

平成7年9月

日本温泉科学会第48回大会

特別講演

岩石の変質と温泉の化学成分

東京工業大学名誉教授

小坂 丈 予

Rock Alteration and Chemical Components in Hot Spring Water

Joyo OSSAKA

Professor Emeritus, Tokyo Institute of Technology

1. ま え が き

温泉, 特に火山を起源とする酸性泉では, その熱と溶存成分中の Cl^- , SO_4^{2-} 等の陰イオンは主として火山ガスから, また Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ 等の主要陽イオンは周囲の岩石から供給され则认为られている. 今回はこれら陽イオンが, 比較的難溶性とされている珪酸塩よりなっている岩石から, どのような過程を経て, 可溶性成分として温泉水中に供給されるかについて, 筆者のこれまでの経験にもとづいて解説したいと考える.

2. 火山ガスからの成分と熱の供給

火山ガスについては, これまで多くの研究が行われて来ているが, ここでは本邦各地の多数の火山について行われた, 火山ガスの膨大な化学分析の結果をもとにして得られた, 岩崎岩次・小沢竹二郎らによる, 火山ガス成分と孔口のガス温度との関係を示す経験則について説明する.

表1に示すように, 高温のガスに於ては HF , HCl , SO_2 , H_2S , CO_2 , N_2 , H_2 など多くの成分が含まれており, それより低い温度になるに従って, その種類が少くなり, またお互いの量比も変化する事が判明している.

これらの火山ガスがマグマから分

表1 噴気孔温度による火山ガスの分類

化 学 成 分	温 度
H_2O , HF , HCl , $\text{SO}_2 > \text{H}_2\text{S}$, CO_2 , $\text{N}_2 < \text{H}_2$	1200-800°C
H_2O , HF , HCl , $\text{SO}_2 > \text{H}_2\text{S}$, CO_2 , $\text{N}_2 > \text{H}_2$ H_2O , $(\text{HF}, \text{HCl}), \text{SO}_2 \leq \text{H}_2\text{S}$, CO_2 , N_2	800-100°C
H_2O , $\text{SO}_2 < \text{H}_2\text{S}$, CO_2 , N_2	100- 60°C
H_2O , H_2S , CO_2 , N_2	< 60°C

離上昇し、地表付近の地下水と接触すると、上述の諸成分のうち、比較的溶解度の大きなHClやSO₂などは急速に地下水と反応・溶解し、H₂Sの一部も酸化してSO₂とともに最終的にはSO₄²⁻となり、強酸性を呈する。

それと同時に、これらの地下水は高温の火山ガスから熱を与えられ、温度が上昇する。地下のマグマからの熱の供給は、熱伝導度の小さい岩石を通じての直接の伝導よりも、気体であるために移動速度も速く、温度も高くまで上昇する火山ガスの方が、より多量の熱エネルギーを搬送するであろうと考えられている。

3. 岩石の変質現象

3-1. 各種条件下での岩石の変質

a) 条件によるSiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ 3成分の変化傾向

前述のようにして生成した初期の高温・強酸性の温泉水は、接触している周囲の岩石と反応して、岩石中に含まれる多くの成分を取り込むため、中和も進みpHが上昇して来る。一方岩石自体もその組成が溶脱により変化する。それに伴って温泉と岩石との反応も当然異なったものになって来る。

またこのほかにも岩石の変質については、雨水や大気中のCO₂などによる弱酸性または中性に近い風化変質現象が地表では行われており、地表下では塩基過剰の熱水による変質や海水との反応によるアルカリ性の変質なども行なわれている。

このような諸条件下での変質生成物中から、筆者らの行った多数の化学分析値をもとにして、SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ (FeOを含む) 3成分図にプロットした(図1)。それによると原岩(□印)を中心として強酸性の条件下で変質したものは、主として原岩とSiO₂との間(○印)に、弱酸性または中性では、この図の右方(●, △印)に、アルカリ性の場合には上方に分布している(▲印)。

