

強酸性熱水系の化学的温度探査法の開発

Development of a geochemical thermometer for strongly acid hydrothermal system

代表研究者 京都大学理学部附属地球物理学研究施設助手 大沢信二
Instructor, Beppu Geophysical Research Laboratory, Kyoto Univ.
Shinji OHSAWA

A new method to estimate strongly acid hydrothermal water on the basis of temperature dependence of chemical equilibrium between anhydrite and thermal water was developed. The temperature of the strongly acid hydrothermal system is calculated using chemical composition of hot spring water derived from the underground hydrothermal water. pH at room temperature and concentrations of main chemical components including Al and Fe of the hot spring water are all that is needed to calculate the underground temperature. The temperature is computed quickly within an accuracy of $\pm 10^{\circ}\text{C}$ with a personal computer after data entry.

研究目的

近年、日本各地で続々と発見されている熱水性金鉱床は、地熱・温泉活動にともなう熱水-岩石反応により形成された鉱床である。最近、これら的一部が、火山活動に直接関係した強酸性の熱水系から生成したものである可能性が示唆された。我が国が世界屈指の火山国であることから、非資源国の汚名返上が期待されている。しかし、我々は、この種の金鉱床の探査を行えるほどの火山性の強酸性熱水系に関する知識を充分に持ち合わせていない。そこで、現在活動中の火山に形成されている強酸性の熱水系を詳しく研究することが急務となる。

熱水系を理解するための最も重要な情報は、温度である。これを知る確実な方法は、研究用の井戸を掘削することであるが、強酸性の熱水系への掘削は、技術的・資金的な障壁が極めて高い。また、掘削の火山活動への影響は予測困難であり、リスクが大きい。このような方法を用いた研究が、数

年前からニュージーランド、アメリカ、日本の共同研究でニュージーランドのホワイト島火山で行われようとしているが、問題山積であり、未だに実行されていない。

本研究の目的は、上述のような方法によらない、簡便で、実際的な地下温度の探査法を開発することにある。具体的には、地下の熱水の地表への湧出口である温泉に着目し、その強酸性温泉水を用いて、化学的に地下温度を推定する手法の開発を行う。
研究経過

ある鉱物が、ある温度の熱水中で飽和していれば、その溶解平衡に関係する化学種の熱水中における濃度と組成は一義的に決まる（通常の熱水条件下では、溶解平衡の圧力依存性は無視できる）。この関係を逆に利用すれば、地下の熱水に由来する温泉水中の化学種の濃度や組成から地下に存在する熱水の温度（正確には、対象とした鉱物に対する熱水の飽和温度）を求めることができる。このような原理で地下の熱水温度を決める方

法を、地化学温度計と呼び、強酸性以外の熱水系のみに適用できるものは、多数報告されている。強酸性の熱水と平衡状態で共存しうる鉱物が存在すれば、同様の原理に基づく強酸性熱水用の地化学温度計を求めることができるはずである。そこで、以下の手順で研究を行った。

- (1) 強酸性 ($\text{pH} < 3$) 热水と溶解平衡にある鉱物の検討
- (2) 热水(地下) 温度算出のためのコンピュータ・プログラムの作成
- (3) 地化学温度計の検定

研究成果

(1) 強酸性热水と溶解平衡にある鉱物

地化学温度計に組み込まれる鉱物は、以下の3つの性質をもつことが必要である。
(a) 強酸性の热水と普遍的に共存する鉱物であること、(b) 既存の岩石が地表を流れる水や噴気によって変質を受けて生成する鉱物ではないこと、(c) 現在の地下の热水温度を反映するように、鉱物の溶解平衡の平衡移動速度が充分に速いことである。しかし、以上の条件のすべてを確実に満足すると断定できる鉱物を見い出すことは、思う以上に困難な作業であることが分かった。そこで、選択の過程に論理的な矛盾がなければ、選ばれた鉱物が3条件を満足するととりあえず考えて温度計算用のコンピュータ・プログラムを作成し、最後に可能な限りの検定を加えるという方法をとった。検定により、構築された地化学温度計が充分に満足できるものであるという結果が得られれば、この研究手順そのものが、採択の妥当性を示す有力な根拠となる。

热水変質に関する既存資料、火山性の強酸性変質地帯(湯布院町塚原鉱山)の鉱物学的調査、強酸性火口湖(湖水の $\text{pH} 0 \sim 2$)の湖底沈殿物や湖底噴火の噴出物の鉱物分析データから、現時点での地化学温度計に相

