

# 水圏化学より見た温泉

東京大学教養学部 綿 拔 邦 彦

## 1. はじめに

現在地球に存在する水は地球生成時に宇宙空間の水がコンドライトと共に集積したものであり、地殻の形成の過程において地表に揮発性成分として放出されたものと考えられている<sup>1)2)</sup>。

水は極めて安定な物質であり、地球の重力圏内に保持され、地下水を含めて地球表層において循環し、種々の作用をしている。

温泉活動は熱水 (geothermal water) が地表に湧出あるいは揚湯されたものとして取扱うことができる。今回は水圏における水の挙動のひとつとして温泉を把握することにした。温泉科学会には多くの分野の方々がおられるので、化学の立場で詳細に論じるのではなく、広く一般的な立場から化学の役割を示すことを目的とする。

## 2. 温泉の分類

既によく知られているように、温泉はその含有化学成分から分類される。しかし、ここでは温泉の成因の面から分類すると、むしろ地質学的な分類となる。

### 2・1 火山性温泉

火山活動と直接関係のある温泉で日本の多くの活動的な温泉がこれに属し、火山活動の変遷により温泉活動が左右される。

### 2・2 貫入岩体による温泉

地表面には少なくとも火山活動が認められないが、その地域の地下に火山活動による貫入岩体があり、これが熱源と考えられる温泉、断層線に沿って湧出する場合が多い。

### 2・3 非火山性温泉

地下増温率が、通常の地域と全く同じで、2・1、2・2、にあるように活動的な温泉ではない。深層地下水が何らかの原因で熱が失われず保温され蓄熱された場合である。

ここに3種の温泉を示したが、いずれの場合においても、何らかの熱の供給源があり、ここに水が供給され、この水が加温され、化学成分を溶解し地表に噴出したのが温泉である。従って、ここに水にポイントを合せて、水の特性を語る理由が生じるのである。

## 3. 水の一般的性質

水系を理解するためには、水の性質をまず把握しなければならない。表1に水の物性を示す。1気圧の下では0°Cで氷結し、100°Cで沸とうする。温泉としては25°C以上、100°Cが一般的である。しかし、374.2°Cが臨界温度であり、この温度以上では液体は存在しない。地熱流体は水蒸気となる。融解熱、蒸発熱の高いのは、水素結合が存在するためであり、水素結合による水の構造性はその分子構造によるものであり、その特性の目安として、双極子モーメントが大きいことで示される。水は極性の高いことにより、電解質を多量に溶解するが、溶解平衡については別の項で論ずる。

表1 水の性質

沸点	100°C
融点	0°C
臨界温度	374.2°C
臨界圧力	218気圧
融解熱	1.435kcal/mol(0°C)
蒸発熱	9.719kcal/mol(100°C)
双極子モーメント	1.85D

表2 水の飽和蒸気圧

温度 °C	圧力 mmHg	温度 °C	圧力 気圧
0	4.58	150	4.698
20	17.53	200	15.34
40	55.34	250	39.23
60	149.5	300	84.78
80	355.3	350	163.2
100	760	370	207.5

更に熱水系で問題になるのは、温度により水の蒸気圧の変ることである。表2に水の飽和蒸気圧を示した。100°Cで1気圧になるのはよく知られているが、110°Cで1.4気圧、150°Cで4.7気圧と圧力が高くなり、臨界温度では218気圧となる。従って、熱水の取扱いには圧力を考える必要があり、温泉沈殿物などは、温度の変化と共に圧力の変化に伴うガスの溶解、あるいは脱ガスにより生成する過程を考える必要がある。

#### 4. 熱水の同位体組成

自然界にある水、H<sub>2</sub>Oは2個の水素原子と1個の酸素分子とから成るが、水素には質量数1と2、酸素には質量数16、17、18の安定同位体があり、これらが確率的に存在するため、種々の同位体組成をもった水が存在する。表3にその主な化学種と天然での存在度(%)を示す。

同位体組成のうち、問題となるのはH<sub>2</sub><sup>18</sup>Oと、HD<sup>16</sup>Oで、重水素<sup>2</sup>H(D)と重酸素<sup>18</sup>Oとが測定されている。Dと<sup>18</sup>Oの量は標準との差の千分率‰(パーミル)で与えられている。標準は現在世界的にSMOW(Standard. mean ocean water)スケールが採用されている。この方式は同位体関係の参考書に示されているが、ここでも一般式を示しておく

表3 水の同位体組成と存在度(%)

H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	99.76 (%)
H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	0.17
H <sub>2</sub> <sup>17</sup> O	0.037
HD <sup>16</sup> O	0.032
HD <sup>18</sup> O	0.00006

$$\delta D = \frac{(D/H)_S - (D/H)_R}{(D/H)_R} \times 1000$$

(D/H)<sub>S</sub>は試料中のDと<sup>1</sup>Hの比、(D/H)<sub>R</sub>は標準のDと<sup>1</sup>Hの比である。δ<sup>18</sup>Oの場合には(D/H)の代りに(<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O)を用いることになる。

