

酸性泉の化学組成について

京都大学理学部附属地球物理学研究施設

山下幸三郎

(52年1月12日受理)

Chemical Composition of Acid Springs

Kosaburo YAMASHITA

Geophysical Research Station, Kyoto University, Beppu

Abstract

The geochemical study was carried out on the cations most of which were leached from the wall rock minerals into the acid waters, and it is found that the composition of cations in the acid waters of which pH-values are lower than 3.5 is closely related with the process of the wall rock alteration under acidic conditions and the formation of secondary minerals.

酸性の温泉についての研究は酸性の要因である塩酸や硫酸の起源とその生成機構についての研究が主体をなしているように思われる。¹⁻³⁾

そこで観点を替えて酸性水によって岩石から如何なる成分(陽イオン)が溶出され、それぞれどのような割合で溶存するか又成分組成の相違は如何なる機構によって生じたかについて考察した。

日本鉱泉誌その他の文献により全国の酸性の温泉や冷鉱泉でpHが3.5以下のものについて調べた。したがって酸性は塩酸又は硫酸によるものであるが、塩酸酸性と云われている温泉は特種なもので大部分は硫酸による酸性泉である。

酸性泉の主要陽イオンで壁岩からの溶出と考えられる成分を $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, $\text{Fe}^{2-3+} + \text{Al}^{3+}$ の3つの組に分け、各組の溶存量(当量濃度)がこれらの総量中で占める割合を求めこれを三角図表上に示すと図1のようになる。図を見ると殆んど全般的に分布している。それぞれの酸性泉はその酸性の原因や湧出地の地質環境、物理、化学的な条件などの相違があるから泉質にもこれが反映していると思われるが、特にFe+Alの多い側とNa+Kの多い側とに高い密度で存在する。又40℃以下ではFe+Alの側に圧倒的に集中していてNa+K側には存在しない。

酸性の度合を全般的にみるとFe+Alが主要な割合を占める40℃以上の温泉ではpHが低く、2以下のものが大部分である。又Na+Kが主要な割合を占める温泉では酸性は弱くpHが3以上のものが殆んどである。40℃以下のものは成分分布とpHとの間には上述の関係は認められない。

この分布においてFe+AlとNa+Kとの間でCa+Mgの少ない温泉がなく、この間が空白になっていることが注目される。

湧出地の地質的環境については調べてないので明確ではないが、これらの成分は通路の壁岩からの溶出であると考えられるので原岩の成分として火山岩の内玄武岩、安山岩、流紋岩の平均的な成分割合を示すと図の2重丸の位置になる。⁴⁾

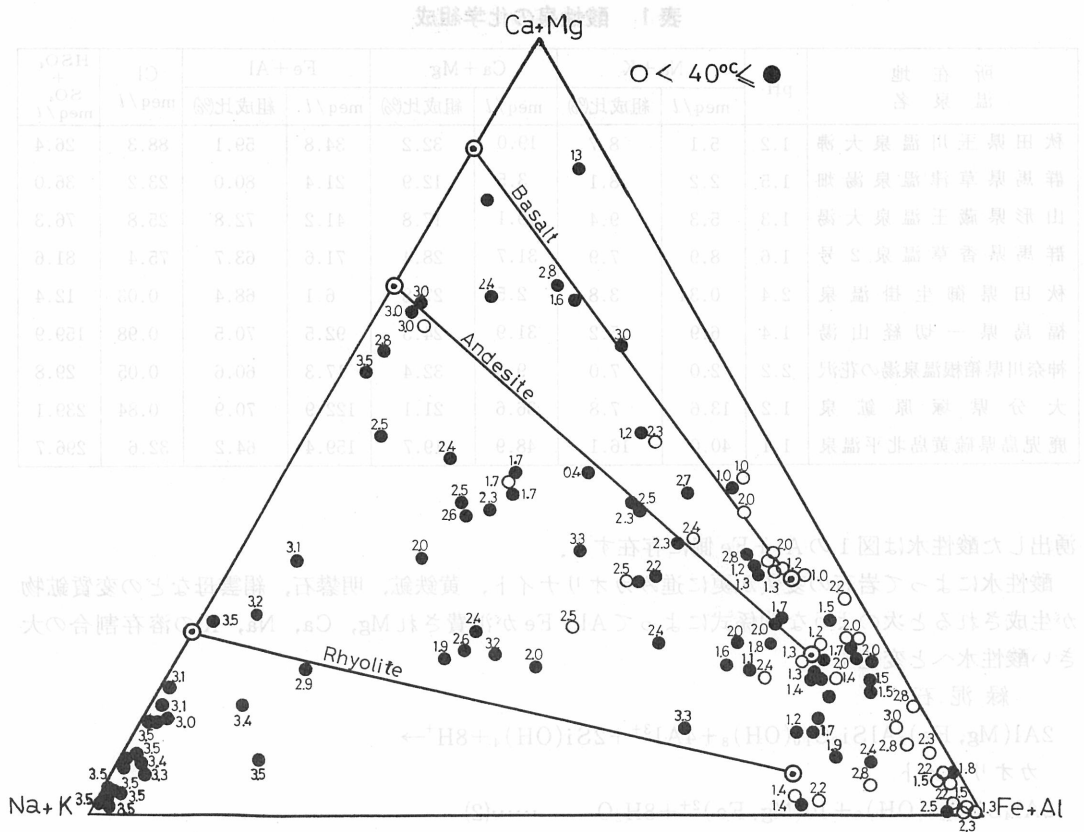


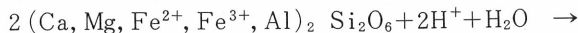
図1 酸性泉の成分組成の三角図表(数字はpH値)