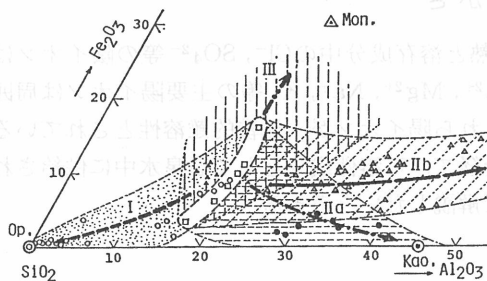


図1 各条件下での変質物のSiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ (FeO)の組成範囲

によって生じる二次鉱物は主として酸性の時には蛋白石(オパール)(◎)、中性ではアロフェン或はハロイサイト(◎), アルカリ性ではモンモリロナイト(▲)が生成する事も判明した^{3,4)}。

これらの成分変化を系統的にたどると、図2のIが強酸性、IIaが弱酸性、IIbが中性、IIIがアルカリ性での変化となる^{3,6)}。この理由を図3, 4で説明すると、先づpHの低い強酸性ではAlもFeも溶解度が高く岩石より溶脱し易いのに対し、Si

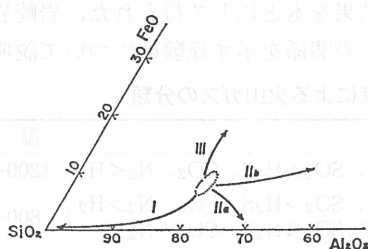


図2 変質条件によるSiO₂-Al₂O₃+FeO組成の変化傾向

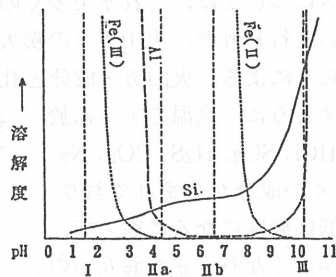


図3 各pHにおけるSi, Al, Fe各成分の溶解度

のみはそれが逆に小さいため溶解しにくく残留の傾向にある(図4(a)). それがpHが大きくなるとAlの溶解度が著しく小さくなりSiは徐々に溶解しやすくなる. Fe(II)では溶解するがFe(III)では不溶になり, 結果的にはSiが減少し, Alが残留する事になる(図4(b)). さらにpHが増大してアルカリ性になれば, こんどはAlが溶解するようになり, Siの溶解度もさらに増してこの両者が溶脱減少し, Feのみが不溶のため残留, 増加する事になる(図4(c))³⁾.

b) その他の成分も含めた変質物の残留度順

表2には強酸性の変質の例として秋田県玉川温泉で変質させた試料, 中性の例として堆積火山灰の風化変質によって出来た鹿沼土, アルカリ性の例としては焼岳火山の山腹の泥漿溜から1962年抛出された変質火山灰を選び, それぞれの場合の未変質の原岩を(A), 最も変質の進んだ試料を(B)とし, 各成分の化学分析値を比較した. それによると強酸性の場合はSiO₂が, 中性の時はAl₂O₃が, アルカリ性ではFe₂O₃(FeOを含む)が, 見掛けの上ではそれぞれ原岩よりも大きくなっているのが認められる. しかし分解と溶脱(それに水和)が主な現象と考えられるこれらの変質過程において, その残留物である変質生成物に, H₂O以外の成分が新たに付加されるということは考えにくい. それ故これらの成分の見掛けの増加は, その成分がその時の条件では比較的難溶または不溶のため残留し易く, これに引きかえそれ以外の成分は大量の溶脱により, 著しく減少するため, 不溶成分のみが, 相対的に濃縮される事となり, 重量百分比の上では見掛け増加の形で示されることになることと解釈される.

それ故この間の事情をより明確に示すため, 各条件下で変質物のほうが見掛けの増加を示す成分は, 原岩(A)中の含有量のまま残存すると仮定して, 変質物中の同成分を原岩の含有量のまま据おき, その他の成分は(B)の割合で換算したものを(B')に示した. また原岩(A)に対して各成分がどの位残留しているかを知るため(B'/A)を求めこれを残留成分比(率)とした.

既述の3地域のほか, それらの中間の性質を示す草津, 大涌谷, 早雲山の3地点を加えた6種の変質過程における成分変化を, 前述とまったく同じ方法で残留成分比を求め図5に示した³⁾.

