

伊豆半島の海岸地域に分布する塩化物泉の化学 組成と海水—岩石相互作用に関する研究 (その1)

イオン活量比及び地下温度の解析による
海水—岩石相互作用の推定

中央温泉研究所 甘露寺 泰 雄

(昭和58年12月25日受付, 59年3月10日受理)

Water-Rock Interactions and Chemical Composition of Thermal Springs of Chloride Dominant Type in Coastal Area of the Izu Peninsula (I).

Estimation of Sea Water-rock Interactions by the Analyses of Ion
Activity Ratio and Subsurface Temperature.

Yasuo KANROJI

Hot Spring Research Center

Abstract

Many thermal springs of chloride dominant type are located in the coastal area of the Izu Peninsula. In recent years, isotopic and chemical data have shown that the thermal waters of this type are derived from the mixture of local meteoric water and sea water.

This paper deals with the chemical equilibrium reactions which occur in subsurface system of the coastal area. Hydrothermal equilibria are estimated by plotting the relationship between a_M^{n+}/a_H^+ ratio, and subsurface temperature on the equilibrium curves for the hydrolysis of rock forming minerals reported by Kajiwara. a_M^{n+} shows activity of K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , or Mg^{2+} , a_H^+ activity of hydrogen ion, and n electronic charge, respectively. Activity of cation is calculated by the Davies equation [1]. Hydrogen ion activity can be calculated by the equation [2] or [5] on the assumption that thermal waters in subsurface system are in equilibrium with calcite or calcite and anhydrite.

Hydrothermal equilibria in subsurface system are examined by analyzing 23 thermal waters. The conclusion drawn from these analyses is that K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} are closely connected with several equilibria of rock-forming minerals such as K-mica, quartz, montmorillonite, kaolinite, K-feldspar, albite, anorthite, and chlorite.

ま え が き

伊豆半島の海岸地域には数多くの温泉があり、泉質は塩化物泉と硫酸塩泉に大別されるが¹⁾、主要化学成分上からは Cl^- と SO_4^{2-} 、 Na^+ と Ca^{2+} によって特徴づけられる²⁾。特に塩化物泉に関し

ては同位体の解析から新しい知見が報告され、例えば松葉谷ら³⁾は熱海、伊東温泉が海水起源の塩水と、比較的塩分含量の多い“local meteoric water”の混合系であることを報告し、水谷ら^{4) 5)}は、下賀茂、峰、谷津、稲取、熱川など半島の東南地域に分布する中性塩化物タイプの高温泉は海水—地下水の混合物起源で、Clの大部分は海水に由来すること、温泉水中の SO_4^{2-} は湧出母岩である湯ヶ島層中の硬石膏が関係していることを報告した。

著者は本地域の塩化物泉について、土肥⁶⁾、伊東^{7,8)}、南熱海⁹⁾、熱川¹⁰⁾、石部・岩地・雲見¹¹⁾、下賀茂¹²⁾などの諸温泉について、温泉水と海水との化学組成の相違、温泉水の過剰汲み上げと泉質の変化などを検討してきたが、これらの研究を通して塩化物泉中には従来比較的まれにみられたCa・Na-Cl型の温泉¹³⁾がかなり普遍的に存在することを知り、もしこれが海水起源であるならばどのような機構が介在するか解明しようとした。

海水—岩石相互作用に関しては最近では数多くの報告があり、例えば酒井の総説¹⁴⁾や、遠藤らによる実験研究¹⁵⁾、海外ではMottl and Hollandによる玄武岩と海水との高温高压での実験成果¹⁶⁾などがある。

地熱地域の熱水の化学組成は地下における水—岩石相互作用とどのような関係があるかについて多くの研究があり、例えばHelgeson¹⁷⁾はSalton Sea地域において鉱物学的知見と熱水の化学組成を検討するのに陽イオンと水素イオンの活量(aはActivityを示す)の比— $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}$ 、 $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$ 、 $a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+}$ および $a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{H}^+}$ —を組合せて変質鉱物に関するEquilibrium Phase diagramを利用することを提唱した。この方法はその後Brown and Ellis¹⁸⁾により、Broadlands及びWairakei地域の熱水の化学組成と変質鉱物の追求、さらにはHelgesonら¹⁹⁾によってTheoretical Activity Diagramが公表された。

これらとは別に、梶原²⁰⁾は、海水が地殻中でrecyclic waterとして岩石の変質に重要な役割を果たしているという観点から、Helgesonら²¹⁾によって報告された造岩鉱物の加水分解反応を集録して陽イオン—水素イオンの活量比($a_{\text{M}^{n+}}/a_{\text{H}^+}$ 、Mは金属イオン、nは電荷)と温度の関係を示す曲線を提示した。

著者はこの曲線が300℃までの温度範囲を対象としていること、現世海水についての $a_{\text{M}^{n+}}/a_{\text{H}^+}$ —温度のプロットが従来いわれている海水—推積物間の平衡反応*と関係の深い位置にくることなどから、これを利用して塩化物泉の化学組成と海水—岩石相互作用がどのように関連しているか推定しようとした。そのためには、温泉地域の地下温度と水素イオン活量がわかっていなければならない。前者については著者らが集めた伊豆半島の温泉地についての資料^{6,9-12,28-32)}から判定が可能である。後者については鈴木ら²³⁾による箱根地域の温泉、大木ら²⁴⁾による湯河原温泉の報告があり、地下の温泉水のpHを求める式が提案されている。

本報告では、その1で主として解析方法と解析結果を述べ、その2で塩化物泉の化学組成と海水—岩石相互作用に関する既存成果と著者の解析結果の関係について考察を行なうことにした。

解析の対象としてとりあげた温泉は、熱海、南熱海、宇佐美、伊東、熱川、稲取、峰、下賀茂、石部・岩地・雲見、土肥の12ヶ所、23源泉である。これらの源泉は、Na>Ca型とCa>Na型両者が含まれるように選択した。温泉の位置をFig.1に、化学組成をTable 1に示す。

解析法について

本報告では、K, Na, Ca, Mgについて、それぞれの活量と H^+ の活量の比($\log a_{\text{M}^{n+}}/a_{\text{H}^+}$)を

