

重炭酸イオンを主成分とする温泉水中の カルシウムとマグネシウムイオン濃度

京都大学理学部 地球物理学研究施設 由佐悠紀

(昭和46年4月20日受理)

Concentrations of Calcium and Magnesium Ions in Bicarbonate-ion Rich Groundwater

Yuki YUSA

Geophysical Research Station, Kyoto University

The following relations among concentrations (equivalent/liter) of Ca^{++} and Mg^{++} are found in some HCO_3^- rich thermal groundwater in Japan; (1) $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} \approx \text{HCO}_3^-$ (2) $\text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++}$ in lower concentration water (3) $\text{Ca}^{++} < \text{Mg}^{++}$ in higher concentration water.

These features are approximately interpreted on the basis of chemical equilibria between the solution and minerals, such as calcite and clay minerals, in the underground strata. Values of solubility product of Mg-clays, which determine Mg^{++} contents in groundwater, are estimated as $10^9 \sim 10^{10}$ (50°C) in thermal water regions of Oita Prefecture.

1. ま え が き

比較的大規模な温泉地では、地下深所に Cl^- の濃く、高温な熱水の存在を仮定し、これが浅層からの低温水で希釈されるとして、温泉水系の現状を説明できる場合が多い。別府温泉においても、温泉水中の Cl^- 量と泉温との間に大ざっぱな意味での一次関係が成立するところから、このようなモードが適用され、山の手にある沸騰泉の泉質がその熱水の特性を表わすものと考えられている。

このような熱水はカチオンとして Na^+ 、アニオンとして Cl^- を多量に含み、両者の間にはほぼ当量関係が成立している。また Ca^{++} や Mg^{++} 、あるいは HCO_3^- などの量は極端に少ない。このような化学組成を示す熱水は、世界各地の温泉地帯で一般的に見出されており、NaCl 型熱水と呼ばれている。

ところが、別府の扇状地一帯に広く分布する温泉水は単にこの NaCl 型熱水が希釈されてつくられたとするには、あまりに異なった化学組成を持っている。とくにその南半部域の温泉水は HCO_3^- と共に Ca^{++} や Mg^{++} のアルカリ土類金属イオンを多量に含み、前者は 1200 mg/l を越えるものさえある。このような HCO_3^- 濃度の高い温泉水では、 Na^+ の当量が Cl^- の当量を上まわり、通常の沸騰泉でみられる当量関係は成立しないから、別府温泉南部域の温泉水は、基本的には NaCl 型の熱水と低温地下水との混合によって形成されているとしても、これとは別の機構で供給される炭酸成分や、その存在下での上記のカチオン類の溶出があるに違いない。¹⁾

別府温泉に限らず、全国各地には重炭酸イオンを多量に含む温泉が数多く存在するが、これ

らに含まれているカチオン類の大部分もまた、同様に地層中から溶出されたものであろう。これは温泉水に限らず、地下水や河川水まで含めた陸水の化学組成の形成に主要な役割を果たしており、その溶出母岩との関係などについてはしばしば検討されてきた。²⁾

このように母岩から各イオンが溶出される時、その反応は母岩中の鉱物と溶液との間に化学平衡が成立する方向に進み、地下水の水質には、その場所の環境に応じた平衡関係で定められるような溶出量の限界が存在すると推測される。この考え方は、従来当然のこととされながらも、陸水の化学組成の多種多様性、温度、圧力など環境の複雑さ、あるいは各鉱物の溶解積の値に関する資料不足などのため、その量的な取り扱いがきわめて困難な状態にあった。

しかし、近年、各種のデータが次第に蓄積され、化学平衡的な観点から温泉水など陸水中の化学組成を検討する道が開かれつつある。³⁾

この小論では、別府温泉などで見られた、 Ca^{++} および Mg^{++} と HCO_3^- 濃度間の特長ある関係から、温泉水中にこれらカチオンの濃度が作り出される機構を大まかな近似として化学平衡の立場から考察する。

2. 別府温泉などにおける関係

前節で述べたように、別府温泉における比較的低温 (50°C 前後) の温泉水中には、 HCO_3^- および Ca^{++} や Mg^{++} のアルカリ土類金属がかなり多量に含まれている。図1は別府南部域における HCO_3^- の当量と Ca^{++} と Mg^{++} の当量和の関係を示すが、両者の間には大まかな直線関係が成立し、これらのカチオンは炭酸成分と関連して地層中から溶出されたと考えられている。

