

# コンピュータ・シミュレーションによる 北投石生成機構

東京大学教養学部化学教室

大沢 信二, 綿抜 邦彦, 高野穆一郎

(昭和63年 8 月 8 日受付, 昭和63年11月12日受理)

## Computer-aided Estimation of Precipitation Mechanism of Hokutolite

Shinji OHSAWA, Kunihiko WATANUKI and Bokuichiro TAKANO

Department of Chemistry, College of Arts and Sciences, The University of Tokyo

(Received August 8th, Accepted November 12th, 1988)

### Abstract

A formation mechanism of hokutolite is proposed on the results of high temperature speciation of chemical components in hot spring water. It is explained why the hokutolite precipitation is confined to Tamagawa and Hokuto hot springs and not observed at Nasu and Manza hot springs. At high temperature main chemical species containing  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $SO_4^{2-}$  in acid hot spring water are  $BaCl^+$ ,  $PbCl^+$  and  $HSO_4^-$ , respectively and the variations of  $BaCl^+/Ba^{2+}$ ,  $PbCl^+/Pb^{2+}$  and  $HSO_4^-/SO_4^{2-}$  with temperature are likely to control the formation of hokutolite.

### 1. まえがき

秋田県玉川温泉, 台湾北投温泉は, その温泉水から北投石( $(Ba, Pb)SO_4$ )を生成している温泉として知られている. これらの温泉および北投石の地球化学的研究は, 多くの人々によってなされており<sup>1-9)</sup>, 温泉水の性質, 北投石の成因など大筋のところは明らかにされた. しかし, これらの研究では温泉水が地表に湧出したのちの現象に議論が集中しており, 湧出以前すなわち地下での温泉水の化学的性質, 鉱物の挙動などについては, 岩崎ら<sup>10)</sup>や神谷<sup>21)</sup>による温泉水の湧出機構についての研究, 南<sup>11)</sup>や一國<sup>12)</sup>によるバリウムの起源についての研究があるが, 意外に少ない. 1906年, 岡本要八郎による北投石(台湾北投温泉産)の発見以来80年近くもこの種の問題が取り上げられなかったのは, 玉川の温泉水が酸性が強く高温であり, 多量に湧出することから温泉利用の面でのボーリングの必要性のなかったこと, 地下深部の高温高压の水の性質, 化学種の溶存状態を知る適当な方法論がなかったことが原因と考えられる.

筆者らは, 温度上昇により溶解度積 $K_{sp}$ が小さくなる<sup>13)</sup> 重晶石( $BaSO_4$ )がなぜ地表に産出するのかという疑問に直面した. その理由としてもっと理解しやすいのは, 温度上昇にともなって

活量の積  $a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$  の値が減少し  $K_{\text{SP}}$  の値よりも小さくなるのではないかということである。そこで、この説が妥当かどうかを検討するためコンピュータによる高温における溶液の化学種組成の計算を行なうことにした。

本報告では、計算の結果得られた様々な知見にもとづいて北投石および含鉛重晶石の成因について考察する。

## 2. 計 算

溶液の化学種組成の計算に用いたコンピュータ・プログラムは、“SOLVEQ BASIC VERSION”<sup>14, 15)</sup> を酸性の温泉水に適用できるように手を加えたものである。計算の概略は次の通りである。(1) 地表で採取した温泉水の化学分析値を用い、熱力学平衡定数を代用して各化学種の濃度を計算し、イオン強度を算出する。(2) このイオン強度と Extended Debye Hückel 式を用いて活量係数を計算し、濃度平衡定数を算出する。(3) 質量作用の式と質量保存の式を連立させて各化学種の濃度を計算する。(4) (3) で得られた各化学種の濃度よりイオン強度を計算し、(1) で算出したイオン強度と比較しその差が一定の値におさまるまで(2)~(4)を繰り返す。(5) 計算が収束したら計算結果を出力する。高温における計算は pH に関する保存量一定という制約条件をつけ(1)~(5)の計算を行なう(計算の詳細については、文献14, 15を参照のこと)。計算で考慮した化学種を次に示す。

Na :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NaCl}^0$ ,  $\text{NaSO}_4^-$ ,  $\text{NaH}_3\text{SiO}_4^0$

K :  $\text{K}^+$ ,  $\text{KCl}^0$ ,  $\text{KSO}_4^-$

Ca :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaSO}_4^0$

Mg :  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MgSO}_4^0$

Fe :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{FeCl}^+$ ,  $\text{FeCl}_2^0$