* 文献 25) 参照

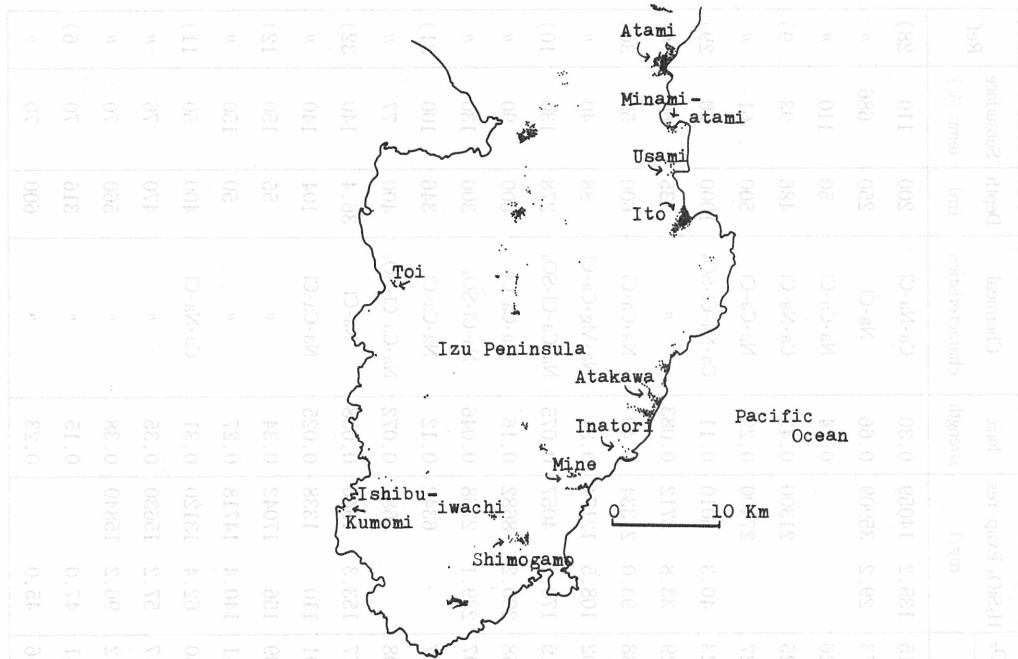


Fig. 1 Location of hot springs in Izu Peninsula

地下の温度との関係において、梶原によって提示された造岩鉱物の加水分解平衡曲線上にプロットし、その位置から地下の岩石-熱水反応の推定を試みた。log a_{Mⁿ⁺}/a_{H⁺} と温度の関係を示す曲線及びプロットした結果を K, Na, Ca, Mg が関係する平衡反応と共に Fig. 2 ~ 5 に示す。以下解析法の詳細と問題点について言及する。

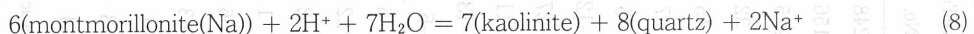
(1) 造岩鉱物の加水分解平衡曲線

前記 Fig. 2 ~ 5 の中で○印は梶原によって示された現在の海水 (25°C, pH ≒ 8.1) についての値をプロットしたものである。例えば K については○印の位置は K-mica (muscovite 或は sericite) と kaolinite の平衡,



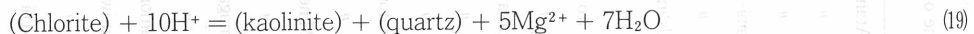
に近いところにくる。これは海水中の K⁺ は海底堆積物中の K-illite が関与する平衡に支配されているという説²⁵⁾ と矛盾しない。

Na については montmorillonite が関係する平衡に支配²⁵⁾ されているとすれば、○印の位置は次の



平衡曲線の近くに位置していることがよく理解される。

Mg²⁺ は chlorite が関係する次の平衡

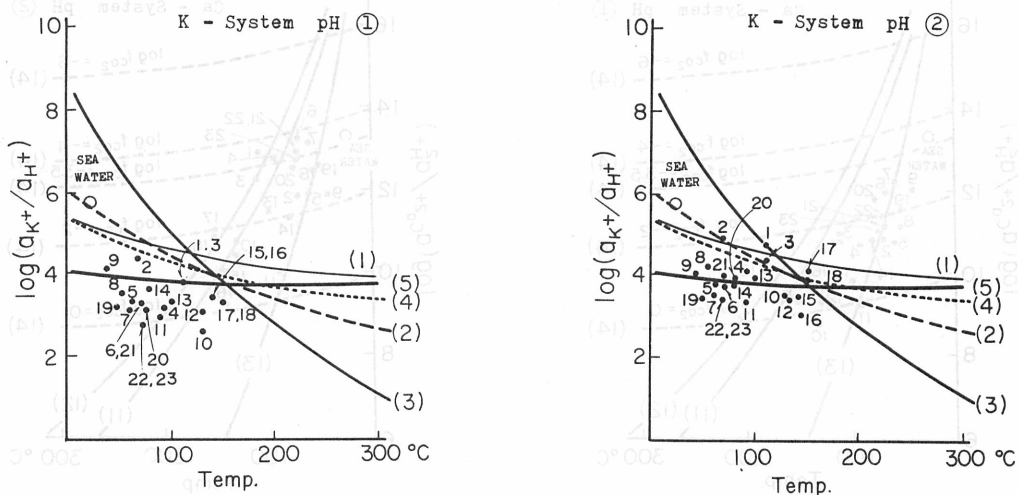


が関係しているという考え²⁵⁾ で説明ができる。

Ca²⁺ は従来の見解では沸石の一種である灰十字石と平衡にあるといわれているが²⁵⁾、○印の位置からは次の平衡

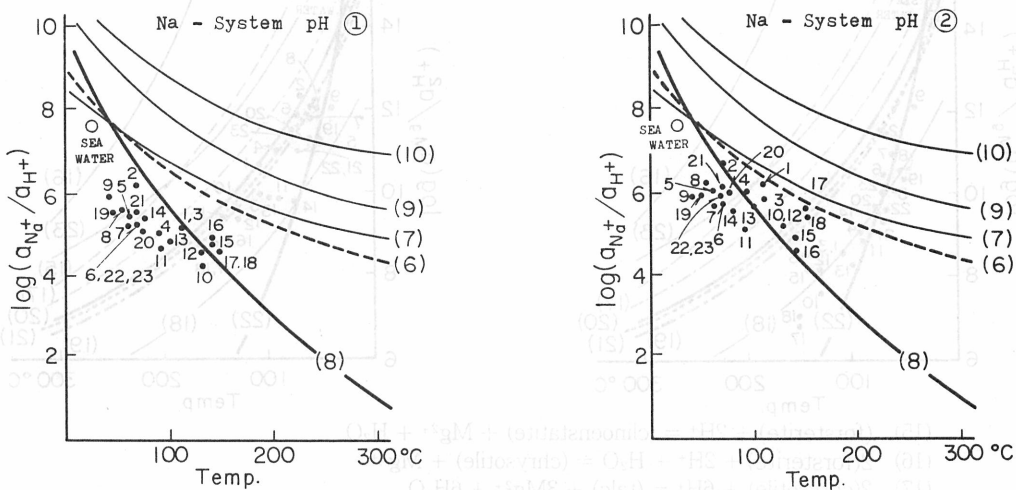
Table 1 Chemical components of thermal waters in Izu Peninsula