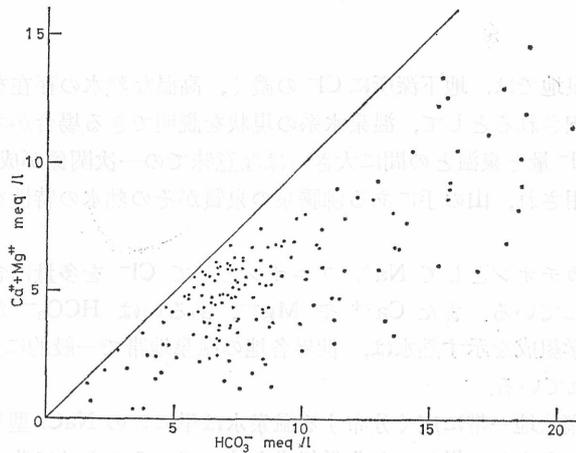


図1 別府温泉南部域における HCO_3^- と $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ の関係

一方、北部地域の温泉は、南部に比べて HCO_3^- の量は少なく、かわって SO_4^{--} が多い。 Ca^{++} や Mg^{++} は南部地域に比べるといくぶん少ないが、いわゆる NaCl 型熱水中の濃度に比べると大きい値を示している。この Ca^{++} や Mg^{++} も地層からの溶出に由来するものと考えられるが、この地域では浅層の酸性熱水に起因する硫酸が溶出作用にあずかっている可能性が大きく、このような SO_4^{--} 濃度の高いものと、 HCO_3^- 濃度の高いものとは、別の取り扱いをする必要がある。

また南部域の一部には、明らかに海水が浸入している地域があり、その化学組成が他の温泉水とあまりにも異なるので、この論文での対象から除外した。

図1において、前に述べた山岳部地下のNaCl型熱水と、ごく浅層の冷地下水の組成は、この図の原点近くに位置する。したがって、この直線性だけからみれば、別に $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ も HCO_3^- も濃い水を考え、図の中間部にあるような水は、これらの混合によってできたとも考えられないことではない。しかし、この直線性は単純なものではなく、吉川¹⁾も指摘しているように、 HCO_3^- が低濃度では $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ の上限値は HCO_3^- の当量にほぼ等しいが、 HCO_3^- がおよそ6 meq/lを越えると、両者の関係は等当量からはずれて $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} < \text{HCO}_3^-$ (当量)となる傾向のあることが明瞭に認められる。前にも述べたが、これらの温泉では Na^+ の当量が Cl^- のそれより大きく、 Na^+ にも地層からの溶出効果のあることがうかがわれ、図1にみられる HCO_3^- 6 meq/lより大きい所での等当量線からのずれは、この Na^+ あるいは K^+ の溶出分に相当すると考えられている。したがって、化学成分よりみた数種の温泉水系の

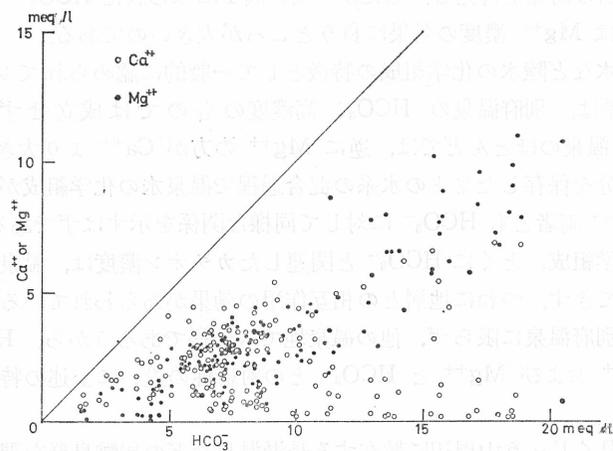


図2 別府温泉南部域における HCO_3^- と Ca^{++} および Mg^{++} の関係(由佐,川村による)

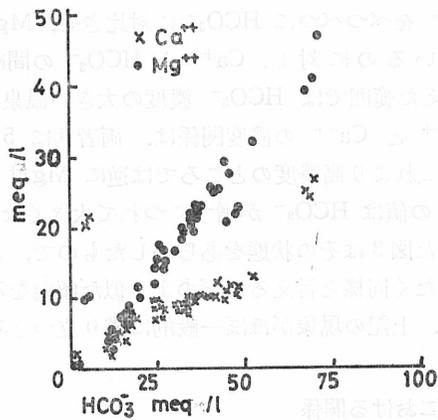


図3 大分県くじゅう山周辺の炭酸泉群における HCO_3^- と Ca^{++} および Mg^{++} の関係(志賀,川野による)

生成やその混合の過程において、地層からの溶出の機構が大きい影響を与えているものとみななければならない。

つぎに、 Ca^{++} と Mg^{++} それぞれの濃度と HCO_3^- との関係をみよう。図2は、図1にプロットしたものを、 Ca^{++} と Mg^{++} に分離して描いたものである。⁵⁾ 図中白丸が Ca^{++} を、黒丸が Mg^{++} を示すが、 HCO_3^- との対応関係に大きな違いのあることが認められる。