Al :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlSO}_4^+$ ,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$

Pb :  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{PbCl}^+$ ,  $\text{PbCl}_2^0$ ,  $\text{PbCl}_3^-$ ,  $\text{PbCl}_4^{2-}$ ,  $\text{PbSO}_4^0$ ,  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$

Ba :  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{BaSO}_4^0$ ,  $\text{BaCl}^+$

Si :  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4^0$

S :  $\text{H}_2\text{SO}_4^0$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}^0$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$

Cl :  $\text{Cl}^-$

H :  $\text{H}^+$

なお、Ca, Mg, Fe, Al, Ba については  $\text{OH}^-$  を含む化学種を導入したが実質的には問題にならなかった。また、鉛、バリウムの化学種の様々な温度における平衡定数は鉛については Kharaka and Barnes<sup>13)</sup>、バリウムについては Kharaka and Barnes<sup>13)</sup> および Rimstidt<sup>16)</sup> の収集値を追加した。実際の計算は、温泉貯留層—地表間で物質の出入がなく、温泉水は地下において各温度で平衡を保ちながら上昇してくるという単純な系を仮定し、地表で採取した試料の分析値と分析の際の温度および pH を入力して 25—300℃ の任意の温度で行なった。

計算の対象とした温泉は、玉川温泉、北投温泉の他に那須湯本温泉、万座空噴温泉、川原毛温泉である。本計算に用いるデータを全て充足した分析値はないので、いくつかのデータは他の分析値から補った。特にバリウムの分析値の記載されたものは少なく、欠けているものについては推定値を入力した。バリウムは微量成分でありイオン強度、活量係数の計算に大きな変化を及ぼさないので大勢に影響はないと考えられる。計算に用いた分析データを Table. 1 に示す。

Table 1 Analytical data for computer simulation (mg/l)

	Tamagawa Obuki (64.7.21)	Tamagawa Yu-daki (65.7.21)	Hokuto (60.6.7)	Nasu Yumoto	Manza Karabuki (86.9.29)	Kawarage (69.4.25)
Temp./°C	98	25	93 * <sup>1</sup>	70	80	98
pH	1.2	1.7	1.23	1.5	1.38	1.6
Cl <sup>-</sup>	3174	625	4410	169	1110	1921
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1254	348	3190	2044	4920	1599
Na <sup>+</sup>	110	18.5	1200	22.2	618	77
K <sup>+</sup>	21.5	10.0	466	7.1	145	44
Ca <sup>2+</sup>	168	37.0	256	63.6	56.8	81.3
Mg <sup>2+</sup>	46.9	30.7	76.5	30.5	278	204
Fe <sup>2+</sup>	85.5	20.0	139	27.5	10.1	105
Al <sup>3+</sup>	99.1	26.9	156	85.2	70.5	111
SiO <sub>2</sub>	317 * <sup>1</sup>	130 * <sup>3</sup>	147	147	340	130 * <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> S	20 * <sup>1</sup>	2 * <sup>4</sup>	20 * <sup>5</sup>	34.5	—* <sup>2</sup>	—* <sup>2</sup>
Pb <sup>2+</sup>	1.59	0.32	2.4 * <sup>4</sup>	0.07	—* <sup>2</sup>	1.28
Ba <sup>2+</sup>	0.82	0.18	0.4 * <sup>6</sup>	0.00n	—* <sup>2</sup>	—* <sup>2</sup>

Tamagawa Obuki & Yu-daki: After B. Takano (1967)<sup>9)</sup>

Hokuto: Unpublished data by S. Ohsawa & Y. Fujiwara (1988)

Nasu Yumoto: After N. Ikeda (1955)<sup>19)</sup>

Manza Karabuki: Unpublished data by S. Ohsawa (1988)

Kawarage: After B. Takano (1972)<sup>18)</sup>

\*<sup>1</sup>: After I. Iwasaki et al (1963)<sup>10)</sup>

\*<sup>2</sup>: Not determined.