Sample's No.	Name of spa	Well's No.	Temp. °C	m. mole/l								H ₂ SiO ₃ Evap. res. mg/l	Ionic strength	Chemical characteristics	Depth (m)	Subsurface temp. (°C)	Ref.	
				Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	HCO ₃	SO ₄							
1	Atami	248	93	92.8	4.25	0.395	66.0	225		3.78	0.15	135.2	14059	0.30	Ca·Na-Cl	200	110	28)
2	"	156	48	435	8.77	51.0	12.5	509		26.7	1.73	29.2	35909	0.66	Na-Cl	250	686	"
3	"	225	89	61.1	2.56	0.127	24.3	104.3		3.57	0.26			0.14	Na·Ca-Cl	50	110	"
4	Minami-atami	32	82.5	98.4	1.11	2.02	105.8	313.3		5.11	0.25	21300		0.43	Ca·Na-Cl	486	93	9)
5	"	15	50.5	137	1.18	8.08	39.7	210.9		11.5	1.27	27400		0.29	Na·Ca-Cl	500	61	"
6	Usami	27	59	19.4	0.187	1.02	26.0	56.15		7.3	0.23	40.3	5010	0.11	Ca·Na-Cl·SO ₄	1000	70	29)
7	"	5	50	14.3	0.105	1.08	19.0	36.61		8.35	0.29	33.8	3712	0.083	"	535	60	"
8	Ito	O-121	46	152	1.53	18.7	59.6	285.8		12.4	0.88	93.0	21334	0.40	Na·Ca-Cl	600	55	30)
9	"	M-27	34	87	1.28	27.8	20.1	165.8		7.86	1.02	108.5	12174	0.24	Na·Mg·Ca-Cl	88	40	"
10	Atakawa	N-11	94.5	40.9	0.992	0.526	7.8	46.23		6.4	2.19	170.2	4057	0.075	Na·Ca-Cl·SO ₄	278	130	10)
11	"	O-13	53.5	88.7	1.66	7.57	13.5	112		6.2	3.58	200.2	8682	0.16	Na·Ca-Cl	600	90	"
12	"	N-5	99.2	31.7	0.839	0.164	2.19	27.25		5.41	1.97	239.1	2768	0.046	Na-Cl·SO ₄	300	130	"
13	Inatori	6	86	67.9	1.92	0.386	15.6	81.56		7.59	1.07	6342		0.12	Na·Ca-Cl	346	100	31)
14	"	22	62	46.8	1.03	0.255	6.12	42.81		6.85	1.08	3681		0.072	Na·Ca-Cl·SO ₄	400	77	"
15	Mine	2	100	28.9	1.05	0.399	1.99	30.06		1.41	0.77	153.3	1946	0.038	Na-Cl	36.4	140	32)
16	"	1	94.5	20.5	0.70	0.299	0.785	20.14		1.07	1.01	110	1338	0.025	Na·Ca-Cl	104	140	"
17	Shinoganno	56	101	163	6.33	0.231	57.1	282.7		1.26	0.39	156	17042	0.34	"	55	150	12)
18	"	63	96	129	5.47	0.244	43.6	219.7		1.04	0.41	140.4	14718	0.27	"	50	150	"
19	Kumomi	K-1	41.6	82.5	0.311	3.67	72.5	205.9		6.43	0.50	62.4	13120	0.31	Ca·Na-Cl	400	50	11)
20	Ishibu-iwachi	I-3	66.0	92.9	0.832	5.32	77.2	234.5		8.46	0.47	57.2	15630	0.35	"	470	76	"
21	"	I-4	61.0	142	0.721	1.25	81.3	247.8		7.92	0.42	96.2	15840	0.38	"	560	70	"
22	Toi	Mizuguchi	56.1	38.7	0.153	0.481	34.0	82.66		9.40	0.41	47.0		0.15	"	316	70	6)
23	"	Yamanokami	53.6	70	0.243	3.62	45.1	146.5		9.30	0.56	45.0		0.23	"	600	70	"



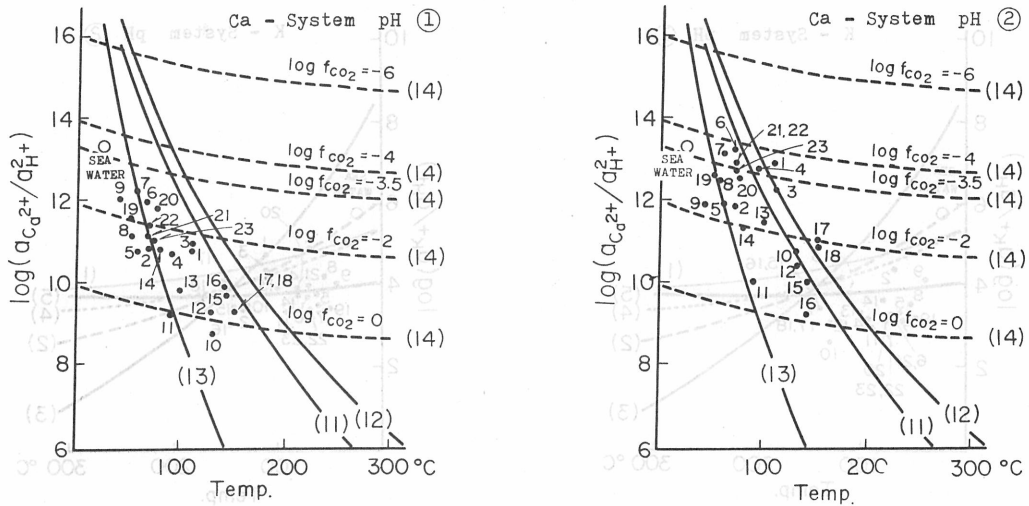
- (1) $3(K\text{-feldspar}) + 2H^+ = (K\text{-mica}) + 6(\text{quartz}) + 2K^+$
- (2) $2(K\text{-mica}) + 2H^+ + 3H_2O = 3(\text{kaolinite}) + 2K^+$
- (3) $6(\text{montmorillonite}(K)) + 2H^+ + 7H_2O = 7(\text{kaolinite}) + 8(\text{quartz}) + 2K^+$
- (4) $7(K\text{-feldspar}) + 6H^+ = 3(\text{montmorillonite}(K)) + 10(\text{quartz}) + 6K^+$
- (5) $7(K\text{-mica}) + 12(\text{quartz}) + 4H^+ = 9(\text{montmorillonite}(K)) + 4K^+$

Fig. 2 Logarithm of the ratio of activity of K⁺ to that of H⁺ vs. subsurface temperature of thermal water. Open circle shows sea water at present. Equilibrium curves are cited from Kajiwara's report (1973).