まず、 Ca^{++} と HCO_3^- の関係をみると、ばらつき方が非常に大きい。が、 HCO_3^- の比較的低濃度の範囲では、 Ca^{++} は HCO_3^- 濃度の増加に伴って濃度を増し、 Mg^{++} 濃度と同等またはそれより大きい値を示す。一方、 HCO_3^- が高濃度の範囲では、 Ca^{++} 濃度は Mg^{++} 濃度より小さくなり、このばらつきでの Ca^{++} の上限値をつらねると、 HCO_3^- の増加に対して上に凸の曲線で示される傾向をもつようである。

それに対し、 Mg^{++} 濃度は HCO_3^- が増加すると共に大きくなってゆく傾向がはっきりと示され、その増加の割合は、 HCO_3^- 高濃度の範囲で大きく、 Ca^{++} との対応性とは対照的に直線的、もしくは下に凸の曲線と言え。したがって、図1にみられた HCO_3^- と $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ の直線的関係は、実は Mg^{++} 濃度の効果に負うところが大きいのである。

それゆえ、温泉水など陸水の化学組成の特徴として一般的に認められている $\text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++}$ (当量) という関係は、別府温泉の HCO_3^- 高濃度のものでは成立せず、 HCO_3^- 濃度が 10 meq/l を越える温泉のほとんどでは、逆に Mg^{++} の方が Ca^{++} より大きい。

もし、各化学成分を保存したままの水系の混合過程で温泉水の化学組成がつけられるものとするれば、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 両者とも HCO_3^- に対して同様な関係を示すはずである。この点からも、個々の温泉水の化学組成、とくに HCO_3^- と関連したカチオン濃度は、温泉水の生成過程で保存量としては近似できず、つねに地層との相互作用の効果があらわれているものとみななければならない。これは別府温泉に限らず、他の温泉地でも同様であろうから、 HCO_3^- を豊富に含む温泉一般で Ca^{++} および Mg^{++} と HCO_3^- との対応性の違いに上述の特徴があらわれているてよいはずである。

志賀ら⁶⁾ は大分県くじゅう山周辺に散在する長湯温泉などの炭酸泉群を調査し、1例を除く他のすべての温泉地で HCO_3^- と $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ (当量) の間にほぼ等当量関係が成立していることから、これらのアルカリ土類金属は炭酸によって岩石から溶出されたものと考えた。さらに志賀らは Ca^{++} と Mg^{++} をべつべつに HCO_3^- に対比させ、 Mg^{++} と HCO_3^- の間には、ほぼ直線関係が成り立っているのに対し、 Ca^{++} と HCO_3^- の間には直線的対応性はなく、 HCO_3^- が 25 meq/l を越えた範囲では HCO_3^- 濃度の大きい温泉でも Ca^{++} の量はあまり変わらず、したがって、 Mg^{++} と Ca^{++} の濃度関係は、両者共に 5 meq/l 以下では Ca^{++} の方が Mg^{++} より大きく、これより高濃度のところでは逆に Mg^{++} の方が Ca^{++} より大きくなり、当量比 $\text{Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}$ の値は HCO_3^- が増すにつれて大きくなることを示した。

志賀らの報文から転載した図3はその状態をあらわしたもので、これを先に述べた別府温泉の場合と比較すると、まったく同様と言えほどのよく似た傾向を示しており、大分県内における炭酸主成分の温泉では、上記の現象がほぼ一般的に成り立つとみられる。

3. 全国の重炭酸土類泉中における関係

一般に温泉水中のアルカリ土類金属イオン濃度は Ca^{++} の方が Mg^{++} より濃いとされてい

るが、前節で明らかになったように、大分県の炭酸主成分の温泉でみる限り、 HCO_3^- が濃いところで、上記の関係とは逆に $\text{Mg}^{++} > \text{Ca}^{++}$ となっている、そこで、とりあえず手許にある全国の各温泉の分析値⁷⁾の中から、 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{--}$ (当量) で、かつ $\text{HCO}_3^- \approx \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ のものを選び出し、上記の関係を検討した。このような選択基準にあてはまる温泉は意外に数が少なく、 HCO_3^- 濃度の濃い温泉には重曹泉型のものが多い。したがって、ここに取りあげられたものの大部分は、いわゆる冷泉に属し、その地理的分布は、ほぼ全国にわたっているが、 HCO_3^- が 20 meq/l を越えるものは、東北地方や山陰地方に集中しているようである。