\*<sup>3</sup>: Solubility of amorphous silica at room temperature<sup>20)</sup>

\*<sup>4</sup>: After B. Takano (1972)<sup>18)</sup>

\*<sup>5</sup>: Considered to be equal to Tamagawa Obuki's value

\*<sup>6</sup>: After I. Suganuma (1950)<sup>1)</sup>

### 3. 考 察

本研究ではFig. 1に示すような単純なモデルを考え考察を行なう。すなわち熱水貯留層において形成された温泉は地表への通路を上昇して地表に湧出するが、この間通路では温泉水への物質の出入はなく、また、上昇の途中で温泉水の沸騰および酸化還元反応も起こらないとする。言い換えれば、温泉水中の各化学種の濃度は温度と圧力によってのみ決まると仮定する( $m=f(p, t)$ ,  $m$ : 化学種の濃度,  $p$ : 圧力,  $t$ : 温度)。さらに、温泉水は上昇の過程で各温度で平衡を保ちながら移動するものとする。以上のような仮定を行なえば、地表で得られた温泉水の分析値を用いて温度のみを変化させた溶存化学種組成の計算を行なうことにより、地下深部における温泉水中の化学種組成を見積ることができる。

計算の妥当性を検討するために温泉水採取温度における各温泉水の $a_{Ba^{2+}}$ ,  $a_{SO_4^{2-}}$ を $pBa-pSO_4$ 図[Fig. 2]にプロットし、重晶石に対する飽和の状態を検討した。玉川温泉大沸、北投温泉ではほぼ重晶石の飽和線上に位置し、玉川温泉湯滝では過飽和領域にある。北投温泉の北投石の産状については不明な点が多いため検討できなかった。玉川温泉については次のように示すことができる。すなわち、大沸—湯滝間の湯川で北投石が生成しており生成の原因は流下に伴う温度およ

び塩濃度の低下によるものと考えられているが<sup>9)</sup>、計算結果はこれを妥当とするものである。那須湯本温泉のバリウムの分析値は不詳であるが最大値の0.009mg/lを採用しても重晶石については不飽和領域に位置し、重晶石ないし北投石の産出がないという野外観察と一致する。したがって少なくとも湧出温度付近における計算結果は十分信頼性のあるものと考えられる。

次に高温における温泉水の重晶石に対する飽和の状態をみるために、300℃における玉川温泉大沸と北投温泉の $a_{Ba^{2+}}$ 、 $a_{SO_4^{2-}}$ を同じくFig. 2にプロットした。これから明らかのように、両温泉では高温においては重晶石の不飽和領域にあり重晶石は沈澱しないことが明らかにされた。そこで、重晶石が沈澱を開始する具体的な温度を示すために、鉱物の温泉水に対する飽和度を表すファクター(S)を(1)式により定義し温度との関係を求めその結果をFig. 3に示した。なお、S

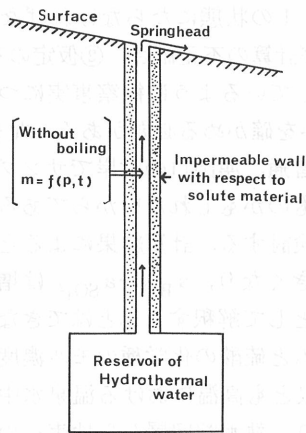


Figure 1 Model of a hot spring for calculation and discussion. Symbols  $m$ ,  $p$  and  $t$  represent molarity, pressure and temperature, respectively.

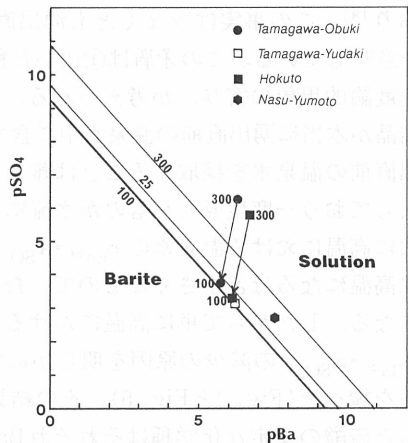


Figure 2 pBa-pSO<sub>4</sub> diagram for barite-hydrothermal solution system. Lines in the figure are saturation lines of barite at various temperatures. Numbers in the figure represent temperature (°C).

