）
- 18) 北海道立地下資源調査所：北海道の地熱・温泉（B）西南北海道北部。北海道立地下資源調査所，札幌，1977
- 19) 茂野 博：石狩低地帯とその周辺域の「大深度(掘削)温泉」の化学組成と地下地質の3次元分析－公開電子地球科学情報の簡易統合処理による表示・解析の試み－。地質ニュース，**678**，21-35（2011）