

強酸性熱水用地化学温度計の開発

大分大学教育学部化学教室*1, 京都大学理学部附属地球物理学研究施設*2

*現在 京都大学理学部附属地球物理学研究施設

大上 和敏*1#, 大沢 信二*2, 由佐 悠紀*2
川野 田実夫*1

(平成8年6月7日受付, 平成8年7月3日受理)

A New Chemical Geothermometer
for Strongly Acidic Hydrothermal WaterKazutoshi OUE*1#, Shinji OHSAWA*2, Yuki YUSA*2
and Tamio KAWANO*1

*1 Department of Chemistry, Faculty of Education, Oita University

*2 Beppu Geophysical Research Laboratory, Kyoto University

#Present address: Beppu Geophysical Research Laboratory, Kyoto University

Abstract

The temperature of subsurface thermal water is one of the fundamental quantities needed to construct a model of a hydrothermal system. However, it is not easy to conduct direct measurements of subsurface temperature by drilling deep wells. Alternatively, chemical methods called "geothermometers" have been presented previously to estimate subsurface temperature by the chemical compositions of hot spring waters. All of them can be applied to hot spring waters in a range of slightly acidic to weakly alkaline, but not to strongly acidic waters. This constraint impedes the further progress of hydrothermal study. The purpose of this study is to develop a geothermometer for strongly acidic hydrothermal water. Anhydrite (CaSO_4) is reported to be rapidly in equilibrium with strongly acidic thermal water. The deposition-dissolution reaction of anhydrite is expressed as $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. This equilibrium shifts to the left side with temperature rising. Thus, when strongly acidic hot spring water is heated beyond the saturation temperature of anhydrite, anhydrite should precipitate out of it. High temperature experiments using a pressure vessel proved that the reaction advanced quickly under hydrothermal conditions. Therefore, we have constructed a computing method for calculating temperature of subsurface acid thermal water based on temperature dependence of the equilibrium. The temperature of hydrothermal water is calculated within a few minutes from the main chemical composition of hot spring water by the use of the new geothermometer. We have also examined the precision of this method by some hydrothermal experiments. The precision of the method is considered to be better than 10°C .

1. はじめに

熱水系のモデリングを行ったり、熱水の流動過程などを研究する場合、地下での熱水温度を知る必要性が生じる。掘削された温泉井を利用して、実測値を得ることができる場合もあるが、自然湧出泉より地下での熱水温度を実測するのは困難である。研究用に新たに温泉井を掘削することは不可能ではないが、莫大な資金が必要になり現実的には難しい。しかし、すでに自然湧出の温泉水の化学組成より地下の熱水温度を推定する方法(地化学温度計)が開発され、実用段階に入っており¹⁾、これを利用することができるが、現在までに開発され、利用されている地化学温度計のほとんどは、原理的に弱酸性から弱アルカリ性の温泉水にしか適応できない。強酸性の温泉水に適応可能な地化学温度計には、同位体交換平衡を利用したものがあるが、質量分析計を所有し、それを十分に運用している研究機関はまだ数えるほどである。地化学温度計が道具である以上、どの研究機関でも利用できるのが望ましい。

本研究では自然湧出の強酸性温泉水を用いて、同位体比の測定や微量成分の分析などに頼らずに、主要成分の分析値のみから簡便、迅速、かつ安価に地下の熱水温度を推定するため、鉱物と熱水間の溶解平衡の温度依存性を利用した地化学温度計を考案し、その検証を試みた。

2. 強酸性熱水と溶解平衡に達する鉱物の選択

まず最初に、強酸性の熱水と溶解平衡に達する鉱物の選択を行った。地化学温度計に用いる鉱物は、次の3条件を満たすことが必要である。

- (1) 強酸性の熱水と普遍的に共存する鉱物であること。特殊な条件でのみ見られる鉱物に基づいて作られた地化学温度計は、必然的に汎用性に乏しいと思われる。
- (2) 岩石が硫黄などによる変質作用を受け生成した鉱物ではなく、明らかに熱水より沈殿したと判断できる鉱物であること。
- (3) 現在の地下の熱水温度を反映するように、鉱物の溶解平衡の平衡移動速度が十分に速いこと。この条件は平衡移動速度が遅いと、どの時点の温度を見ているのか判然としないために必要である。