水の同位体組成の変化は蒸発や化学平衡のときに起るが、蒸発に際しては軽い方の水が水蒸気中に相対的に増加すると考えれば理解しやすい。

図1に天然水の同位体組成を示す。Cは温帯地方、Bは南極地方、Aは南極点付近の降水の同位体組成である。δD = 8 × δ<sup>18</sup>O + 10の関係式はクレイグの式といわれ、地球上の多くの循環水(meteoric water)はほぼこの関係を満たしている。日本海起源の水では定数項が25という値をとる場合が多く、日本海の冬の季節風の影響であると考えられている。

中性ないし弱アルカリ性の温泉水について同位体組成を調べプロットすると図2の様になるといわれている。

A', B', C'は夫々の地域の地表水、あるいは降水の同位体組成である。温泉水は酸素の重くなったAA', BB', CC'のXの位置にあり、A'A, BB', CC'はほぼ平行であり、点Oで交るとい

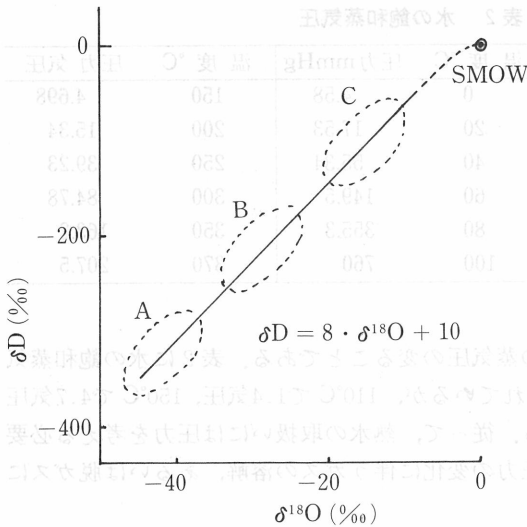


図1. 天然水の同位体組成

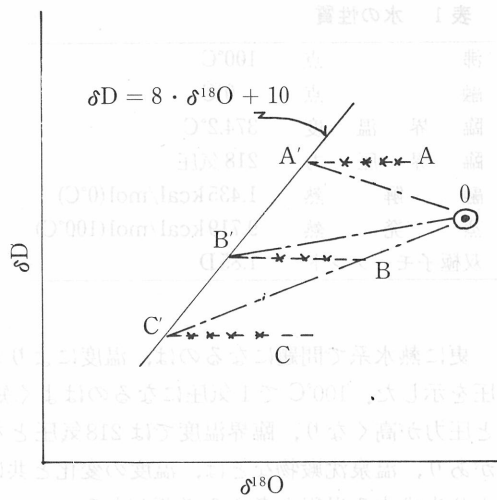


図2. 中性～弱アルカリ性温泉水の同位体組成

ような例がない。

もし、点0に集まるならば、温泉を形成する始源的な水、初生水が考えられるが、現在の所、このような水は見出されていない。

マグマからはじめて放出された水の同位体組成の推定は行われているが、まだ十分確認はされていない。

図2のように温泉水がその地域の地表水よりも  $\delta^{18}\text{O}$  が大きいのは、岩石と水の相互作用で説明されている。岩石の酸素の同位体組成は  $+5 \sim +10 \text{ ‰}$  で、岩石と水の反応で酸素原子の交換が起り、水の  $\delta^{18}\text{O}$  が大きくなる。このような変化を oxygen shift とよんでいるが、この程度は、岩石と水の反応の程度を示す目安となる。

酸性温泉などの場合は水の同位体組成は複雑になるが、このような例は酒井らの文献に詳細に述べられている<sup>3)</sup>。

### 5. 熱水の化学的性質

水は温度が高くなると一般的に電解質をよく溶解するなど常温とは異なる性質を示す。ここでは水の解離がどのように変るかを考えてみることにしよう。



という水の解離は単なる  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$  として取扱い、本来活動度 (activity) で取扱うべきところも概念をとらえるために濃度で近似することにする。

水素イオンと水酸化物イオンとの中和反応が次の様に発熱反応である事から、



水の解離は高温ほど進行する事は予想される。水の解離は平衡反応であるから、系のギブスエネルギーを用いると次の関係がある。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

平衡が成立しているとき  $\Delta G = 0$  であるから

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

よって 
$$-\ln K = \frac{\Delta G^0}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