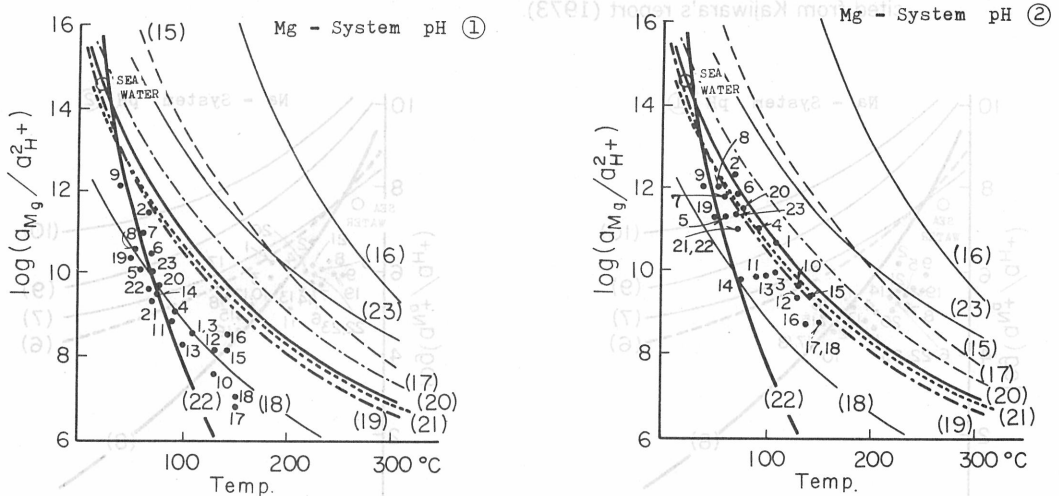
- (6) $2(\text{albite}) + 2H^+ + H_2O = (\text{kaolinite}) + 4(\text{quartz}) + 2Na^+$
- (7) $7(\text{albite}) + 6H^+ = 3(\text{montmorillonite}(Na)) + 10(\text{quartz}) + 6Na^+$
- (8) $6(\text{montmorillonite}(Na)) + 2H^+ + 7H_2O = 7(\text{kaolinite}) + 8(\text{quartz}) + 2Na^+$
- (9) $2(\text{analcite}) + 2H^+ = (\text{kaolinite}) + 2(\text{quartz}) + 2Na^+ + H_2O$
- (10) $7(\text{analcite}) + 6H^+ = 3(\text{montmorillonite}(Na)) + 3(\text{quartz}) + 6Na^+ + 7H_2O$

Fig. 3 Logarithm of the ratio of activity of Na⁺ to that of H⁺ vs. subsurface temperature of thermal water. Open circle shows sea water at present. Equilibrium curves are cited from Kajiwara's report (1973).



- (11) (anorthite) + 2H⁺ + H₂O = (kaolinite) + Ca²⁺
- (12) 7(anorthite) + 8(quartz) + 12H⁺ = 6(montmorillonite(Ca)) + 6Ca²⁺
- (13) 6(montmorillonite(Ca)) + 2H⁺ + 7H₂O = 7(kaolinite) + 8(quartz) + Ca²⁺
- (14) (calcite) + 2H⁺ = Ca²⁺ + H₂O + CO₂

Fig. 4 Logarithm of the ratio of activity of Ca²⁺ to that of H⁺ vs. subsurface temperature of thermal water. Open circle shows sea water at present. Equilibrium curves are cited from Kajiwara's report (1973).



- (15) (forsterite) + 2H⁺ = (clinoenstatite) + Mg²⁺ + H₂O
- (16) 2(forsterite) + 2H⁺ + H₂O = (chrysotile) + Mg²⁺
- (17) 2(chrysotile) + 6H⁺ = (talc) + 3Mg²⁺ + 6H₂O
- (18) (talc) + 6H⁺ = 4(quartz) + 3Mg²⁺ + 6H₂O
- (19) (Chlorite) + 10H⁺ = (kaolinite) + (quartz) + 5Mg²⁺ + 7H₂O
- (20) 4(Chlorite) + 34H⁺ = (talc) + 4(kaolinite) + 17Mg²⁺ + 24H₂O
- (21) 7(Chlorite) + (quartz) + 68H⁺ = 6(montmorillonite(Mg)) + 34Mg²⁺ + 54H₂O
- (22) 6(montmorillonite(Mg)) + 2H⁺ + 7H₂O = 7(kaolinite) + 8(quartz) + Mg²⁺
- (23) (brucite) + 2H⁺ = Mg²⁺ + 2H₂O

Fig. 5 Logarithm of the ratio of activity of Mg²⁺ to that of H⁺ vs. subsurface temperature of thermal water. Open circle shows sea water at present. Equilibrium curves are cited from Kajiwara's report (1973).

6(montmorillonite(Ca)) + 2H⁺ + 7H₂O = 7(kaolinite) + 8(quartz) + Ca²⁺ + 6HCO₃⁻ (13)
 が最も近いことになり、この点は若干問題が残る。梶原の提示した平衡反応には沸石類が関与する平衡が欠けているのが難点である。

(2) 陽イオンの Activity の計算

今回対象とした温泉水のイオン強度は最高0.6に達することから、Davies の式²⁶⁾ を用いて活量を計算した。

$$-\log f = AZ^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2 I \right) \quad [1]$$

ここで f は活量係数、 A は温度と溶媒の誘電率によってきまる定数、 Z は電荷、 I はイオン強度である。

なお今回は計算の簡略化のため、イオン対や、 A が温度によって相違する点などは考慮していない。 f は常温における計算値²⁷⁾ を用いた。

(3) 温泉地域の地下温度

地下温度は温泉地によって、また1つの温泉地でも場所と深度によって当然異なる。地下温度は一般的な傾向として深度と共に上昇するが、ある深度で上昇傾向がにぶり、それ以後ではかなりの範囲でほぼ一定値を示すことが多く、この安定した温度領域は温泉貯留層とみてよく、温泉水と岩石が平衡状態を形成するのに都合のよい条件を提共していると考えられる。

本報告では伊豆半島の海岸温泉について、掘さく時の深度—孔底温度の関係資料^{6, 9-12, 28-33)} から得られた値を用いた。各源泉の深度と温度を Table 1 に示した。海水が起源となって塩化物泉を形成する場合、化学組成を最終的に支配する温泉層の温度として各源泉の孔底温度を一つの目安としてとりあげた。