応しいと判断できる鉱物は、硬石膏(CaSO_4)であることが分かった。その溶解平衡の化学式は、 $\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ で表される。硬石膏の溶解度は高温ほど小さいので(温度上昇により上記の平衡は、左辺に移動する)、高温の热水が地表に湧出するまでの冷却過程で、热水から Ca^{2+} と SO_4^{2-} が沈殿することはない。この性質は、地化学温度計に適している。

(2) 温度計算プログラムの作成

硬石膏の溶解平衡反応に基づいて、地下における热水の温度を計算するための具体的な作業は次のように行う。

- (0) 温泉水の化学分析を行う($\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cl}, \text{SO}_4, \text{SiO}_2$ および pH)。これらはいずれも主要成分であり、分析にあたって熟練を要しない。これは、地化学温度計の精度を左右する重要な事柄である。
- (I) $25 \sim 300^\circ\text{C}$ の間(50, 100, 150, 200, 250, 300°C)における热水中の Ca^{2+} と SO_4^{2-} の活量($a_{\text{Ca}^{2+}}, a_{\text{SO}_4^{2-}}$)を温泉水の分析データに基づいて計算する。
- (II) (I) の各温度における硬石膏の飽和指数(SI)を先に求めた Ca^{2+} と SO_4^{2-} の活量と硬石膏の溶解度積(K_{sp})から算出する($\text{SI} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} / K_{\text{sp}}$)。

- (III) 先に算出した各温度における飽和指数から、それが0となる温度(硬石膏の飽和温度)を、連立一次方程式の数値解法であるガウス・ジョルダンの消去法とニュートン・ラブソンの近似解法を用いて求める。

以上の計算(I~III)、特に高温条件下における活量の算出は、手計算では極めて煩雑であるため、一連の計算にはパソコン・

コンピュータを使用した。多くの利用者を想定し、対話形式で計算が進められるようにプログラムは作成した（MS-DOS版N88BASIC）。利用者は、コンピュータを立ち上げ、メニューに従って操作するだけで、地下における熱水温度を数分で自動的に得ることができる（利用者の便宜を考慮し、簡単なマニュアルも作成した）。なお、本プログラムでは、硬石膏以外の明パン石 ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$)、石英 (SiO_2)、 α -クリストバル石 (SiO_2)、非晶質石英 (SiO_2) の飽和温度に基づいた温度も同時に表示されるようになっている。また、本プログラムでは、化学分析値のチャージ・バランス（陽イオンと陰イオンの電価のバランス）も出力されるため、分析の当否が判断できる。

本研究で構築した温度計算法（地化学温度計）を、日本各地の強酸性温泉水に応用した。その結果を表1に示す。

表1 強酸性温泉水への地化学温度計の応用

試料	計算温度 (°C)	湧出温度 (°C)	チャージ バランス(%)	pH	文献
伽藍1	171	55.4	-3.4	1.9	a
伽藍2	173	58.4	-0.9	2.1	a
伽藍3	108	62.5	-4.9	1.7	a
塚原	175	67.1	-4.9	1.6	b
明礬	150	43.6	-4.1	1.9	b
九重	232	89.0	+2.7	1.5	c
星生1	144	58.2	+0.9	1.9	c
星生2	144	50.2	+1.6	2.0	c
薩摩硫黄島2	145	45.6	+5.7	1.9	d
薩摩硫黄島4	136	60.0	+5.7	1.5	d
立山1	290	91.3	+5.0	0.7	e
立山2	292	85.7	+8.6	0.7	e
立山4	248	59.0	+8.3	1.2	e
草津	245	60.0	+3.0	1.9	a
万座	249	80.0	+4.0	1.4	a
玉川	280	100	+3.0	1.3	f

文献) a 本研究, b NEDO(1990), c 江原ほか(1981),

d Nogami et al.(1993), e 野口・西井戸(1969), f 梅津(1993)

(3) 温度計の検定

(検定1) 湯布院町の塚原鉱山には、水の沸点にほぼ対応する温度（約97°C）の蒸気を放出する自然噴気が多数存在する。その一つに雨水が溜り、黒色の泥水を湛えたマッド・ポットが形成されているのが観察できる。その热水は、pH 0.89の硫酸酸性の水である (Na ; 629, K ; 894, Ca ; 338, Mg ; 218, Fe ; 926, Al ; 5460, Cl ; <0.1, SO₄ ; 54300, SiO₂ ; 194 以上mg/l)。この泥水をろ過し、泥の鉱物分析と地化学温度計による温度算出を行った。泥の中には硬石膏の存在が確認され、地化学温度は99°Cであるという結果が得られた。マッド・ポット周辺の土壤には硬石膏が見い出されないことから、泥水中の硬石膏は热水から明らかに沈殿したものと判断できる。また、算出温度と実際の温度の隔たりは、わずか2°Cである。これらの観測結果は、構築された地化学温度計の実用性を保証している。以上の検討から、算出温度の精度は、少なくとも±10°C程度であると考える。