表2 各条件における代表的変質例と残留成分比の計算

	酸性 (玉川)				中性 (鹿沼)				アルカリ性 (焼岳)			
	A	B	B'	B'/A	A	B	B'	B'/A	A	B	B'	B'/A
SiO ₂	56.30	82.64	56.30	100.0	69.32	39.15	19.09	27.5	60.38	59.7	31.6	52.3
Al ₂ O ₃	19.43	2.19	1.49	7.7	14.62	29.94	14.60	100.0	14.91	12.9	6.82	45.8
Fe ₂ O ₃	8.90	0.28	0.19	2.1	3.30	2.57	1.25	37.9	5.45	10.3	5.45	100.0
MgO	2.17	none	—	—	1.04	0.24	0.12	11.5	1.72	1.84	0.97	56.3
CaO	8.34	0.08	0.05	0.6	3.95	0.03	0.01	0.3	4.72	3.24	1.71	36.2
Na ₂ O	2.83	0.29	0.02	7.1	4.53	0.40	0.20	4.4	3.84	1.9	1.00	26.1
K ₂ O	0.54	0.02	0.01	1.9	2.28	0.15	0.07	3.1	2.48	2.4	1.27	51.2
H ₂ O±	0.63	12.28	8.36	1330	1.32	27.33	13.33	1010	1.55	7.06	3.74	224
TiO ₂	1.06	1.56	1.05	100	0.16	0.39	0.19	118.8	0.90	0.65	0.34	37.8
MnO	0.09	none	—	—	0.07	n.d	—	—	0.09	0.10	0.05	55.6

A: 原岩, B: 変質岩, B': 残留成分, B'/A: 残留成分比

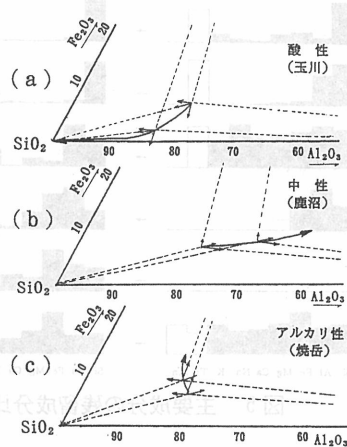


図4 Si, Al, Fe成分変化傾向の説明図

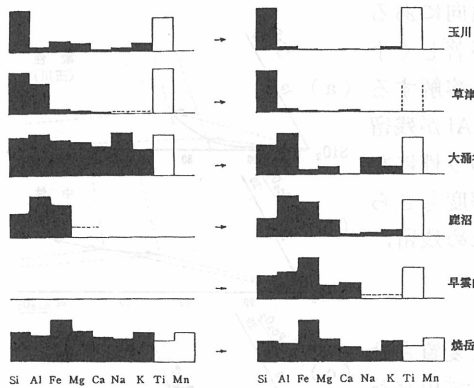


図5 主要成分の残留成分比(率)

表3 各変質条件下における各成分の残留度順

玉川	: Si, Ti >>> Al, Na > Fe, K > Ca > Mg, Mn
草津	: Si, Ti >>> Al > Ca > Fe > Mg
大涌谷	: Al > Ti > Si > Na > Mg, K > Fe > Ca
鹿沼	: Al > Ti > Fe > Si > Mg > K > Na > Ca
早雲山	: Fe > Ti > Al > Si > Ca > Mg
焼岳	: Fe > Mg, Mn > Si, K > Al > Ti > Ca > Na

それを大きなものから順に配列したのが表3³⁾でこれを残留度順と呼ぶことにした。即ちこの値の大きなものほど、変質過程において残留し易く、小さいものほど溶脱し易い成分と云うことになる。