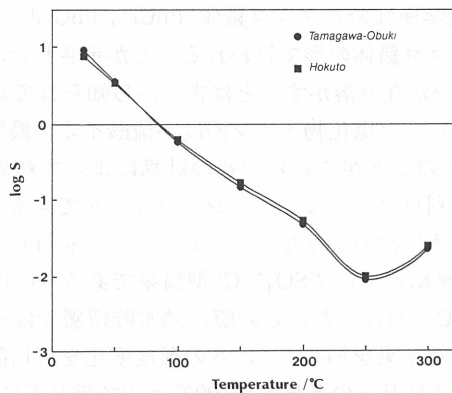


Figure 3 log S vs temperature of barite in the Tamagawa hot spring (Obuki) and the Hokuto hot spring waters at elevated temperature.

の計算に必要な鉱物の溶解度積は、Kharaka and Barnes の収集値<sup>13)</sup> および Helgeson の値<sup>22)</sup> を用いた。

$$S = \frac{a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{K_{\text{SP}}} \quad (1)$$

ここで、 $S < 1$  のとき不飽和、 $= 1$  のとき飽和、 $> 1$  のとき過飽和を示す。Fig. 3 に示すように玉川、北投の両温泉では温泉水の湧出温度より高い温度で重晶石に関して不飽和であることが明らかである。一般に地下での温泉水の温度は湧出温度よりも高いと考えられるので、この結果は地下で重晶石の生成はなく地表に至って初めて生成することを示唆する。しかし、この計算には若干の問題点がある。計算によれば北投温泉、玉川温泉ともに地表に湧出後、北投石を沈澱することになるが、玉川温泉では湧出直後の温泉中には北投石の微結晶が存在することが見出されており<sup>18)</sup>、この事実は少なくとも湧出直前に温泉水は  $S > 1$  の状態にならなければならないことを意味している。この矛盾は①用いた種々のデータおよび計算の不正確さ、②仮定の不的確さ、③速度論的現象の寄与、が考えられる。一方、南<sup>2)</sup>も指摘しているように観察事実についても、微結晶が本当に湧出直前の温泉水中に含まれているかどうかを確かめる必要がある。なぜならば、湧出直前の温泉水を採取することは難しく、玉川大沸では普通、湧出口の対岸でサンプリングを行っており一度生成したものが水流により舞い上がったものかもしれないからである。

次に高温における温泉水の  $a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$  の減少の原因を検討する。計算結果によるとイオン強度は高温になるほど小さくなるので、むしろ活量係数は大きくなり、 $a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$  は増加することになる。したがって単に高温におけるイオン強度の問題として解釈することはできない。そこで  $a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$  の減少の原因を明らかにするためにバリウムと硫酸の化学種のモル濃度と温度の関係を調べた (Fig. 4 と Fig. 5)。その結果玉川、北投両温泉とも高温における温泉水中ではバリウムと硫酸の安定な化学種はそれぞれ  $\text{BaCl}^+$ 、 $\text{HSO}_4^-$  であり、熱水貯留層から地表へのバリウムイオンと硫酸イオンの輸送は主に  $\text{BaCl}^+$ 、 $\text{HSO}_4^-$  の形で行われていると考えられる。他の化学種 ( $\text{NaSO}_4^-$ 、 $\text{KSO}_4^-$ 、 $\text{CaSO}_4^0$ 、 $\text{MgSO}_4^0$ 、 $\text{AlSO}_4^+$ 、 $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$ 、 $\text{BaSO}_4^0$ ) はいずれも温度が高くなるにつれてその存在比は減少する。一方、北投石のもう一つの成分である鉛についてもバリウムと同様に方鉛鉱 (Galena:  $\text{PbS}$ )、硫酸鉛鉱 (Anglesite:  $\text{PbSO}_4$ ) についての  $S$  を 25–300°C で計算すると Table. 2 のようになる。この結果から (少なくとも 300°C 以下において)、玉川、北投の両温泉では、方鉛鉱、硫酸鉛鉱の沈澱も起こらないことが明かとなった。また鉛イオンもバリウムと同様に高温において安定な化学種は鉛のクロロ錯体 ( $\text{PbCl}^+$ 、 $\text{PbCl}_2^0$ ) であり、熱水貯留層から地表への鉛の輸送は主に鉛のクロロ錯体の形で行われることが示された。