大沢ほかは、酸性変質地帯の野外調査の結果、ならびに活動的な火口湖における湖底噴火の際の噴出物の分析などから、硬石膏(CaSO_4)をその有力候補にあげている²⁾。しかし、彼らは上記の3条件をすべて満たす鉱物を見つけることは容易ではなく、その判定にある程度の主観が入ることは否定できないとしている²⁾。この研究では、耐圧容器を用いた高温実験により、大沢らの提案の妥当性を実験的に検討した。

2-1 高温実験

硬石膏は、高温になるほど溶解度が小さくなる鉱物なので、硬石膏が強酸性の熱水と溶解平衡に達しうるならば、強酸性の温泉水を硬石膏の飽和温度以上に加熱すればその沈殿が生成するはずである。

温泉水の加熱に使用した加熱容器は、日電理化学硝子製のミニオートクレーブMAC-2で、この加熱容器は、強酸性の溶液に対して化学的に安定なテフロン容器(PTFE)を内装した耐圧容器である(内容積70 ml, 耐圧ジャケットの材質はSUS304, 耐圧限界は39 atm)。この容器を用いて40 mlの溶液を200℃に加熱したときの溶液のもれは、わずか0.02%以下であった。そこで、実際の温泉水を用い、次のような実験を行った。

Table 1 Chemical compositions of hot spring waters: concentrations are in mg/l

Sampling location	WT (°C)	pH	Na	K	Ca	Mg	Σ Fe	Al	Cl	SO ₄	SiO ₂
Kuju-iwoyama	86.4	2.1	85.7	3.7	209	69.3	167	48.3	22.6	2500	477
Myoban hot spring	62.6	2.0	34.6	11.8	107	30.1	63.2	200	2.8	2840	343
Tsukahara hot spring	59.1	1.7	89.7	19.8	172	123	285	573	0.5	6490	271

Sampling dates: Kuji-iwoyama; Jul. 26, 1995, Myoban hot spring; Oct. 10, 1995, Tsukahara hot spring; Jun. 7, 1995

WT: water temperature

(analytical method) Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄: Ion chromatography

SiO₂: Spectrophotometry (Molybdate yellow method)

Σ Fe: Spectrophotometry (1,10-Phenanthroline method)

Al: Spectrophotometry (Stilbazo method)

温泉水試料40 mlを入れた耐圧容器を強制循環式高温槽(Pasolina社製TYO-450SW, 精度±5 °C)を用いて, 200°Cで4時間加熱して高温槽から取り出し, 突沸を防ぐため冷風により20分間冷却した後, 容器を開封し速やかにテフロン容器内の試料溶液を0.45 μmメンブランフィルター(ミリポア社製HA型)で吸引濾過し, 浮遊状態の沈殿物との分離を行った. 沈殿物の大半はテフロン容器の内壁に析出していたので, これをスパチュラーでこすり落とし, 先に濾過した浮遊物と合わせて風乾した. これを粉末X線回折分析計(東芝ADG301)とケイ光X線分析装置(理学SYSTEM3030)にかけ含有鉱物の同定および, 含有元素の定性分析を行った. なお, 容器に温泉水を入れて加熱すると, 試水中に含まれる2価の鉄イオンが, テフロン容器内の空気中の酸素や, 試料採水後に溶解した大気中の酸素との反応によって3価の鉄イオンとなり, 赤褐色の酸化第二鉄の沈殿が生じた. 通常, 地下の熱水は酸素分圧が非常に低い条件下におかれているので, このような沈殿の生成は考えにくいので, 地下の条件を再現するために, 3価の鉄イオンの還元剤としてアスコルビン酸10 mgを添加し, 実験を行った.

実験に用いた温泉水は, 九重硫黄山(大分県九重町), 塚原温泉(大分県湯布院町), 明礬温泉山田屋旅館(大分県別府市)産の強酸性温泉水である. これらの温泉水の化学組成はTable 1に示した.