(4) 地下の温泉水の水素イオン活量 (a_{H^+}) の計算法

地下の温泉水の a_{H^+} は解析に特に重要な値であるが、これを実測することはいまのところ不可能である。例えばかつて Wilson³⁴⁾ はワイラケイ及びフベラゲルディ地熱地域における熱水の地下における pH 値を 20°C における pH の実測値 (8.4 及び 9.4) と、中性の水の pH の温度変化から夫々 6.6 及び 8.0 と推定した。今回は地下の温泉水の pH を計算するのに、鈴木ら²³⁾ 及び大木ら²⁴⁾ が箱根及び湯河原で試みた方法によった。この方法は地下の熱水とカルサイト或はカルサイト + 硬石膏の平衡関係を利用する計算方法で、熱水がカルサイトと平衡にあるときは次式から地下の a_{H^+} が計算できる。この計算値を pH ① として Table 2 に示した。

$$a_{H^+} = \frac{K_2}{K_c} \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{HCO_3^-} \cdot [Ca^{2+}] [HCO_3^-] \quad [2]$$

$$\text{ただし、} K_2 = \frac{[H^+] \cdot f_{H^+} \cdot [CO_3^{2-}] \cdot f_{CO_3^{2-}}}{[HCO_3^-] \cdot f_{HCO_3^-}} \quad [3]$$

$$K_c = [Ca^{2+}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot [CO_3^{2-}] \cdot f_{CO_3^{2-}} \quad [4]$$

f は活量係数、 $[]$ は mol/liter である。

地下の温泉がカルサイトだけでなく硬石膏が共存する平衡状態では pH は次式より計算できる。Table 2 に計算値を pH ② として示した。

Table 2 Observed pH at orifice and calculated pH at subsurface condition

Sample's No.	Obs pH	Calcuated	
		pH①	pH②
1	8.3	6.36	7.34
2	8.2	6.70	7.17
3	8.3	6.55	7.15
4	7.2	6.19	7.19
5	7.2	4.40	6.98
6	8.6	7.00	7.62
7	8.6	7.15	7.61
8	7.5	6.52	7.71
9	7.5	7.13	7.05
10	7.7	5.65	6.62
11	7.7	5.84	6.21
12	7.4	6.18	6.64
13	8.0	6.11	6.85
14	7.5	6.73	6.89
15	8.7	6.46	6.48
16	7.6	6.69	6.27
17	7.8	5.55	6.50
18	7.9	5.61	6.43
19	7.5	6.72	7.17
20	7.6	6.31	7.18
21	7.4	6.47	7.25
22	7.7	7.0	7.42
23	7.9	6.52	7.24

pH① : pH is calculated from the equation [2] on the assumption that thermal waters in subsurface system are in equilibrium with calcite.

pH② : pH is calculated from the equation [5] on the assumption that thermal waters in subsurface system are in equilibrium with calcite and anhydrite.

$$pH = \log \frac{K_a}{K_a \cdot K_2} - \log [HCO_3^-] \cdot f_{HCO_3^-} - \log [SO_4^{2-}] \cdot f_{SO_4^{2-}} \quad [5]$$

$$\text{ただし, } K_a = [Ca^{2+}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f_{SO_4^{2-}} \quad [6]$$

K₂, K_c, K_aなどはTable 3に示した値²⁴⁾を用いた。また [Ca²⁺], [HCO₃⁻], [SO₄²⁻]は地表で採取した温泉についての分析値を用いた。したがって、地下の温泉も地表で採取した温泉もこれら成分濃度は変わらないと仮定して計算を行なった。

Table 2から多くの場合

$$\text{Obs, pH} > \text{pH} \textcircled{2} > \text{pH} \textcircled{1}$$

の関係が認められる。

今回対象とした温泉のなかで、熱海、南熱海、熱川、峰、谷津、下賀茂などの高温泉では石灰華が生成し³⁴⁾、特に湧出口(地表)近くのパイプに沈着が著しい。石灰華にはカルサイトとアラゴナイトの二種類があり、峰、谷津では主としてカルサイト、熱川ではアラゴナイトであるという³⁵⁾。なお伊東、稲取、石部・岩地、雲見、土肥などの温泉では揚湯パイプには石灰華は付着していない。ただし掘さく井のコアの中にはカルサイトは、普遍的にみられるという³³⁾。

つぎは硬石膏の問題であるが、本来50~60℃といった低温では石膏の方が安定と考えられ、硬石膏をとりあげること自体問題がありそうである。しかしながら、今回対象として温泉水について、硬石膏と溶解平衡に達した温度(以下Ca-SO₄温度と呼ぶ)をMarshall and Slusherの溶解積-イオン強度-温度関係図³⁶⁾にプロットし(Fig 6)、Ca-SO₄温度と地下の温度との関係を見ると、Fig 7に示したようにほぼ正の相関関係を示すことが判明した。このことから、本報告では地下の温泉水のa_{H⁺}を計算する場合カルサイトだけでなくカルサイト+硬石膏の平衡を考慮しカルサイトだけの平衡から計算したa_{H⁺}を用いた場合をpH①、カルサイト+硬石膏の平衡から計算したa_{H⁺}を用いた場合をpH②として計算を行った。

Table 3 Equilibrium constants for carbonate and sulfate reactions in aqueous solution

	pk		
	25°C	100°C	150°C
(1) CaCO ₃ = Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻ K _c = [Ca ²⁺] [CO ₃ ²⁻]	8.37	9.39	10.25 (b)
(2) CO ₂ + H ₂ O = H ₂ CO ₃ K _p = $\frac{[H_2CO_3]}{PCO_2}$	1.46	1.99	2.07 (a)
(3) H ₂ CO ₃ = H ⁺ + HCO ₃ ⁻ K ₁ = $\frac{[H^+] [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$	6.35	6.45	6.77 (a)
(4) HCO ₃ ⁻ = H ⁺ + CO ₃ ²⁻ K ₂ = $\frac{[H^+] [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$	10.33	10.12	10.37 (a)
(5) CaSO ₄ = Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻ K _a = [Ca ²⁺] [SO ₄ ²⁻]	4.70	5.63	6.35 (b)

pk = -log K

(a) Helgeson H. C., J. Phy. Chem., 71, 3121 (1967)

(b) Helgeson H. C., Amer. J. Sci., 267, 729 (1969)

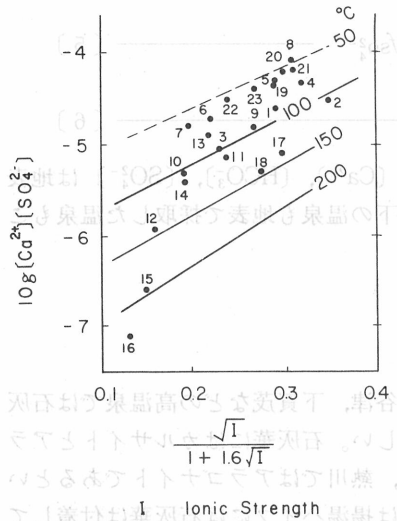


Fig. 6 Curves for estimating precipitation temperatures of anhydrite in thermal waters (Marshall and Slusher, 1968)