高温の  $\text{NaCl}$  溶液が  $\text{BaSO}_4$  をかなり溶かすことは古くから知られており<sup>19)</sup>、玉川温泉、北投温泉の鉛、バリウムの起源については塩化物イオン濃度が硫酸イオン濃度より高いことが原因であろうと考えられてきた<sup>18)</sup>。このことがこれら一連の計算によって初めて定量的に理解されたといえる。計算機化学の最大の利点の一つはシミュレーションができることである。そこで上記のことをさらに積極的に示すために次のようなシミュレーションを行なった。すなわち、イオン強度、湧出温度、pH が玉川温泉に似ていて  $\text{SO}_4 > \text{Cl}$  型温泉である万座温泉である万座空噴温泉について同様の計算を 25–300°C で行なった。この際、熱水貯留層では玉川温泉と同じバリウム、鉛濃度をもつと仮定した。計算結果を Fig. 7 に、 $S$  の温度変化を玉川温泉、北投温泉の  $S$  とともに Fig. 6 に示す。玉川温泉、北投温泉の温泉水が 100°C 近辺で重晶石について飽和するのに比べ、万座空噴温泉では 200°C 近辺で重晶石について飽和する。これは地下の熱水貯留層中で岩石からバリウムが溶脱され温泉水中に含まれるようになって、上昇途中で沈澱してしまう可能性を示すものである。さらに、この可能性を定量的に示すと次のようになる。万座空噴の水が 200°C から

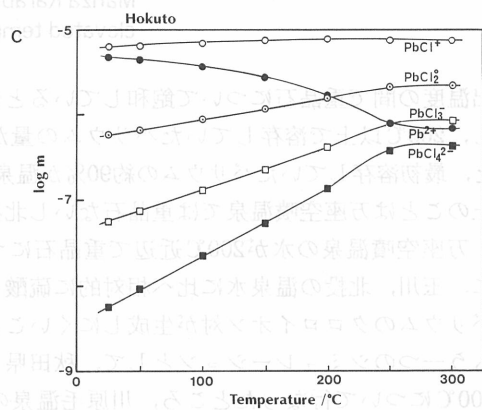
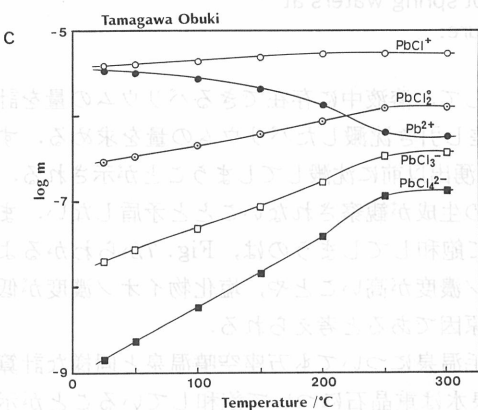
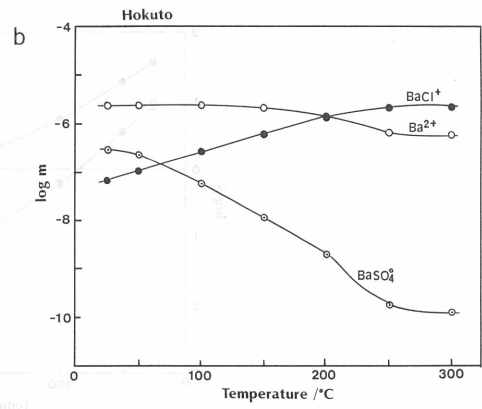
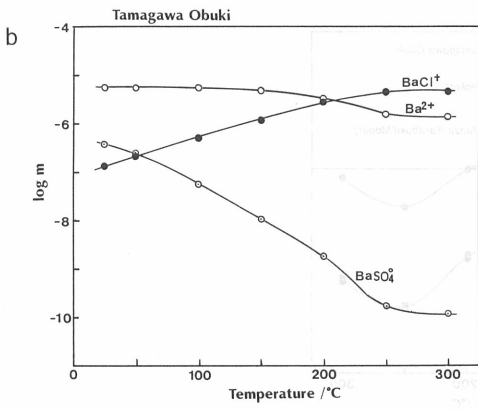
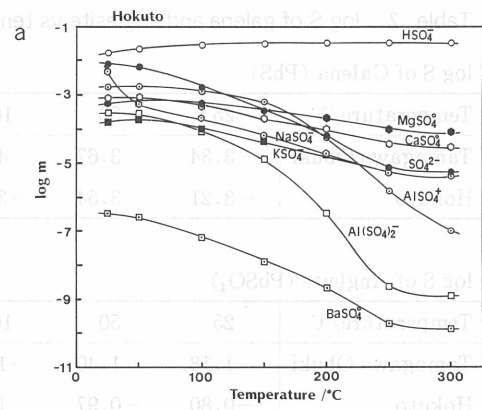
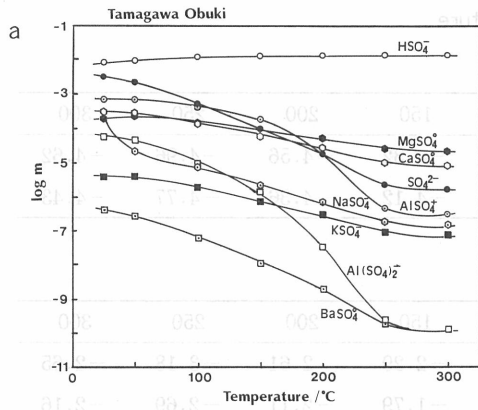