(検定2) 図1は、表1に示した日本各地の強酸性温泉水の湧出温度と計算により得られた地下の热水温度の関係を示したものである。両者の間には正の相関関係が認め

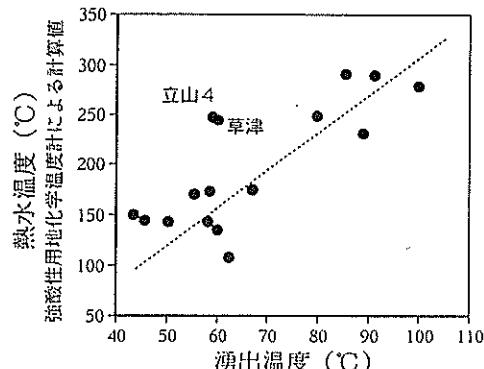


図1 強酸性温泉水の湧出温度とその温泉水の起源となる地下热水の温度との関係

られる。一般に、地下の熱水温度が高いものほど、その熱水から派生した温泉水の湧出温度は高いと考えられ、正の相関関係は計算温度の妥当性を示唆しているものと思われる。なお、立山4と草津のデータは、他のデータに比べ、湧出温度に対して地下の熱水温度が高めに現れているが、これは地下の熱水が地表び湧出する以前に、成分濃度の低い地下水の混入を受けたとする上で説明できる（この関係は、地下の熱水の上昇経路における地下水の混入を検知する目的に利用できる）。

これ以外の検証方法として、現在オートクレーブを用いた高温実験を行っている。定性的な予備実験から、硬石膏は、強酸性熱水から沈殿しうることが確かめられた（図2）。即ち、実際の温泉水を、計算により求められた地下温度以上に加熱してやれば、目的の鉱物が沈殿するはずであり、その実験結果の一例を示したのが図2である。また、これら以外にも、硬石膏の生成・溶解速度は迅速であるらしいことや、硬石膏以外にも明パン石が強酸性熱水から沈殿するという結果を得た（図2に示したケイ光X線分析データのKとAlのシグナルは、明パン石 $[KAl_3(SO_4)_2(OH)_6]$ によるものである）。

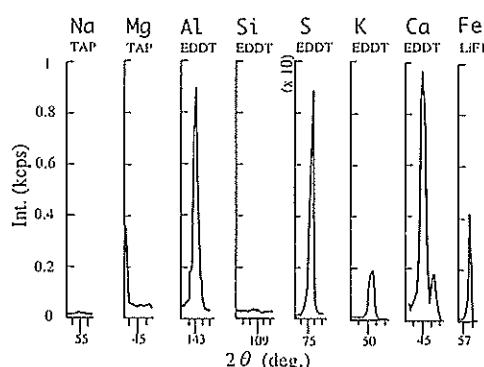


図2 温泉水から沈殿させた物質のケイ光X線分析
塙原温泉(30ml), 加熱温度: 200°C (4時間),
L-アスコルビン酸添加, 回収量: 85mg

今後、綿密な高温実験を計画し、今回開発した地化学温度計に決定的な保証を与えたいたい。

今後の課題と発展

今後は、硬石膏以外の熱水性鉱物、例えば明パン石、を利用した地化学温度計の開発も行いたい。その理由は、[1]複数の温度計を利用することにより、算出温度の信頼度を高めることができること、[2]地下の熱水の流动経路における熱水の沸騰や地下水の混入などを検知するなどといった目的に利用できることにある。

最近では、熱水性金鉱床に関する研究からのみならず、火山活動や火山噴火予知の研究などからも、多くの研究者が活火山に関連した強酸性熱水系に関心をよせはじめている。本研究の成果は、熱水系の温度探査という目的に限らず鉱床学・火山学・温泉学・地球化学など多方面の研究に利用されるものと考える。

発表論文リスト

- 大沢信二・由佐悠紀・大上和敏・川野田実夫 (1995) 強酸性温泉水に適用可能な地化学温度計の開発, 大分県温泉調査研究会報告, 46, 印刷中.