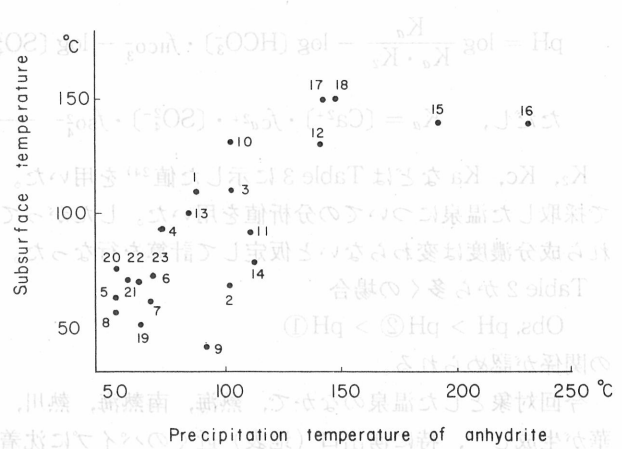


Fig. 7 Relationship between subsurface temperatures (measured) and precipitation temperatures of anhydrite shown in Fig. 6

解析結果と考察

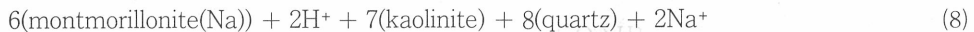
カルサイトのみ平衡から計算されたイオン活量比, pH①とカルサイト+硬石膏の平衡から計算された活量比, pH②を Table 4 に示した。これを梶原の曲線にプロットしたものが Fig 2 へ 5 である。以下要約すると,

K: pH①のカルサイトのみ平衡から計算された a_{H^+} を用いた場合は, Fig 2 左に示すように, プロットの多くはどの平衡曲線からもはずれ, No. 1, 3, 8, 9, 14, 15, 16 などが(5)式の平衡反応に近い位置にプロットがくる。



pH②のカルサイト+硬石膏の平衡から計算された a_{H^+} を用いた場合は, Fig 2 右に示すようにプロットは全体的に上に移動するので, Kが関係する(1)~(5)式の平衡反応のうちどれかの曲線に近い位置にプロットがくる。なかでも(5)式の平衡反応に近い位置にくるプロットが最も数が多い。

Na: pH①の場合は Fig 3, 左に示したように(8)式の平衡曲線に近く位置するプロットが多い。

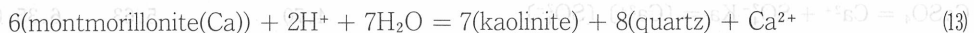


pH②の場合でも(8)式の平衡曲線に近く位置するプロットが多いが, No. 1, 17, 18 のように地下の温度が高い場合には(6)式の平衡反応

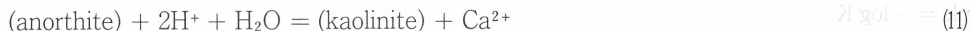


に近く位置するプロットもみられる (Fig 3, 右)。

Ca: pH①の場合, 地下の温度がおよそ100°C以下の低温では(13)式の平衡曲線に近い位置にくるプロットが多い (Fig 4, 左)。



地下の温度が高いときは(11)式の平衡曲線に近い位置にプロットがくる。



pH②の場合は(11)(12)(13)式の平衡曲線のどれかが関係するようになる (Fig 4, 右)。



Table 4 Ion Activity ratio ($\log a_{M^{n+}}/a_{H^+}$)

Sample's No.	$\log a_{K^+}/a_{H^+}$		$\log a_{Na^+}/a_{H^+}$		$\log a_{Ca^{2+}}/a_{H^+}^2$		$\log a_{Mg^{2+}}/a_{H^+}^2$	
	pH①	pH②	pH①	pH②	pH①	pH②	pH①	pH②
1	3.8	4.8	5.2	6.2	10.9	12.9	8.7	10.7
2	4.5	5.0	6.2	6.7	10.9	11.8	11.5	12.4
3	3.8	4.4	5.2	5.8	11.0	12.2	8.7	9.9
4	3.1	4.1	5.0	6.0	10.8	12.8	9.1	11.0
5	3.3	3.9	5.4	6.0	10.8	11.9	10.1	11.3
6	3.2	3.8	5.2	5.8	12.0	13.2	10.6	11.8
7	3.1	3.5	5.2	5.7	12.2	13.1	11.0	11.8
8	3.5	4.2	5.5	6.2	11.2	12.5	10.7	12.0
9	4.1	4.0	5.9	5.9	12.0	11.8	12.1	12.0
10	2.6	3.5	4.2	5.1	8.8	10.7	7.6	9.6
11	2.9	3.3	4.7	5.0	9.3	10.0	9.0	9.8
12	3.0	3.5	4.6	5.1	9.4	10.3	8.2	9.2
13	3.3	4.0	4.8	5.6	9.9	11.4	8.3	9.8
14	3.6	3.8	5.3	5.5	10.9	11.2	9.5	9.8
15	3.4	3.4	4.8	4.9	9.9	10.0	9.2	9.3
16	3.5	3.1	4.9	4.5	10.0	9.2	9.6	8.7
17	3.2	4.2	4.6	5.6	9.3	11.1	6.8	8.7
18	3.2	4.0	4.6	5.4	9.3	10.9	7.0	8.7
19	3.1	3.5	5.5	5.9	11.7	12.6	10.4	11.3
20	3.1	3.9	5.1	6.0	11.9	12.6	9.7	11.5
21	3.2	4.0	5.5	6.2	11.2	12.8	9.4	11.0
22	2.8	3.5	5.2	5.9	11.4	12.9	9.6	11.0
23	2.8	3.5	5.2	5.9	11.1	12.6	10.0	11.5

pH①: a_{H^+} is calculated from the equation [2] on the assumption that thermal waters in subsurface system are in equilibrium with calcite.

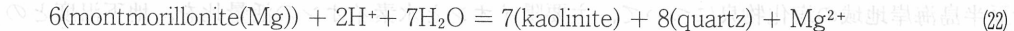
pH②: a_{H^+} is calculated from the equation [5] on the assumption that thermal waters in subsurface system are in equilibrium with calcite and anhydrite.