3-2. 酸性変質現象

a) 天然における酸性変質の実態

野外での一連の岩石変質の過程を観察出来た場所の一つとして、箱根大涌谷の試料の分析結果を表4に示す。即ちここではほとんど変質を受けておらず、原岩に近い組成を保持していると考えられる部分(表4-A)から、もっとも変質の進行していると思われる部分(表4-E)まで、その中間段階をも含めた一連の試料を採取することが出来た。この分析結果から表2の例にならって各変質岩石中の最も残留傾向の強いSiO₂量を原岩の57.12%でおさえ一定とし(全く溶脱しないものと仮定して)他の成分をそれらの割合で換算し、B', C', D', E' とし表4(b)に示した。さらにこの諸成分と原岩の同成分との割合を求めこれを残留率とした(表4(c))。表4(b)を図6に示したがこれによりSiO₂を溶脱なしと仮定したときの各成分の減少量が示され、さらに残留率を図7に示したが、これが酸性変質の特徴を示したものと言えよう⁴⁾。

b) 酸性変質に関する現地実験

箱根大涌谷においては天然の噴気孔ならびに温泉造成のために掘削されたボーリング孔から表5にその一例を示すような噴気ガスが多量に放出されている。そのうちの一つに反応槽をかぶせ、その中に種々の岩石や造岩鉱物をセットし、こ

表4 箱根大涌谷変質帯における化学成分変化

(a) 分析値

	A	B	C	D	E
SiO ₂	57.12	65.92	83.84	85.04	88.62
Al ₂ O ₃	17.70	12.12	3.58	2.18	1.48
Fe ₂ O ₃	2.08	1.46	1.24	0.68	0.28
FeO	5.39	1.33	0.04	0.04	0.04
MgO	4.42	1.44	0.48	0.29	0.09
CaO	8.46	1.62	0.67	0.22	0.20
Na ₂ O	3.00	0.83	0.85	1.15	0.67
K ₂ O	0.57	0.04	0.04	0.22	0.05
H ₂ O ⁺	0.12	3.80	2.08	3.36	3.04
H ₂ O ⁻	0.24	9.60	4.24	4.18	3.77
TiO ₂	0.63	0.80	0.98	1.32	1.06
SO ₂	0.16	0.65	1.94	1.15	0.44
Total	99.89	99.79	100.08	99.83	99.74

(b) SiO₂を一定とおいた時の他成分の値

	B'	C'	D'	E'
SiO ₂	57.12	57.12	57.12	57.12
Al ₂ O ₃	10.50	2.44	1.46	0.95
Σ Fe ₂ O ₃	2.69	0.87	0.48	0.21
MgO	1.25	0.32	0.19	0.05
CaO	1.40	0.45	0.15	0.13
Na ₂ O	0.72	0.58	0.77	0.43
K ₂ O	0.03	0.03	0.15	0.03

(c) 上記各成分の原岩との割合

	A/A	B'/A	C'/A	D'/A	E'/A
SiO ₂	100%	100%	100%	100%	100%
Al ₂ O ₃	〃	59.3	13.8	8.3	0.5
Σ Fe ₂ O ₃	〃	33.4	10.8	6.0	2.6
MgO	〃	28.3	7.2	4.3	1.4
CaO	〃	16.6	5.3	1.8	1.5
Na ₂ O	〃	24.0	19.3	25.7	14.3
K ₂ O	〃	5.3	5.3	26.3	5.3

(wt.%)

れを一定の期間ごとに一部取出して種々の検討を行った。そのうちの箱根神山溶岩(複輝石安山岩)の変化の状況を次に示す。再現実験の開始後8日, 38日, 71日目に反応槽より取出した試料について, もとの試料とともに化学分析その他の方法でその変化を検討した。結果は表6に示したが, これも前項と同様にSiO₂をもっとも残留しやすい成分として, これを一定と置いて他成分の変化を計算した結果を図8に示した。前項の研究では, 変質の進行はすべて反応進行面として, 変質をおこす現象と直接接触している最外部から内側の未変質部へ向って距離の関係におきかえて示すよりはかに方法がなかったのであるが, このたびの実験では, はじめて成分変化の時間的経過が具体的に測定できた。その結果各成分の残留量の変化曲線(図8)では, 横軸に時間をとることが出来るようになった。それ故その成分変化は曲線によって示すことにした。しかしその成分変化の傾向はいずれも, これまでの酸性条件下の諸研究により折線グラフで示されたものと同様な傾向を示すことが判明した⁴⁾。