これらの温鉱泉について、 Ca^{++} と Mg^{++} の濃度関係をみると、確かに $\text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++}$ の組成を示すものが多く、大分県の多くの温泉にみられたように $\text{Mg}^{++} > \text{Ca}^{++}$ の関係を示すものは少数しかない。そこで、この両カチオンのそれぞれが HCO_3^- に対してどういう関係を持ち、それが前記の大分県の温泉におけるものとどう違うかを比較するため、 Ca^{++} 対 HCO_3^- および Mg^{++} 対 HCO_3^- の関係を図4に示した。

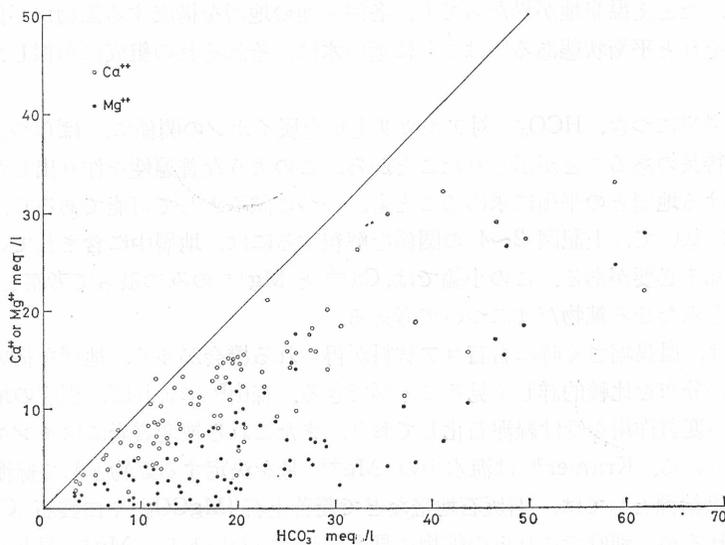


図4 全国の重炭酸土類泉における HCO_3^- と Ca^{++} および Mg^{++} の関係

これを見ると、ばらつきはあるが、 HCO_3^- が濃いものほど両カチオンともに濃くなっている。しかし、これら2つの対応関係はあきらかに異なっていて、まず Ca^{++} 対 HCO_3^- についてみると、 HCO_3^- 濃度が大きいところほど、 Ca^{++} 濃度の増し方はにぶり、その上限値は 30 meq/l 前後の値に落ちつくようにみえる。

したがって、 $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} \approx \text{HCO}_3^-$ という選択基準と、上に述べた Ca^{++} 対 HCO_3^- の関係から、当然予想されるように、 Mg^{++} 対 HCO_3^- の関係は、 Ca^{++} の場合とは逆になり、 HCO_3^- 濃度の小さい範囲での Mg^{++} の増加の割合は小さく、 HCO_3^- 濃度が増すにつれて、増加の割合も大きくなってゆき、 HCO_3^- が $30 \sim 40 \text{ meq/l}$ より濃い範囲では、 HCO_3^- とほとんど直線的な関係を示すようになる。それゆえ、もっと HCO_3^- の濃い水があれば、そこでは Mg^{++} が Ca^{++} を越えると思われるが、そのように濃い例は見当らなかった。

このような HCO_3^- 濃度に対する対応状態を、図2と3に示した大分県の温泉の場合と比較

すると、基本的には同様の型を持つとみなせるが、ただ、 Ca^{++} 濃度の増加がにぶる位置、つまり Mg^{++} の増加の割合が大きくなる位置が異なっている点に大きな違いがある。したがって、大分県の温泉で示された $\text{Mg}^{++} > \text{Ca}^{++}$ という化学組成の特徴は、 Ca^{++} の増加がにぶる位置が他の温泉より低いという特殊性におきかえて考えることができよう。

4. 考察とまとめ

温泉水など地下にある水は、比較的長時間にわたって、岩石や粘土と接触しているから、溶出、沈澱あるいはイオン交換というような現象を繰り返しながら、その流動環境下で、周囲の地層と化学平衡状態に近づくように水質を変えてゆく。もっとも自然環境では実験室におけるように温度分布、圧力分布、鉱物の分布も一様ではないだろうし、また水も常に流動を続けるものであるから、閉鎖系におけるような完全な平衡状態を持つことはできないとしても、これに近い状態を期待することはできるに違いない。

したがって、たとえ温泉地が異なっても、各温泉地の地層を構成する鉱物類が似かよったものであれば、それと平衡状態あるいはこれに近い水は、それぞれの組成に類似した傾向を示すと思われる。