前述のFe+Alが多くpHの低い温泉や冷泉は玄武岩や安山岩の成分位置附近に集中しているが、これらの岩石成分よりFe+Alが多くCa+Mg, Na+Kの少ないものも多数ある。壁岩からの溶出において溶液が硫酸酸性であるか塩酸酸性であるかによる特性は現われてない。表1は有名な酸性泉の化学組成であるが、玉川温泉の塩酸酸性と云われている温泉と蔵王温泉、草津温泉、箱根温泉などの硫酸酸性とみられている温泉とは略同じ組成を示し、両者間に著しい溶出についての相違は現われてない。⁵⁻⁷⁾

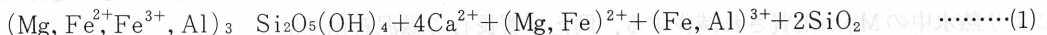
上述の如くFe+Alが火山岩の値より著しく大きいものが多数あり、特に40°C以下ではFe+Alが90%以上のものがある。その酸性の原因が硫化物鉱床における硫化物の酸化によるものとするればFe, Al以外の成分は鉱床の生成時に溶脱されたかもしれない。

一般に岩石の熱水変質は造岩鉱物の結晶構造とこれに関与する元素の種別及び熱水中の溶存物質の種別, pH, 温度などに関係する。最も一般的な変質は苦鉄質鉱物の緑泥石化作用である。⁸⁾ 例えば普通輝石では

普通輝石



緑泥石



このような交代作用により溶液中の主要な陽イオンはAl, Feとなり、この変質過程において

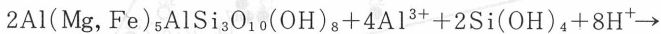
表1 酸性泉の化学組成

所在地 温泉名	pH	Na+K		Ca+Mg		Fe+Al		Cl meq/l	HSO ₄ ⁻ + SO ₄ ²⁻ meq/l
		meq/l	組成比(%)	meq/l	組成比(%)	meq/l	組成比(%)		
秋田県玉川温泉大沸	1.2	5.1	8.7	19.0	32.2	34.8	59.1	88.3	26.4
群馬県草津温泉湯畑	1.5	2.2	8.1	3.5	12.9	21.4	80.0	23.2	36.0
山形県蔵王温泉大湯	1.3	5.3	9.4	10.1	17.8	41.2	72.8	25.8	76.3
群馬県香草温泉2号	1.6	8.9	7.9	31.7	28.4	71.6	63.7	75.4	81.6
秋田県御生掛温泉	2.4	0.34	3.8	2.5	27.8	6.1	68.4	0.03	12.4
福島県一切経山湯	1.4	6.9	5.2	31.9	24.3	92.5	70.5	0.98	159.9
神奈川県箱根温泉湯の花沢	2.2	2.0	7.0	9.3	32.4	17.3	60.6	0.05	29.8
大分県塚原鉱泉	1.2	13.6	7.8	36.6	21.1	122.9	70.9	0.84	239.1
鹿児島県硫黄島北平温泉	1.1	40.0	16.1	48.9	19.7	159.4	64.2	32.6	296.7

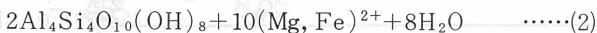
湧出した酸性水は図1のAl+Fe側に存在する。

酸性水によって岩石の変質が更に進みカオリナイト、黄鉄鉱、明礬石、絹雲母などの変質鉱物が生成されると次のような関係式によってAl, Feが消費されMg, Ca, Na, Kの溶存割合の大きい酸性水へと変化する。

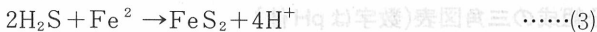
緑泥石



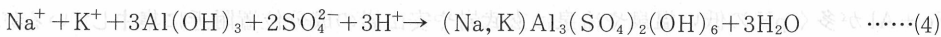
カオリナイト



黄鉄鉱



明バン石



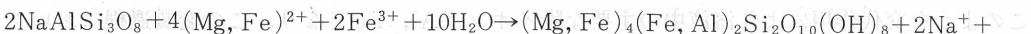
九重火山地域の八丁原地熱地帯での岩芷の分析結果から上記変質鉱物は浅層において見出されこれに関与する成分が集積している。⁹⁾一方この地層ではCa, Mgの溶脱がある。