2-2 実験結果

強酸性の温泉水を高温に加熱したときに生じた沈殿物の粉末X線回折分析とけい光X線分析の結果を, それぞれFig. 1 およびFig.2-1~2-3に示す.

けい光X線分析の結果より, 沈殿物を構成する主要元素は, いずれの試料

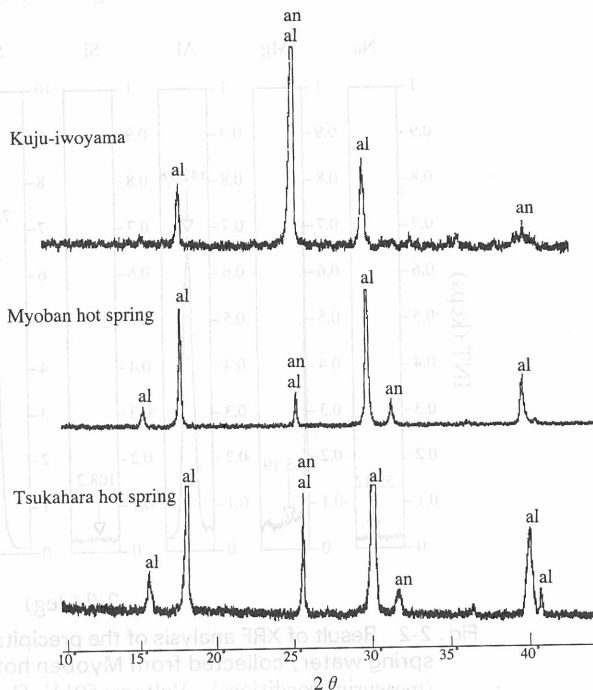


Fig. 1 Results of XRD analyses of the precipitates produced from heated hot spring water samples
an: anhydrite, al: alunite.
(measuring conditions) Target: Cu (Ni filter), 30 kV-15 mA, Slit: 1°-0.15-1°, Scan: 2θ=0.5/min, Detector Voltage: 1200 V, Time Constant: 1 sec

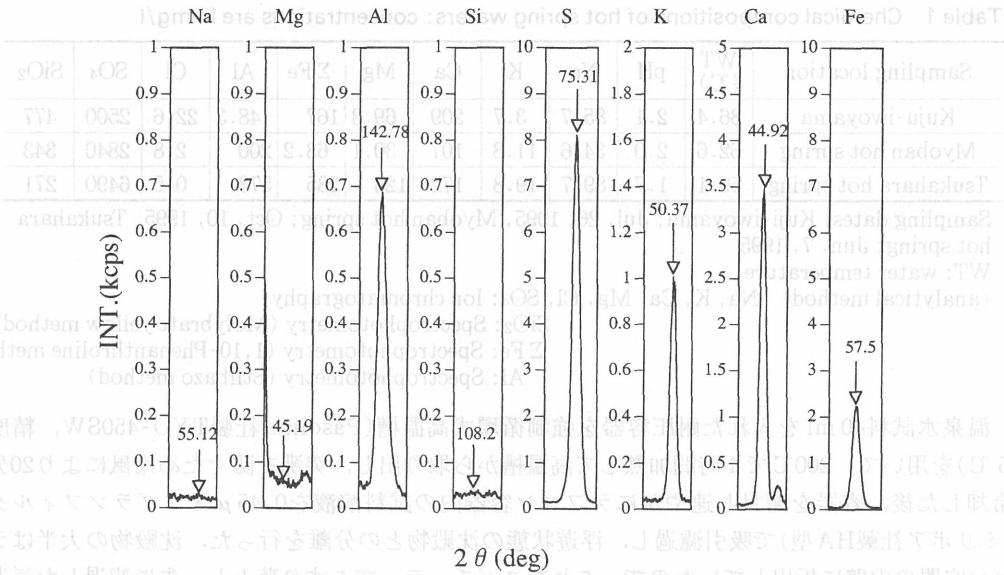


Fig. 2-1 Result of XRF analysis of the precipitates produced from heated hot spring water, collected from Kuju-iwoyama (measuring conditions) Voltage: 50kV, Current: 20mA, Step angle: 0.02°, Counting time: 0.5 sec/step, Time Constant: 1.0 sec, Spectroscopic crystal: Na, Ca, Al, Si: EDDT, Na, Mg: TAP, Fe: LiF