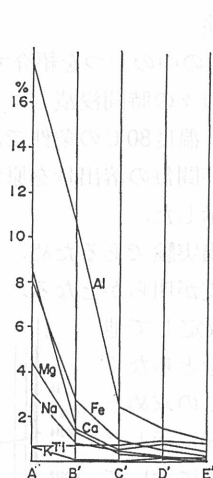


図6 大涌谷酸性変質実験での残留成分の変化

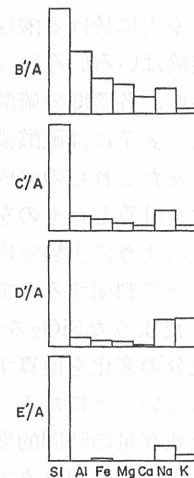


図7 大涌谷変質実験における各成分の残留成分比率(%)の変化

表5 箱根大涌谷噴気孔ガス成分の一例

測定年月日	温度 ℃	H ₂ O Vol. %	H ₂ Oを除いた残りの成分 Vol. %				
			HCl	SO ₂	H ₂ S	CO ₂	R
1965年12月23日	100.4	98.9	3.4	9.2	7.2	79.0	1.2

表6 大涌谷の噴気孔にさらした複輝石安山岩(箱根神山溶岩)の成分変化

	0 day	8 days	38 days	71 days
SiO ₂	56.33	59.72	69.32	77.67
Al ₂ O ₃	18.48	15.92	8.94	3.97
Fe ₂ O ₃	3.61	0.28	0.67	0.11
FeO	4.16	6.49	3.91	2.96
MgO	4.74	4.72	4.20	3.09
CaO	8.29	6.59	3.02	1.44
Na ₂ O	2.88	2.94	1.73	0.33
K ₂ O	0.74	0.61	0.65	0.15
H ₂ O ⁺	0.13	1.64	2.63	3.67
H ₂ O ⁻	0.02	0.84	3.75	5.81
TiO ₂	0.85	0.79	0.90	0.94
MnO	0.15	—	0.11	0.08
Total	100.38	100.54	99.83	100.22

(wt. %)

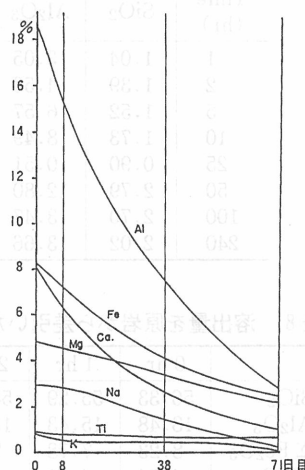


図8 大涌谷の噴気ガス変質実験における各残留成分の変化(SiO₂を一定として)

c) 室内に於ける酸性溶出実験

実験はいろいろ行ったが、その中の一つを紹介すると、神山溶岩(複輝石安山岩)の粉碎試料を、各温度、各濃度の硫酸溶液に種々の時間浸漬し、その溶液中に浸出してくる岩石中の成分を分析した。表7には硫酸濃度10%、温度80℃の条件で、各時間における成分溶出量を示したものである。またこれらの諸成分の各時間毎の溶出量を原岩から差し引いて、各時間における残留物の成分変化を計算したものを表8に示した。

このように実験室内での溶出実験であるため、各成分の溶出総量と、これに対応する残留成分がすべて判明するので、全収支が明らかとなる。そのためこれまでの実験の結果の処理に行われてきたようなSiO₂を一定と仮定して他の成分の変化を換算する方法をとらなくてもよいことになる。そこでこの求められた残存量の時間的変化を図9に示したが、この図は前述までの諸実験においてSiO₂を一定と仮定した場合と類似したものとなり、このことは以前の仮定があまり不適當ではなかったことを示したものであろう。即ち、本実験においてはSiO₂はごくわずかしき減少せず、その他の成分が急激に減少してゆくことが実験的に証明された。以上の結果はこれまでの現地における天然の変質現象や、人工再現実験の研究とよく一致した成果