Table 5 Equilibrium reactions estimated from the analyses between ion activity ratio ($\log a_{M^{n+}}/a_{H^+}^n$) and subsurface temperature

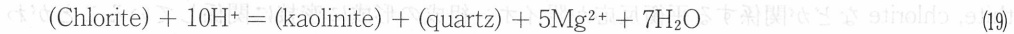
Subsurface System	Element	Equilibrium Reactions	Sample's No. related to the left reaction
pH① Calcite thermal water system	K	(5) $7(K\text{-mica}) + 12(\text{quartz}) + 4H^+ = 9(\text{montmorillonite}(K)) + 4K^+$	1, 3, 8, 9, 14, 15, 16 17, 18 2
		(3) $6(\text{montmorillonite}(K)) + 2H^+ + 7H_2O = 7(\text{kaolinite}) + 8(\text{quartz}) + 2K^+$	
		(4) $7(K\text{-feldspar}) + 6H^+ = 3(\text{montmorillonite}(K)) + 10(\text{quartz}) + 6K^+$	
		(8) $6(\text{montmorillonite}(Na)) + 2H^+ + 7H_2O = 7(\text{kaolinite}) + 8(\text{quartz}) + 2Na^+$	
	Ca	(13) $6(\text{montmorillonite}(Ca)) + 2H^+ + 7H_2O = 7(\text{kaolinite}) + 8(\text{quartz}) + Ca^{2+}$	2, 6, 7, 11, 13, 14, 19, 21, 22, 23 3, 15, 16, 17, 18
(11) $(\text{anorthite}) + 2H^+ + H_2O = (\text{kaolinite}) + Ca^{2+}$			
pH② Calcite anhydrite thermal water system	Mg	(22) $6(\text{montmorillonite}(Mg)) + 2H^+ + 7H_2O = 7(\text{kaolinite}) + 8(\text{quartz}) + Mg^{2+}$	5, 6, 7, 8, 9, 11, 13, 14, 20, 21, 22, 23 1, 3, 4, 5, 8, 12, 14, 19, 23 2
		(18) $(\text{talc}) + 6H^+ = 4(\text{quartz}) + 3Mg^{2+} + 6H_2O$	
		(19) $(\text{Chlorite}) + 10H^+ = (\text{kaolinite}) + (\text{quartz}) + 5Mg^{2+} + 7H_2O$	
	K	(5) $7(K\text{-mica}) + 12(\text{quartz}) + 4H^+ = 9(\text{montmorillonite}(K)) + 4K^+$	5, 6, 9, 10, 13, 14, 15, 18, 20, 21 3, 4, 17, 18 1, 2, 3, 17 2, 3, 17, 18 1, 3, 17, 18
		(4) $7(K\text{-feldspar}) + 6H^+ = 3(\text{montmorillonite}(K)) + 10(\text{quartz}) + 6K^+$	
		(1) $3(K\text{-feldspar}) + 2H^+ = (K\text{-mica}) + 6(\text{quartz}) + 2K^+$	
		(2) $2(K\text{-mica}) + 2H^+ + 3H_2O = 3(\text{kaolinite}) + 2K^+$	
		(3) $6(\text{montmorillonite}(K)) + 2H^+ + 7H_2O = 7(\text{kaolinite}) + 8(\text{quartz}) + 2K^+$	
		(8) $6(\text{montmorillonite}(Na)) + 2H^+ + 7H_2O = 7(\text{kaolinite}) + 8(\text{quartz}) + 2Na^+$	
		(6) $2(\text{albite}) + 2H^+ + H_2O = (\text{kaolinite}) + 4(\text{quartz}) + 2Na^+$	
Na	(11) $(\text{anorthite}) + 2H^+ + H_2O = (\text{kaolinite}) + Ca^{2+}$	4, 6, 10, 12, 13, 15, 21, 22 1, 3, 4, 17, 18 2, 5, 8, 11, 14, 19	
	(12) $7(\text{anorthite}) + 8(\text{quartz}) + 12H^+ = 6(\text{montmorillonite}(Ca)) + 6Ca^{2+}$		
	(13) $6(\text{montmorillonite}(Ca)) + 2H^+ + 7H_2O = 7(\text{kaolinite}) + 8(\text{quartz}) + Ca^{2+}$		
Ca	(19) $(\text{Chlorite}) + 10H^+ = (\text{kaolinite}) + (\text{quartz}) + 5Mg^{2+} + 7H_2O$	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 12, 17, 18, 20, 23 5, 8, 9, 14, 19	
	(20) $4(\text{Chlorite}) + 34H^+ = (\text{talc}) + 4(\text{kaolinite}) + 17Mg^{2+} + 24H_2O$		
	(21) $7(\text{Chlorite}) + (\text{quartz}) + 68H^+ = 6(\text{montmorillonite}(Mg)) + 34Mg^{2+} + 54H_2O$		
	(22) $6(\text{montmorillonite}(Mg)) + 2H^+ + 7H_2O = 7(\text{kaolinite}) + 8(\text{quartz}) + Mg^{2+}$		
Mg			

pH① : a_{H^+} is calculated by the equation [2] on the assumption that thermal water in subsurface system is in equilibrium with calcite.pH② : a_{H^+} is calculated by the equation [5] on the assumption that thermal water in subsurface system is in equilibrium with calcite and anhydrite.

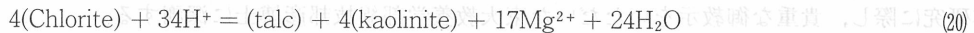
Mg : pH①の場合, Caと同じように地下の温度が100℃以下の場合には(22)式の平衡曲線に近い位置にプロットが多く集まる(Fig 5, 左)。



温度が高くなると(18), (19)式の平衡曲線に近くプロットがくる。



pH②の場合はプロットが全体的に上に移動し, 主としてchloriteが関係する(19), (20), (21)式の平衡曲線に近くプロットがくるようになる(Fig 5, 右)。



以上の解析結果をTable 5に一括する。カルサイトのみ平衡から計算された a_{H^+} を用いたpH①の場合は, (5), (8), (13), 及び(22)式, カルサイト+硬石膏の平衡から計算された a_{H^+} を用いたpH②の場合は(5), (8), (11), (19)~(20)式で示される平衡反応が塩化物泉の陽イオン組成の形成に密接な関係をもっていることがわかる。これを造岩鉱物, の種類としてみるならば, K-mica (muscovite 或は sericite), quartz, montmorillonite, kaolinite, anorthite, chlorite, talc といった鉱物類があげられる。すなわち, 塩化物泉の陽イオン組成には粘土鉱物類が大変重要な役割を果していると考えられる。

温泉水の化学組成に粘土鉱物類やそのイオン交換作用が密接に関係しているという指摘は, 伊豆半島では吉川³⁷⁾(伊東), 湯原³⁸⁾(熱海), 室住²⁾(伊東, 熱海)によって行われ, 最近では水谷ら^{4,5)}, 松葉谷ら³⁾, 酒井⁴⁾, 水上ら^{39,40)}により, feldspar, albite, montmorillonite, chlorite, などの造岩鉱物の役割が議論されている。水上は, 青函トンネル坑内水がNa·Ca-Cl型であるのは, 緑色凝灰岩中のmontmorilloniteのイオン交換作用であり³⁹⁾, また凝灰岩層に浸入した海水及び地表水が低温の系では, smectiteとgypsumによって規制されるというモデルも提唱⁴⁰⁾されている。