Figure 4 Molarity of chemical species for the Tamagawa hot spring (Obuki) water at elevated temperature.  
 a: sulfate species, b: barium species, c: lead species

Figure 5 Molarity of chemical species for the Hokuto hot spring water at elevated temperature.  
 a: sulfate species, b: barium species, c: lead species

Table 2 log S of galena and anglesite vs temperature

log S of Galena (PbS)							
Temperature/°C	25	50	100	150	200	250	300
Tamagawa Obuki	-3.34	-3.67	-4.09	-4.32	-4.56	-4.96	-4.62
Hokuto	-3.21	-3.54	-3.92	-4.12	-4.36	-4.77	-4.43
log S of Anglesite (PbSO <sub>4</sub> )							
Temperature/°C	25	50	100	150	200	250	300
Tamagawa Obuki	-1.18	-1.40	-1.90	-2.29	-2.61	-3.18	-2.65
Hokuto	-0.80	-0.97	-1.42	-1.79	-2.11	-2.69	-2.16

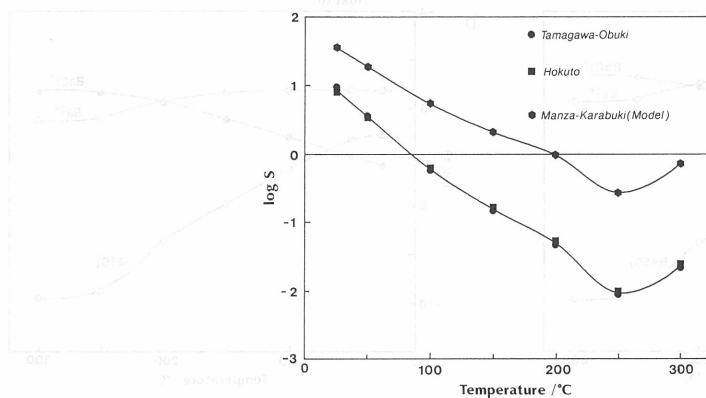


Figure 6 log S vs temperature of barite for the Manza Karabuki hot spring waters at elevated temperature.

湧出温度の間で重晶石について飽和していると仮定して、溶液中に存在できるバリウムの量を計算し、200°C以上で溶存していたバリウムの量から差し引き沈澱したバリウムの量を求める。すると、最初溶存していたバリウムの約90%が温泉水の湧出以前に沈澱してしまうことが示される。以上のことは万座空噴温泉では重晶石ないし北投石の生成が観察されないことと矛盾しない。また、万座空噴温泉の水が200°C近辺で重晶石について飽和してしまうのは、Fig. 7からわかるように、玉川、北投の温泉水に比べ相対的に硫酸イオン濃度が高いことや、塩化物イオン濃度が低くバリウムのクロイオン対が生成しにくいことが原因であると考えられる。

もう一つのシミュレーションとして、秋田県川原毛温泉についても万座空噴温泉と同様な計算を100°Cについて行なったところ、川原毛温泉の温泉水は重晶石について飽和していることが示された。川原毛温泉の温泉水からは重晶石ないし北投石が生成していないことが知られているので<sup>18)</sup>、計算結果と観察の矛盾は推定したバリウムの値が大きすぎたためと考えられる。そこで、川原毛温泉の温泉水が重晶石に飽和しているとして重晶石の溶解度積からバリウムの濃度を計算したところ、 $2 \times 10^{-6}$ M程度であった。以上のことから川原毛温泉のバリウム濃度は0.3mg/l程度以下であることが予想される。