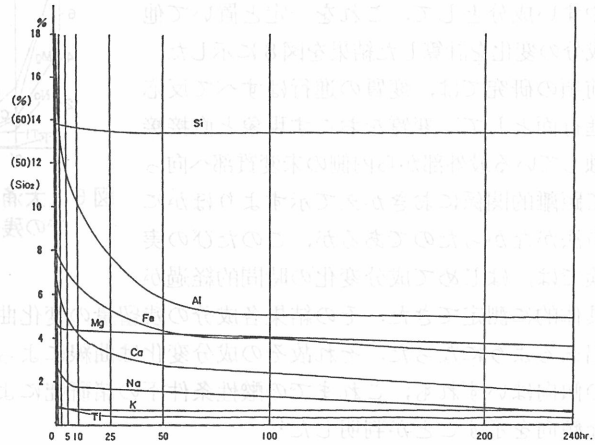


図9 人工溶出実験による残留物成分の計算値

表7 複輝石安山岩(箱根神山溶岩)の人工溶出実験による抽出成分の変化 (10% H₂SO₄ 溶液 80℃)

Time (hr)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
1	1.04	3.05	0.45	1.36	0.15	0.23	0.01	0.09
2	1.39	4.58	0.60	1.37	0.30	0.33	0.02	0.12
5	1.52	6.57	1.27	3.19	0.73	0.60	0.03	0.17
10	1.73	8.49	1.74	4.02	0.15	1.18	0.03	0.28
25	0.90	10.51	2.97	4.96	0.41	1.25	0.04	0.43
50	2.79	12.80	3.87	5.59	1.07	2.88	0.06	0.46
100	2.70	13.47	4.27	5.96	0.82	1.66	0.06	0.62
240	2.02	13.66	5.27	6.88	1.07	2.37	0.09	0.61

(wt.%)

表8 溶出量を原岩から差し引いた残留物の成分変化

	0 hr	1 hr	2 hrs	5 hrs	10 hrs	25 hrs	50 hrs	100 hrs	240 hrs
SiO ₂	56.33	55.29	54.94	54.81	54.60	55.43	53.54	53.63	54.31
Al ₂ O ₃	18.48	15.43	13.90	11.91	9.99	7.97	5.68	5.01	4.82
Σ Fe ₂ O ₃	8.23	7.78	7.63	6.96	6.49	5.26	4.36	3.96	2.96
MgO	4.74	4.59	4.44	4.01	4.59	4.33	3.67	3.92	3.67
CaO	8.29	6.93	6.92	5.10	4.27	3.33	2.70	2.33	1.41
Na ₂ O	2.88	2.65	2.55	2.28	1.70	1.63	—	1.22	0.51
K ₂ O	0.74	0.72	0.73	0.71	0.71	0.70	0.68	0.68	0.65
TiO ₂	0.85	0.76	0.73	0.68	0.57	0.42	0.39	0.23	0.24

(wt.%)

が得られた⁴⁾。

d) 変質過程における二次鉱物の生成と溶脱

岩石中の各成分の溶脱は全く任意，無秩序に行われるものではなく，例えば不溶性の珪酸塩から，可溶性の硫酸塩二次鉱物に変化して溶脱する形を取るものが多い．例えば図10²⁾に示すように硫酸酸性下の変質では，先づ原岩中のFeとAlから水に可溶のハロトリカイト(FeAl₂(SO₄)₄・22H₂O)が生成される．溶脱の進行により残留変質物中のFeが減少すれば，同時にアルノーゲン(Al₂(SO₄)₃・16.5H₂O)が共生するようになり，遂にはアルノーゲンのみが生成するようになる．それにより残留物中のAlも減少し遂にSiO₂のみの蛋白石に変化する．なおここに示した3成分以外の成分からも，変質過程でピケリンジャイト(MgAl₂(SO₄)₄・24H₂O)，石膏(CaSO₄・2H₂O)，テナルダイト(Na₂SO₄・10H₂O)などの水溶性(一部は酸に可溶)二次鉱物が生成し，同様の過程で溶脱が進行している(図11)。