△G<sup>0</sup>が定数であれば、lnKと1/Tとは直線関係にある。この関係を示したのが図3である。

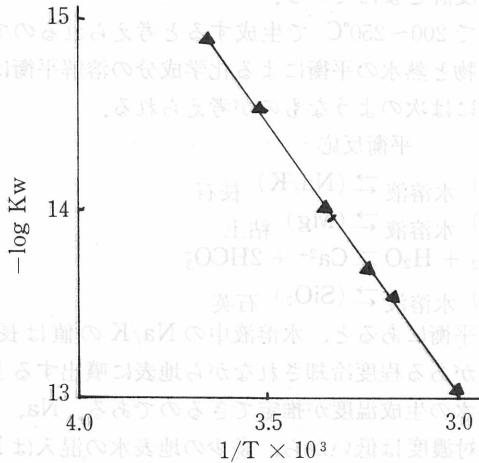


図3. 水の解離と温度との関係

この関係が、高温においても成立すると仮定すると次の関係式が得られる。

$$Y = -0.034X + 14.9$$

ここでXは温度°CでYは水の解離のイオン積の対数の逆数である。

これを利用し、中性の水は [H<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>] として、種々の温度での水のpHを求めてみると次のようになる<sup>4)</sup>。

温度°C	pH	温度°C	pH
25	7.0	200	4.1
60	6.5	250	3.2
100	4.7	300	2.4

少なくとも高温においては、反応しうる水素イオンの量は多く、高温で岩石との相互作用は著しくなることが示される。

なお、水のイオン積に対する圧力の効果もあり、圧力により、イオンの解離は変化する。一般に電解質では、イオンに解離することにより、水溶液中のイオンの数が増加し、このイオンが周囲の水を引きつけるので、体積が減少する効果があり、加圧はイオンへの解離を促進するのが普通である。

25°C, 75°Cにおける圧力効果を次に示す。

$$-\log Kw = a - b \times 10^{-3}p + c \times 10^{-8}p$$

	a	b	c
25°C	13.98	0.323	1.40
75°C	12.68	0.297	1.17

ここでpは圧力で単位はbarである。

温泉水が地下で高温、高圧で生成される場合、温度と圧力の両方の効果があることを考える必要がある。

### 6. 化学温度計

前述のように、化学平衡はギブスエネルギーに関係し、平衡定数は温度の関数となる。このことを岩石—水平衡に利用すると地下における熱水生成時の温度を推定することができる。これを地質温度計とか地球化学的温度計とよんでいる。

熱水は地下 1,500m ぐらいで 200~250°C で生成すると考えられるので、特別の気体が関与する反応を除けば、岩石中の鉱物と熱水の平衡による化学成分の溶解平衡は温度のみの関数と考えてよい。水と岩石の平衡反応には次のようなものが考えられる。

元素	平衡反応
Na, K	(Na/K) 水溶液 $\rightleftharpoons$ (Na/K) 長石
Mg	(Mg) 水溶液 $\rightleftharpoons$ (Mg) 粘土
Ca	$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$
SiO <sub>2</sub>	(SiO <sub>2</sub> ) 水溶液 $\rightleftharpoons$ (SiO <sub>2</sub> ) 石英

例えば、水溶液と長石とが平衡にあると、水溶液中の Na/K の値は長石と接している熱水の温度によりきまる。この熱水がある程度冷却されながら地表に噴出すると、地表で得られた熱水の Na/K の値から、地下の熱水の生成温度が推定できるのである。Na, K は沈殿、吸着されにくいし、地表水の Na, K の絶対濃度は低いから、多少の地表水の混入は Na/K の値を大きく変えない。最近ではこれにカルシウムの補正項を加えた関係式も提出されている。

また、熱水中のシリカ濃度も、岩石—水相互作用の温度を示す有効な成分である。シリカは無定形、ユロイド状で熱水に入るが、冷却されても過飽和で前の状態を保存していることが多い。

これらの方法で地下の熱水の生成温度を ±10°C 程度で推定できる場合が多い、以下に 2, 3 の計算式を示す。

$$\text{SiO}_2 \text{ (ppm)} \quad T \text{ (K)} = \frac{1533.5}{5.768 \log \text{SiO}_2}$$

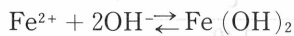
$$\text{Na/K (ppm)} \quad T \text{ (K)} = \frac{855.6}{\log (\text{Na/K}) + 0.8573}$$

このほか、酸素同位体を用い SO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O 系の <sup>18</sup>O, <sup>16</sup>O の値から温度を求める方法もある。いずれにせよ、これらの方法は近似的なものであり、岩石—水相互作用の逐次平衡、や混合モデルを用いてよりよい近似へと進んでいるが実用的には有用である。

### 7. 溶解平衡

温泉水は地表に湧出すると、圧力の変化、溶存ガスの放出、酸素との接触、水温の低下などにより、沈殿物を生成する。ここでは簡単に水酸化物の溶解平衡を取扱ってみよう。簡単の為に活動度を用いず、濃度で取扱う。