今回とりあげた23例の塩化物泉は, Table 1に示したように, No. 1, 4, 6, 7, 19~23はCa > Na型で, 地下温度は最高110℃, 大部分は50~93℃と比較的低温のものが多く, これに対してNa > Ca型は, No. 3, 10~18のように地下温度が110~150℃と高温のものが多い。これら塩化物泉の起源が海水であるとすると, 海水-岩石相互作用が比較的低温で進行した場合はCa > Na型, 高温で進行した場合はNa > Ca型を形成する傾向があるといえよう。今回の解析は, 大きくみれば粘土鉱物類が陽イオン形成に重要な役割を果しているという結果を示したが, 温度との関係でみるならば, 地下温度が低温では, Fig 3~5の左図に示したように, Na, Ca, Mgはいずれもmontmorillonite類が関係する曲線に近くプロットが集まる。また高温では, 例えばNaについては, Fig 3, 右図に示すようにalbiteが関係する(6)式の曲線に近くプロットがくる。MgについてはFig 5, 右図に示すようにchloriteが関係する(19)~(21)式の曲線に近くプロットが集まる。すなわち, 低温ではmontmorillonite類が, 高温ではalbiteやchloriteが関係することを示している。

この解析手法は, 地下温度との関係において, 主要陽イオンの水-岩石相互作用を具体的に示すことができる点に特徴がある。塩化物泉の化学組成と海水-岩石相互作用との関連やこの解析法の問題点については次報で詳述する。

ま と め

伊豆半島海岸地域の塩化物泉について、主要陽イオンと水素イオンの活量比を、地下温度との関係において造岩鉱物の加水分解平衡曲線上にプロットし、その位置から、どのような平衡反応が塩化物泉の陽イオン形成に関係が深いか推定を試みた。その結果、K-mica, feldspar, kaolinite, anorthite, chlorite などが関係する平衡反応が陽イオン組成の形成に密接に関係していることがわかった。この解析手法は、地下温度との関係において、主要陽イオンの水-岩石相互作用を具体的に示し得る点に特徴がある。

本研究に際し、貴重な御教示をいただいた東大教養学部綿抜邦彦博士に深謝する。

文 献

- 1) 益子安, 温泉科学, **22**, 158 (1969)
- 2) 室住正世, 日化, **81**, 713, 719, 903 (1970)
- 3) Matsubaya O, Sakai H., Kusachi I., and Satake H., *Geochem. J.*, **7**, 123 (1973)
- 4) 水谷義彦, 浜砂武聖, 火山, **17**, 123 (1972)
- 5) 水谷義彦, 浅井寛, 浜砂武聖, 火山, **19**, 139 (1975)
- 6) 甘露寺泰雄, 益子安, 温泉科学, **27**, 134 (1976)
- 7) 益子安, 甘露寺泰雄, 田中昭, 温泉工学会誌, **12**, 8 (1977)
- 8) Kanroji Y., *J. Balneological Soc., Japan*, **29**, 76 (1978)
- 9) 甘露寺泰雄, 田中昭, 温泉工学会誌, **13**, 160 (1979)
- 10) 甘露寺泰雄, 佐藤幸二, 田中昭, 地熱, **15**, 217 (1978)
- 11) 甘露寺泰雄, 田中昭, 温泉工学会誌, **14**, 88 (1980)
- 12) 中央温泉研究所, 温泉地科学調査報告書, 静岡県賀茂郡南伊豆町下賀茂温泉, (1979)
- 13) 北野康, 「水の科学」NHKブックス, 118~124 (1970)
- 14) 酒井均, 科学, **45**, No. 3, 145 (1975)
- 15) 遠藤三紀也, 酒井均, 木島宣明, 安山岩-海水間の300°C, 1000bars における反応, 文部省科学研究費総合研究 (A)「水-岩石相互作用に関する地球化学的研究」班会議講演要旨集, 16~18 (1980)
- 16) Mottl M. J. and Holland H. D., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1103 (1978)
- 17) Helgeson H. C., *Amer. J. Sci.*, **266**, 129 (1968)
- 18) Brown P. R. L. and Ellis A. J., *ibid.*, **269**, 97 (1970)
- 19) Helgeson H. C., Brown T. H. and Leeper R.H., 「Handbook of Theoretical Activity Diagrams」, (1973), Freeman, Cooper and Company
- 20) Kajiwaru Y., *Geochem. J.*, **7**, 23 (1973)
- 21) Helgeson H. C., *Amer. J. Sci.*, **267**, 729 (1969)
- 22) Helgeson H. C., Delany J. M., Nesbitt H. W., and Bird D. K., Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals, *Amer. J. Sci.*, Vol. 278-A, (1978)
- 23) 鈴木孝雄, 平野富雄, 田嶋綾子, 大木靖衛, 神奈川県温泉研究報告, 第2巻, 第3号, 121 (1971)
- 24) OKi Y., Hirano T., and Suzuki T., *Bull. Hot Spring Res. Inst. Kanagawa Pref.* **8**, 81 (1977)
- 25) Kramer J. R., *Geochim Cosmochim. Acta*, **29**, 921 (1965)
- 26) Davies C. W., 「Ion Association」(1962) Butterworth and Co. Ltd., London

27) Krauskopf K. B. 「Introduction to Geochemistry」, 75, (1976), McGraw-Hill (N. Y.)
 28) Nakamura H. et al., Bull. Geol. Surv. Japan, 20, 367 (1969)
 29) 中央温泉研究所, 温泉地科学調査報告書, 畑毛, 奈古谷, 宇佐美温泉, (1981)
 30) 中央温泉研究所, 伊東温泉科学調査報告 (1973)
 31) 海野忠一他, 静岡衛研報, 23, 85 (1980)
 32) 中央温泉研究所, 温泉地科学調査報告書, 静岡県賀茂郡南伊豆町下賀茂温泉 (1979)
 33) 鮫島輝彦, 岩橋徹, 黒田直, 伊豆半島の地熱開発に関する基礎調査報告書, (1968), 静岡県
 34) 甘露寺泰雄, 温泉科学, 19, 15 (1968)
 35) 荒木匡, 温泉科学, 24, 20 (1973)
 36) Marshall W. L. and Slusher R., J. Chem. Eng. Data, 13, 83 (1968)
 37) Kikkawa K., Tikkyubutsuri, 9, 95 (1954)
 38) Yuhara K., Mem. Coll. Sci., Univ. Kyoto, Ser. A., 29, No. 3, 283 (1961)
 39) Mizukami M., Sakai. H. and Matsubaya O., Geochem. Cosmochim. Acta, 41, 1201 (1977)
 40) 水上正勝, グリーンタフ中における熱水反応の化学モデル, 日本地球化学会講演要旨集, 2 A 19, 166 (1980)