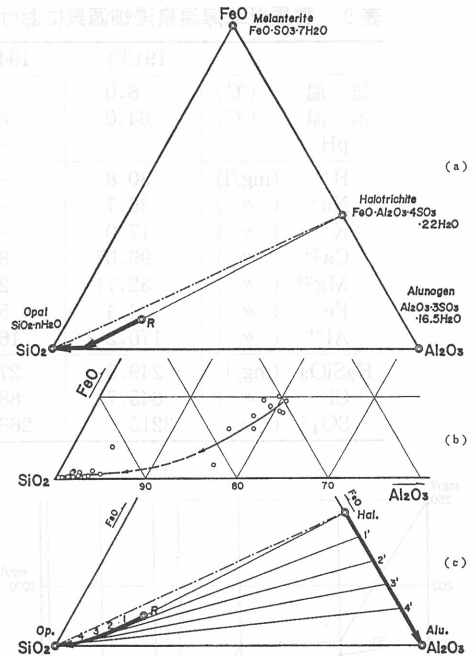


図10 強酸性下の岩石変質における二次鉱物の生成と残留物組成の変化

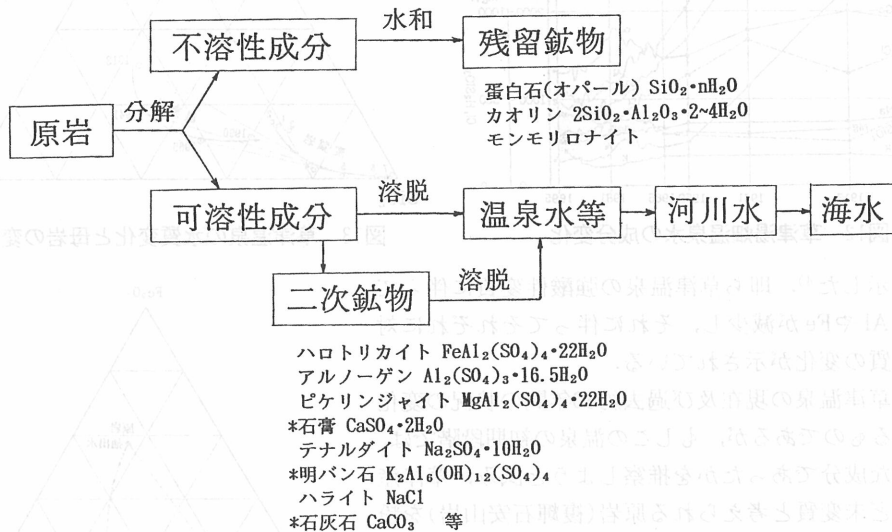


図11 岩石の酸性変質過程における成分移動 (*は酸に可溶，他は水に可溶)

4. 岩石の変質ともなう温泉水質の変化

以上岩石の変質とともに，これと接触している温泉水の成分も変化するの当然の事である．図12には草津温泉の1888年以来的の泉質の変化を示す．図13にはそれらのうち1913年からのSi-Al-Feの3成分をえらんでプロットし，これと接触していたと考えられる，周囲の岩石の成分変化

表9 群馬県草津温泉湯畑源泉における1913年よりの水質変化

	1913年	1941年	1958年	1965年	1990年
気温 (°C)	8.0	—	26.9	24.8	21.5
水温 (°C)	64.0	63.0	66.0	66.9	56.2
pH	—	—	1.5	1.68	1.48
H ⁺ (mg/l)	30.8	—	35.1	29.4	—
Na ⁺ (")	36.7	—	35.7	32.1	47.7
K ⁺ (")	17.0	—	16.4	16.4	15.8
Ca ²⁺ (")	99.07	89.2	75.0	75.7	61.0
Mg ²⁺ (")	32.71	29.2	30.5	29.5	27.7
Fe (")	114.4	56.8	24.5	21.6	15.7
Al ³⁺ (")	170.2	166	101.5	90	42.9
H ₂ SiO ₃ (mg/l)	249.8	274	—	296	251
Cl ⁻ (")	645.7	880	634.5	570	304
SO ₄ ²⁻ (")	3215	2667	1681	1621	788