地下内部は還元的であるので、鉄は Fe<sup>2+</sup> で存在する。



$$[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = K_{\text{sp}} = 10^{-15.15}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]^2} = K_{\text{sp}} \frac{[\text{H}^+]^2}{K_w^2}$$

$K_w = 10^{-14}$  (水のイオン積)

$$[Fe^{2+}] = 10^{-15.1} \times \frac{[H^+]^2}{10^{-28}}$$

$-\log [Fe^{2+}] \equiv p[Fe^{2+}]$  とおくと

$$p[Fe^{2+}] = -12.9 + 2pH$$

これが pH による  $[Fe^{2+}]$  の濃度の表現である。同様にして、

$$p[Fe^{3+}] = -4 + 3pH$$

$$p[Al^{3+}] = -9.7 + 3pH$$

$p[Al^{3+}] = 12.7 - pH$  ( $[Al(OH)_4]^-$ ) の各関係が得られる。これを図に示したのが図4で、 $pM = 10^{-4}$ 、すなわち金属イオンの濃度が  $10^{-4}$  モル/l 以下になると沈殿生成と考えると、図の点線となり、この交点の pH がその条件となる。

$Fe^{2+}$  が完全に沈殿するには pH8.5 以上、 $Fe^{3+}$  なら 2.7 以上という事になる。またアルミニウムが完全に沈殿するには pH4.6 から 8.7 の間の pH が必要である。

同様のことを炭酸カルシウムについて行くと、 $P_{CO_2}$  も関係し、 $25^\circ C$ 、1 気圧では次の関係が得られる<sup>7)</sup>。

$$\log [Ca^{2+}] = 9.9 - 2pH - \log P_{CO_2}$$

もし、大気と平衡にあるとして  $P_{CO_2}$  を代入すると

$$\log [Ca^{2+}] = 13.4 - 2pH$$

炭酸カルシウムが大気圧の下で完全に沈殿するためには pH は 8.7 以上でなければならない。

以上の関係はあくまで基本的な関係であり、自然界では、溶液の濃度が高いと、イオン強度による補正、圧力による補正などが加わり、さらには反応速度の因子が加わり、現象はずっと複雑になる。

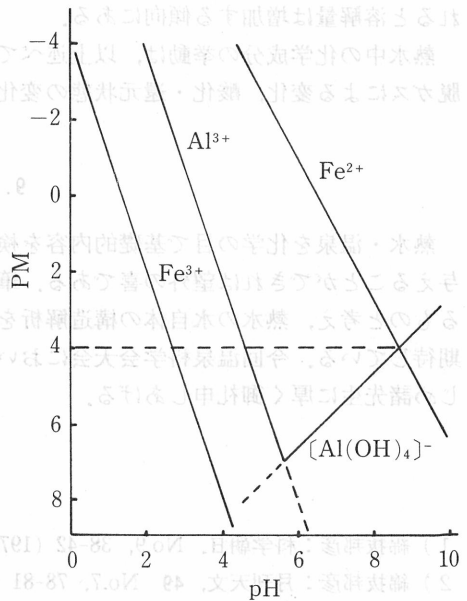


図4. 水酸化物の溶解挙動

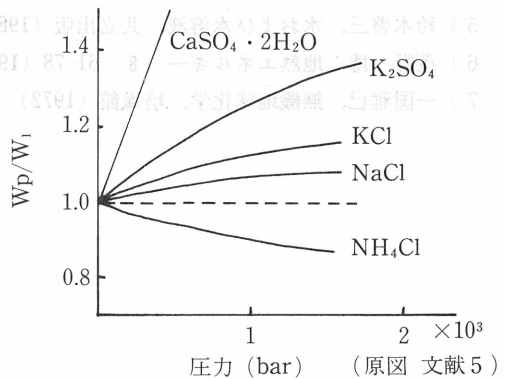


図5. 圧力による塩の溶解量の変化

### 8. 圧力による塩の溶解度の変化

一般に塩の溶解度はイオン強度の増加と共に増加し、圧力の増加と共に増加する。

例えば、炭酸カルシウムの海水中への溶解では、500気圧で1.88倍(1.79)、1,000気圧で3.56倍(3.18)に増加する。( )内はアラレ石の場合であり、それ以外は方解石の場合である。アラレ石の方が影響が相対的に小さいのは、アラレ石の方が結晶が密なためであると考えられる。

文献5の原図により圧力による溶解度の変化を図5に示した。Wp は p bar の圧力のときの溶解量、W1 は 1 気圧のときの溶解量を示す。温度は  $25^\circ C$  である。

一般に、フッ化カルシウムや、硫酸カルシウム、炭酸カルシウムのような難溶性の塩は加圧さ