全国各地の温泉につき、 HCO_3^- 対アルカリ土類金属イオンの関係に、ばらつきはあるものの、普遍的な特長のあることが示されたことから、このような普遍性を作り出した原因を、炭酸存在下における地層との平衡に求めることも、一つの試みとして可能であろう。

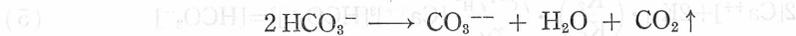
この考え方に基いて、上記図 2~4 の関係を解釈するには、地層中に含まれている鉱物類とその溶解積を知る必要がある。この小論では、 Ca^{++} と Mg^{++} のみに限って考察を進めるので、それぞれの源とみなせる鉱物だけについて考える。

別府温泉では、温泉掘さく時に岩石コア試料が得られる機会が多く、地層を構成している鉱物の種類とその分布を比較的詳しく見ることができる。森山⁹⁾によれば、別府の地層を構成する岩石は著しい変質作用を受け緑泥石化しており、またこれら被変質岩にはモンモリロナイト粘土が含まれている。Kramer⁹⁾は海水中の Mg^{++} 量を決定する鉱物として緑泥石を採用した。 Mg^{++} の供給源としては、石灰石地帯などで菱苦土石 (MgCO_3) や白雲石 ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) などが考えられるが、別府でこれらの鉱物は見出されていないから、 Mg^{++} 源として、上記の緑色岩あるいは粘土鉱物を採用することにしよう。

次に、やはり森山⁹⁾の調査により、別府のとくに南部地域の地層中にはカルサイト (CaCO_3) が一般的に存在していることが明らかとなっている。筆者¹⁰⁾もまた、南部地域山の手地熱地帯で、地下 10 数 m 以深にカルサイトを多量に含む層のあることを見出し、そこに存在する温地下水中の Ca^{++} は、炭酸または硫酸の作用により、このカルサイトから溶出されたものとした。地層中にあるカルサイトが現在も温泉水から沈澱して作られてゆく過程なのか、あるいは、温泉水中へ溶け出して消失してゆく途中なのかについては、どちらとも言えないが、いずれにせよ、温泉水中の Ca^{++} と地層のカルサイトの間には密接な関連のあることはまず間違いない。

鉱物種としては、以上のようにカルサイトと緑泥石または粘土鉱物を採用するが、現実の温泉水が、これらと平衡状態、つまり、飽和の状態にあるかどうかの問題である。別府温泉では、山の手沸騰泉や 60°C 以上のエアリフト泉で湧出管内に炭酸カルシウムの沈澱が付着するも

のが多い。筆者は、¹¹⁾ これら温泉水のカルシウムと炭酸イオンの活量の積を求め、カルサイトの溶解積と比較したが、沈澱物を生成する温泉はいずれもカルサイトに関して過飽和状態にあった。また泉温が 60°C 以下の温泉では、一般に CaCO₃ の沈澱は認められないが、やはりカルサイトに関して過飽和状態にあるものが多い。これらの温泉はいずれも沸騰泉またはエアリフトによる揚湯泉で、地表に至るまでに温泉水を液体と気体の混合流体に変えて採取している点に特長がある。したがって湧出管を上昇する途中では、水から気泡へと CO₂ ガスが移行する。このとき炭酸成分に関しては次の反応が起り、水中に CO₃⁻ が増すためカルサイトに関して過飽和状態になったものと考えられる。



温泉水が流動している地下の状態においてもすでにカルサイトに関して飽和状態にあるかどうかは、地表での化学分析からだけでは決定できず、地下の水を直接採取するか、噴出する気相と液相の体積比などを測定しない限り、正確な状態は推定できない。これにはまた、地下での温度、圧力等を知る必要があるのはもちろんである。

しかし、地層中にカルサイトが比較的少量に存在し、地表に湧出した水がカルサイトに関して過飽和状態にあることから、地下ではカルサイトの飽和状態またはこれに非常に近い状態にあると仮定しても、それほど現実からかけ離れてはいないと思われる。

次に、Mg⁺⁺ の源と考えた緑泥石やモンモリロナイトなど粘土鉱物の溶解積は、そのデータが非常に乏しく常温での値がいくつか知られているに過ぎないので、現実の温泉水が、果して地層中の鉱物と平衡関係にあるか否かを検討するには不十分である。そこで、一応の試みとして、地下で飽和の状態にあると仮定し、与えられた HCO₃⁻ 対アルカリ土類金属イオンの関係を説明できるような溶解積の値を求めてみる。

この立場からの化学組成の推定に必要な化学平衡の式は次のように示される。

カルサイトに関して



粘土鉱物に関して



炭酸成分に関して



(1)