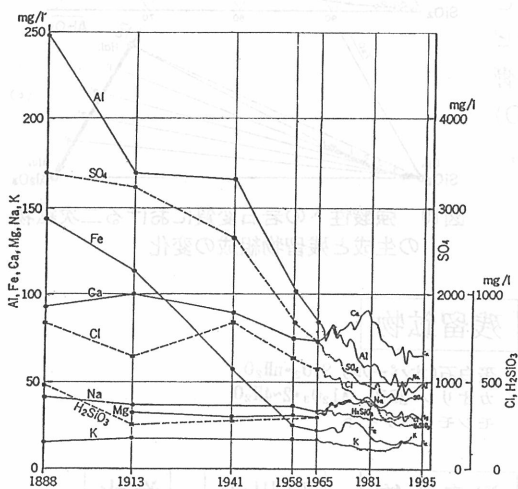


図12 草津湯畑温泉水の成分変化

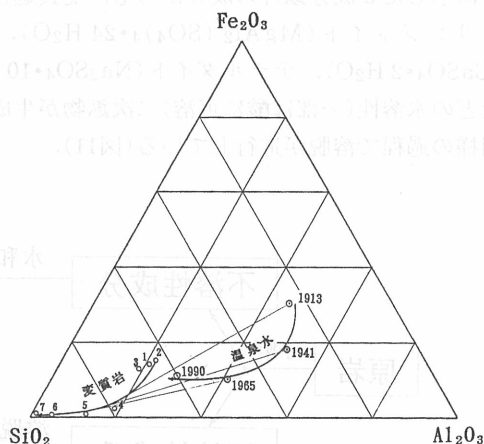


図13 草津温泉の水質変化と母岩の変質

とともに示した⁴⁾。即ち草津温泉の強酸性変質に伴って原岩中のAlやFeが減少し、それに伴ってそれぞれに対応する泉質の変化が示されている。

以上は草津温泉の現在及び過去約80年間の状況の変化に対応するものであるが、もしこの温泉の初期段階では、どのような成分であったかを推察しようと試み、草津産のほとんど未変質と考えられる原岩(複輝石安山岩)を粉末にし、オートクレーブ中で酸性条件下で抽出した最初の溶出水に、図14に示すような成分のものが認められた。これは同温泉の近年の成分変化を逆挿した位置ともよく一致しており、草津温泉創生期の温泉水質を彷彿させるものである。

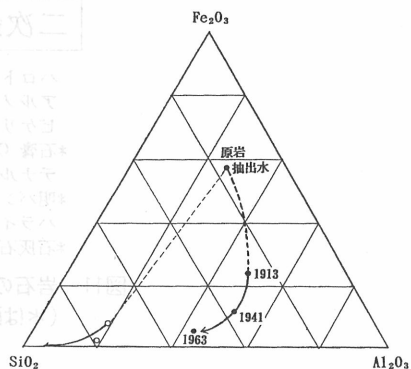


図14 草津温泉母岩の初期抽出成分

5. あとがき

以上温泉水の水質は、それを供給する火山ガス、岩石によるところ大であるが、特に溶存成分中の陽イオン(金属イオン)は岩石の変質による溶脱に関わるものが大である。一方岩石も温泉水等による溶脱で、その成分を変化させて行くものであるから、その相互の関係は極めて密接なものである。今回は筆者の立場から特に溶脱源である岩石の変質を重点的に解説し、その相互の関係にも言及した。

参考文献

- 1) I. Iwasaki et al.: Bull. Tokyo Inst. Tech., 74, 1-57, 1966.
- 2) 小坂丈子: 温泉科学, 17, 28-35, 1966.
- 3) 小坂丈子: 地熱, 17, 65-79, 1968.
- 4) 小坂丈子: 施工技術, 6, 45-51, 1973.
- 5) 小坂丈子ほか: 鉱物学雑, 15, 223-238, 1981.
- 6) 小坂丈子: 粘土科学, 22, 127-137, 1982.

表1 温泉と地質の相関関係を示す主要元素

温泉	地質	主要元素
1	2	3
H	O	H
H	O	H
O	H	O