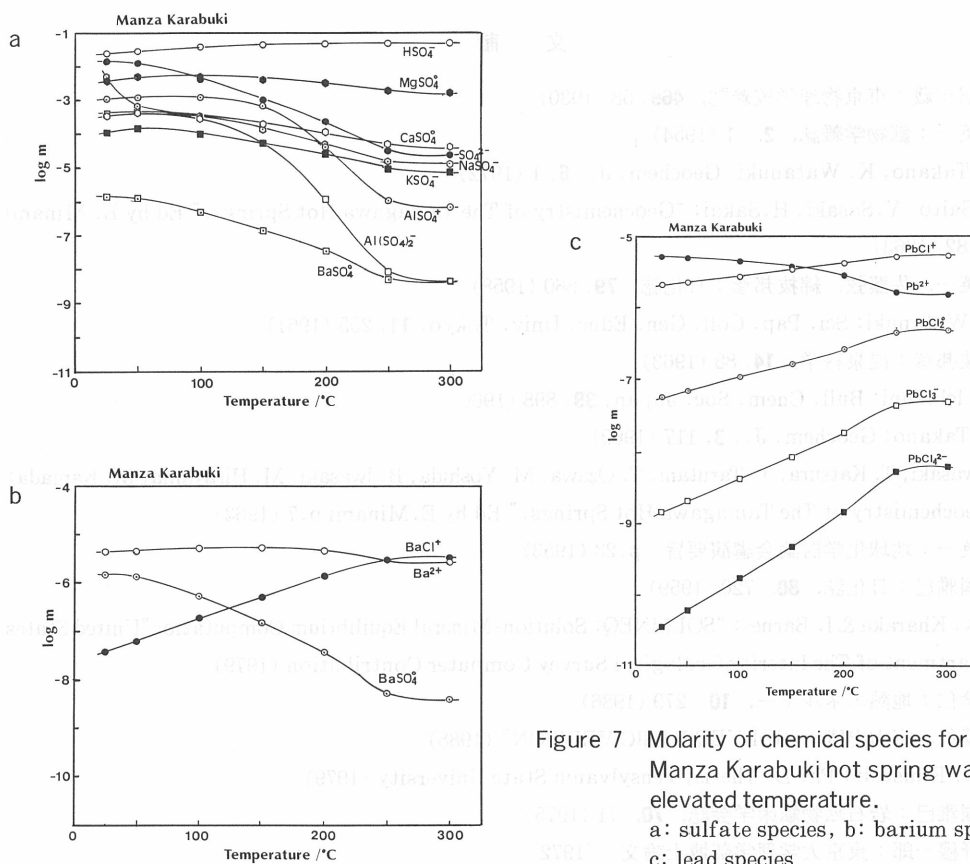


Figure 7 Molarity of chemical species for the Manza Karabuki hot spring water at elevated temperature.

a: sulfate species, b: barium species, c: lead species

#### 4. ま と め

コンピュータ・シミュレーションにより玉川温泉，北投温泉の温泉水の化学的性質，北投石の成因などについて考察を行なった．その結果，次のようなことが明らかとなった．

- ①玉川温泉，北投温泉の温泉水は湧出温度において重晶石に関して飽和している．また那須湯元温泉の温泉水は重晶石に関して不飽和である．以上のことは野外における観察事実と矛盾しない．
- ②玉川，北投両温泉の温泉水は，湧出温度で重晶石に関して飽和であり，それ以上の温度では不飽和である．万座空噴温泉の温泉水は，200°C付近で重晶石に関して飽和し湧出までに溶存バリウムの約90%を沈澱する．この結果は，北投石が玉川，北投両温泉に産出し，万座空噴温泉に産出しないことを説明していると考えられる．
- ③ $\text{Cl}^-$ を多量に含む温泉では，高温高压下で安定なバリウム，鉛，硫酸の化学種はそれぞれ $\text{BaCl}^+$ ， $\text{PbCl}^+$ ， $\text{HSO}_4^-$ である．温泉水中の $\text{BaCl}^+/\text{Ba}^{2+}$ ， $\text{PbCl}^+/\text{Pb}^{2+}$ ， $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比の温度変化は $\text{Cl} > \text{SO}_4$ 型酸性温泉における北投石の生成と密接な関係がある．

最後に，実験の面で援助していただいた東京大学大学院生藤原佳子氏に感謝します．