熱力学的定数は次のようにあらわされる。

$$(\text{Ca}^{++})(\text{CO}_3^{--}) = K_C$$

$$(\text{Mg}^{++})/(\text{H}^+)^2 = K_M$$

$$(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{--})/(\text{HCO}_3^-) = K_2$$

(2)

ここに、K_C、K_M、K₂ は温度と圧力で決まる定数値、また (m_i) は各イオンの活量 (mol/l) で、モル濃度を [m_i] と表わすと、次の関係がある。

$$(m_i) = [m_i] r_i \quad (3)$$

ただし、m_i は任意の化学成分、r_i はその活量係数である。

また、溶液の電気的中性より

$$\sum \text{カチオン} = \sum \text{アニオン (当量)}$$

が与えられるが、ここに選んだ温泉水では、第1近似として次の仮定が許されるものとする、

$$2[\text{Ca}^{++}] + [\text{Mg}^{++}] = [\text{HCO}_3^-] \quad (4)$$

(2), (3) および (4) 式より $[\text{Mg}^{++}]$ を消去して、 $[\text{Ca}^{++}]$ と $[\text{HCO}_3^-]$ の関係が次のように与えられる。

$$2[\text{Ca}^{++}] + 2K_M \cdot \left(\frac{K_2}{K_C}\right)^2 \cdot \frac{\gamma_C^2 \cdot \gamma_H^2}{\gamma_M} [\text{Ca}^{++}]^2 [\text{HCO}_3^-]^2 = [\text{HCO}_3^-] \quad (5)$$

ここに、 γ_C, γ_H および γ_M はそれぞれ、 $\text{Ca}^{++}, \text{HCO}_3^-$ および Mg^{++} の活量係数である。

これまで、各イオン濃度は当量で表現してきたので、 $2[\text{Ca}^{++}] = y_0$, $[\text{HCO}_3^-] = x$ とおけば (5) 式より次の解が得られる。

$$\left. \begin{aligned} y_0 &= \frac{-1 + \sqrt{1 + 4ax^3}}{2ax^2} \\ a &= a_0 \cdot \frac{\gamma_C^2 \cdot \gamma_H^2}{\gamma_M} \\ a_0 &= \frac{K_M}{2} \cdot \left(\frac{K_2}{K_C}\right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

また Mg^{++} の当量を y_M と書けば、(4) と (6) 式より

$$y_M = \frac{1 + 2ax^3 - \sqrt{1 + 4ax^3}}{2ax^2} \quad (7)$$

したがって、 a の値が概知ならば、 HCO_3^- の濃度 x の種々の値に対する Ca^{++} の濃度 y_0 と Mg^{++} の濃度 y_M が述べられる。

さて、 a の表示のうち、 a_0 は温度と圧力を与えれば決まる熱力学的定数値であり、 $\gamma_C^2 \cdot \gamma_H^2 / \gamma_M$ は溶液の濃度と温度に依存する部分である。

活量係数 γ_i の値は、希薄溶液に関して、Debye-Hückel-Onsager の理論による表式が次のように導かれている。¹²⁾

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_i &= -\frac{z_i^2 \cdot e^2}{2\epsilon k T} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa a_i} \\ \kappa &= \sqrt{\frac{8\pi N e^2}{\epsilon k T \times 10^3} \times \mu} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

ここに、 z_i は注目するイオンの原子価、 e は単位電荷、 ϵ は誘電率、 k はボルツマンの定数、 T は絶対温度、 a_i はイオン半径、 N はアボガドロ数である。また μ は溶液のイオン強度で、

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (m_i: \text{mol/l})$$

である。

(8) 式は第 II 極限則と呼ばれ、1-1 塩の場合は 0.05 mol/l 以下の濃度で成立し、さらに高原

子価のイオンについての適用範囲はせばめられるとされている。

より高濃度の溶液については、 μ の一次項を加えた、次のような実験式が提出されている。¹²⁾

$$\log \gamma_i = -\frac{A\sqrt{\mu}}{1+B\sqrt{\mu}} + \rho\mu \quad (9)$$

右辺の第1項は(8)式に示されたものであり、第2項の ρ は実験的に決定されるものであるが、ここでは、まず第一近似としての全体的な傾向をみることに主眼を置くので、簡単のために活量係数としては、(8)式から求められる値を使用する。