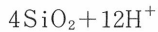
水中のFe, Alが変質鉱物の生成によって減少し、代ってCa+Mg, Na+Kが火山岩の含有量比に比例して溶出したとすれば、図の直線に添って変化するであろう。Ca+Mgの多いものは殆んど玄武岩と流紋岩の直線で囲まれた範囲にある。しかしNa+Kは変質鉱物の生成によって幾分溶出が抑制されるので、流紋岩の組成を示す直線よりCa+Mgの多い側に存在する。

40℃以下の酸性水は大部分がFe+Alの多い側にある。このような分布は造岩鉱物の変質交代作用の進行には、地質的環境や化学的条件などの外温度も亦重要な関係があることを暗示していると思う。

次にFe+Al, Ca+Mgの組成比が著しく小さくNa+Kが主要成分でpH3.0~3.5の温泉がある。このような温泉は高温な地熱地帯の深部の層から湧出する沸騰泉か、これに近い高温な食塩泉型の温泉である。このような温泉は酸性水が地下を循環する過程においてFe+Alが減少し、更にCa+Mgも減少した結果である。

Ca+Mgが主要成分である熱水が高温な地下を循環する過程において、長石族の緑泥石化作用により熱水中のMgが消費され減少する。例えば曹長石の緑泥石化では





このように長石族の緑泥石化により、Mgが離脱しCa, Na, Kが溶出する。

前述のようにNa+Kの多い温泉はいづれも高温であり、高温な地層を循環すれば硫酸カルシウムの溶解度が低下するので、石膏(CaSO₄·2H₂O)又は硬石膏(CaSO₄)の沈積が起りCa²⁺, SO₄²⁻が熱水中から失われる。¹⁰⁾このような変質鉱物の生成によりCa²⁺, Mg²⁺が熱水中から離脱し代ってNa⁺, K⁺が増加する。したがって酸性も弱くなりSO₄²⁻の減少によりCl⁻が主要なアニオンとなって泉質は食塩泉型の温泉になる。

食塩泉型の酸性熱水は高温な地熱地帯の地下深部に賦存するアルカリ性熱水と、その組成が殆んど同じである。(表2参照)したがって食塩型の酸性熱水が壁岩と作用して酸性は中和され溶液

表2 食塩泉型熱水の組成比

温泉名	pH	Na+K		Ca+Mg		Fe+Al		Cl meq/l	SO ₄ meq/l	HCO ₃ meq/l
		meq/l	組成比(%)	meq/l	組成比(%)	meq/l	組成比(%)			
九電八丁原2号 ^{a)}	3.05	57.4	95.3	0.74	1.2	2.1	3.5	54.7	6.6	0
別府富士屋2号 ^{b)}	3.4	67.2	96.3	2.3	3.3	0.31	0.4	64.6	6.2	0
九電八丁原1号 ^{a)}	8.15	68.1	99.3	0.51	0.7	0.015	0.02	65.6	2.0	1.0
別府長生湯 ^{b)}	9.0	54.8	96.8	1.8	3.2	0.033	0.05	49.2	7.3	0.8
ニュジランド ^{a)} ワイラケイ 48	8.5	57.3	98.6	0.80	1.4	0.006	0	60.8	0.5	0.3

測定者 a) 古賀昭人 b) 大分県衛生研究所

中から、更にAl, Fe, Ca, Mg, SO₄などのイオンが失われ、アルカリ性の食塩型熱水に移行したと推察される。

以上の結果を要約すれば地熱地帯において噴出する塩化水素や亜硫酸ガス、硫化水素、硫化鉱物の酸化などによって生成された酸性水は、循環の過程において壁岩に作用し最初に苦鉄鉱物の緑泥石化によって主としてFe, Alが溶出し主要なイオンとなる。変質が進行し明礬石黄鉄鉱、カオリナイトなどのFe, Alを含む変質鉱物が生成されると水中のFe, Alが失われて代ってMg, Caなどが溶出し主要なイオンとなる。更に地下深部の高温な地層を循環すれば、長石族の緑泥石化によりMg, Feが消費され又硫酸カルシウムの溶解度の低下により石膏の沈積が生じ水中のMg, Caが失われ代ってアルカリ元素が溶出する。SO₄イオンの減少によってClイオンが主要な陰イオンとなり食塩型の泉質に移行し酸性は漸次低下する。このような関係から酸性泉の主要な陽イオンの種類は壁岩の変質作用の進行状態とその程度を指示していると推察される。

文 献

- 1) 綿抜邦彦：箱根大涌谷強酸性噴泉の化学組成，温泉科学17，1，22—27，1966
- 2) 鎌田政明：鹿児島県硫黄島の火山と地熱，地熱3，1—23，1964
- 3) 神谷 宏：塩酸酸性の温泉の生成機構，温泉科学，22，1/2，9—15，1971
- 4) 久野 久：火山及び火山岩，1954