また温度は、ここに主として取り扱っている別府温泉の場合には40~70°Cの間にあるが、簡単のため地下の温泉水は一様にその中間の値の50°Cを持つと仮定する。このとき、(8)式に水の誘電率 $\epsilon=69.73$ 、 $e=4.802 \times 10^{-10}$ c.g.s., $k=1.38 \times 10^{-16}$ erg/deg. および $N=6.02 \times 10^{23}$ 、またイオン半径 a_i として、 Ca^{++} 、 Mg^{++} および HCO_3^- に対する値、6, 8 および 4×10^{-8} cm を代入すると、¹²⁾ γ_C 、 γ_M 、 γ_H はそれぞれ次のように与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \log \gamma_C &= -2.16\sqrt{\mu}/(1+2.01\sqrt{\mu}) \\ \log \gamma_M &= -2.16\sqrt{\mu}/(1+2.68\sqrt{\mu}) \\ \log \gamma_H &= -0.54\sqrt{\mu}/(1+1.34\sqrt{\mu}) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

簡単のために、温泉水は Ca^{++} 、 Mg^{++} および HCO_3^- を主成分とし、他のイオンは無視できる程度として、イオン強度 μ を次のように近似する。

$$\mu \doteq \frac{1}{2} \{4([\text{Ca}^{++}] + [\text{Mg}^{++}]) + [\text{HCO}_3^-]\} = 1.5[\text{HCO}_3^-] = 1.5x \quad (10)$$

以上を用いて、各 HCO_3^- 濃度に対する Ca^{++} と Mg^{++} 濃度を計算するのであるが、まず(6)式から、 HCO_3^- が低濃度の範囲では、 Ca^{++} 濃度は HCO_3^- と共に増加してゆくけれども、 $x \rightarrow \infty$ で $\gamma_C \rightarrow 0$ であるから、 Ca^{++} 濃度には極大値が存在し、その濃度を過ぎると、 HCO_3^- の増加につれて逆に減少する傾向が認められることに注意される。

ここでは、50°C、1気圧での値として、 $K_2=6.6 \times 10^{-11}$ mol/l¹³⁾、 $K_C=1.9 \times 10^{-9}$ (mol/l)^{2 14)}

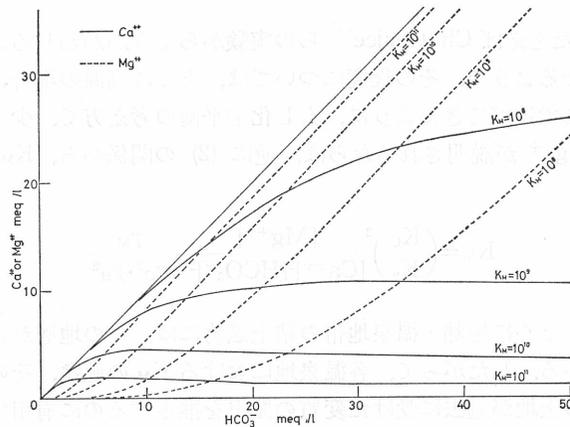


図5 (6) および (7) 式から求められた HCO_3^- と Ca^{++} および Mg^{++} の関係

を用い、 K_M として 10^8 , 10^9 , 10^{10} および 10^{11} の場合の計算結果を図5に揚げた。図中実線は Ca^{++} を、破線は Mg^{++} を示すが、 K_M の値が大きいくほど、同じ HCO_3^- 濃度に対する Ca^{++} 濃度は小さく、したがって、 Mg^{++} 濃度は大きい。また、いずれの場合も HCO_3^- 濃度が低い範囲では、この増加につれて Ca^{++} 濃度も増すが、増加の割合は次第に小さくなり、前述したように極大値があらわれる。その位置は $K_M=10^{11}$, 10^{10} および 10^9 の場合、 HCO_3^- 濃度がそれぞれおよそ 5, 10 および 30 m mol/l の附近にあり、これを越える範囲では逆に減少してゆく、ただし、 $K_M=10^8$ の場合、ここに示した計算範囲内では極大値はあらわれない。

一方、 Mg^{++} 濃度は HCO_3^- の増加とともに増え、その割合は HCO_3^- が大きい範囲ほど大きく、この図の範囲ではほとんど直線的に増え続ける。したがって、各 K_M の値の場合について、両カチオン濃度の大きさに逆転の起る点があり、たとえば $K_M=10^9$ の場合、 HCO_3^- がおよそ 20 m mol/l 以下では $Ca^{++} > Mg^{++}$ であったものが、これを越えると $Mg^{++} > Ca^{++}$ となる。

ここに得られた結果は、おおざっぱな近似ではあるが、図2~4で現実の HCO_3^- とアルカリ土類金属イオン濃度間の対応性に示された特徴によく適合しており、別府温泉の場合 $K_M=10^{10} \sim 10^{11}$ に、またくじゅう山周辺部の炭酸泉群は $K_M=10^9 \sim 10^{10}$ の曲線に、その他の全国各地のものは $K_M=10^8$ の曲線に近い分布をしている。もっとも、実際の温泉水はもっと複雑な化学組成を示し、そのイオン強度も温度も多様であるから、すべての測定値をただ1本の曲線で説明することはできないはずである。しかし、このような特徴の類似性から、カルサイトや粘土鉱物との間に仮定した化学平衡の考え方が、もっと広く実状に適用できる可能性が与えられ、化学組成からの温泉水系の解析に重要な役割を持つものと考えられる。

図には示していないが、Kramer⁹⁾ が海水中の Mg^{++} 濃度を説明するのに用いた緑泥石の $25^\circ C$ での K_M の値 $10^{14.2}$ にならって、 $K_M=10^{14}$ の場合も求めてみた。その結果は図5の傾向からもわかるように、実際の温泉水にみられるような HCO_3^- 濃度では、アルカリ土類金属の大部分が Mg^{++} で占められることになる。

先に述べた大分県での値 $K_M \sim 10^{10}$ などは、温度の違いがあるにしても、上記の緑泥石の値とはあまりに違いすぎる。この原因は、今後地層中の鉱物の同定や室内実験などにより明らかにしなくてはならないが、あるいは、別府温泉などの温泉水の Mg^{++} 濃度の上限を規定する要素として、緑泥石ばかりでなく、モンモリロナイトなど粘土鉱物の影響が大きいためかも知れない。

この K_M の値は、たとえば Chatterjee¹⁵⁾ らの実験からもうかがわれるように、粘土鉱物の種類によりかなり異なるようで、その程度については、とくに高温の場合ほとんど知られていない。しかし、これまで述べてきたように、もし化学平衡の考え方で、少なくとも HCO_3^- 主成分水中の Ca^{++} と Mg^{++} が説明されるならば、逆に(2)の関係から、 K_M の値が次のようにして求められる。

$$K_M = \left(\frac{K_C}{K_2} \right)^2 \frac{[Mg^{++}]}{[Ca^{++}]^2 [HCO_3^-]^2} \cdot \frac{\gamma_M}{\gamma_C^2 \cdot \gamma_H^2} \quad (11)$$

地層中の粘土鉱物、とくに地熱・温泉地帯の粘土鉱物には、その地層が過去に受けた変質作用の履歴が刻まれている。したがって、各温泉地における K_M の値は、その土地の地層中の粘土鉱物、ひいてはその土地が過去に受けた変質の歴史を推定するのに有用ではないかと思われる。

本小論では、 HCO_3^- と Ca^{++} および Mg^{++} という限られた成分についてしか取り扱われなかったが、炭酸により溶出されるもうひとつの主カチオン Na^+ についても、同様な観点からの考察を進める必要がある。

謝辞 終わりにあたり、御指導、御助言いただいた京大地球物理学研究施設吉川恭三博士、草稿の御批判をいただいた京大化学教室桑本融博士に厚く御礼申しあげる。

参 考 文 献

- 1) 吉川恭三, 由佐悠紀: 日本陸水学会 第 35 回大会講演要旨集 (1970)
- 2) 半谷高久: 水質調査法 (1960)
- 3) H. L. Barnes: Geochemistry of hydrothermal ore deposits (1967)
- 4) 吉川恭三: 温泉科学, **20**, 2, 100~108 (1969)
- 5) 由佐悠紀, 川村政和: 大分県温泉調査研究会報告 22 号, 55~65 (1971)
- 6) 志賀史光, 川野田実夫: 大分県温泉調査研究会報告 21 号, 70~77 (1970)
- 7) 厚生省国立公園部: 日本鉱泉誌, 1954 など
- 8) 森山善蔵: 大分県温泉調査研究会報告 15~20 号 (1964~1969)
- 9) J. R. Kramer: Geochim, Cosmochim. Acta, **29**, 921~945 (1965)
- 10) 由佐悠紀: 大分県温泉調査研究会報告 20 号, 33~42 (1969)
- 11) 由佐悠紀: 同上, 20, 21 号 (1969~1970)
- 12) 諸住高: 化学熱力学概説 (1969)
- 13) F. G. Smith: Physical Geochemistry (1963)
- 14) A. J. Ellis: Am. Jour. Sci. **257**, 354~365 (1959)
- 15) B. Chatterjee, C.E. Marshall: J. Phys. Chem. **54**, 671~681 (1950)

行發日 06 月 0 年 00 時 00 分

全 学 研 究 所 本 日 行 行 發

E-I-C 研 究 所 谷 田 湖 池 京 東

理 学 研 究 所 京 東 大 学 立 池 京 東

E-I-C 研 究 所 京 東 特 設

議 三 善 口 課 香 袋 内

研 究 文 書 會 委 員 研 究 所

E-I-C 研 究 所 谷 田 湖 池 京 東