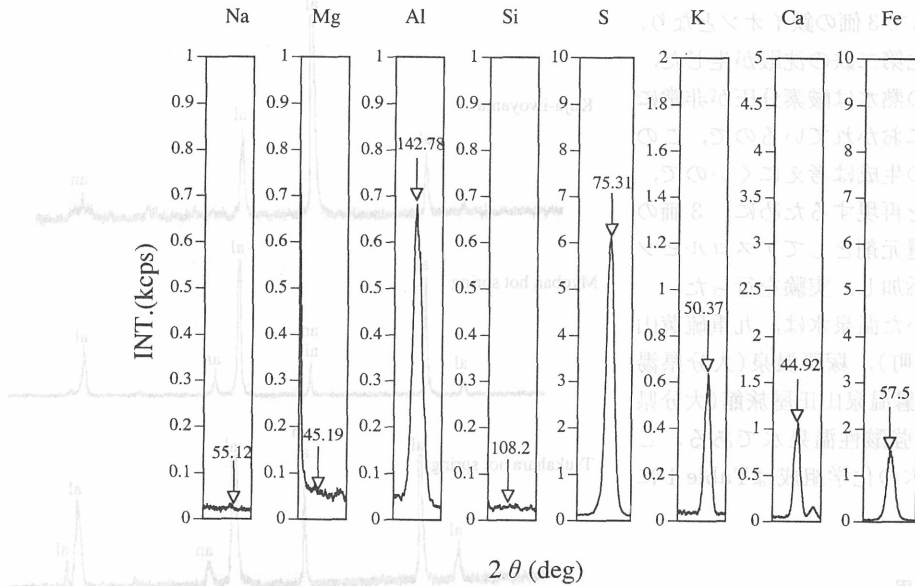


Fig. 2-2 Result of XRF analysis of the precipitates produced from heated hot spring water, collected from Myoban hot spring (measuring conditions) Voltage: 50kV, Current: 20mA, Step angle: 0.02°, Counting time: 0.5 sec/step, Time Constant: 1.0 sec, Spectroscopic crystal: Na, Ca, Al, Si: EDDT, Na, Mg: TAP, Fe: LiF

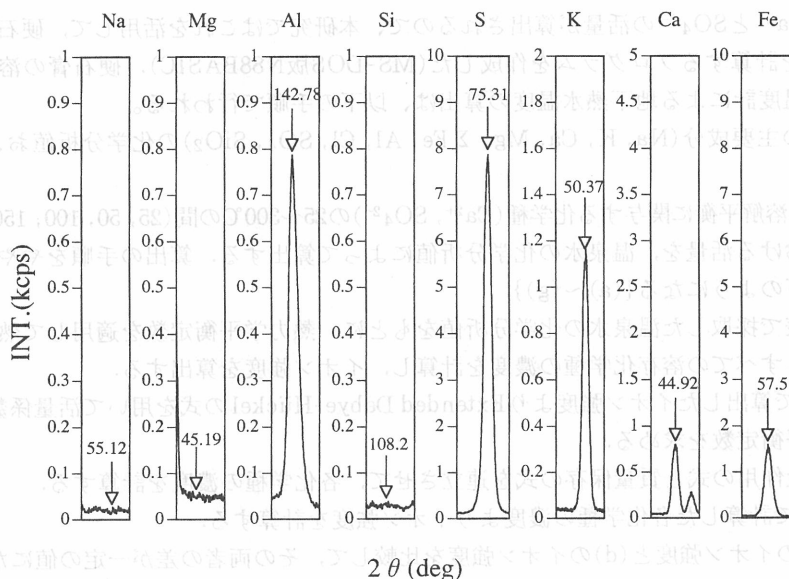


Fig. 2-3 Result of XRF analysis of the precipitates produced from heated hot spring water, collected from Tsukahara hot spring (measuring conditions) Voltage: 50kV, Current: 20mA, Step angle: 0.02°, Counting time: 0.5 sec/step, Time Constant: 1.0 sec, Spectroscopic crystal: Na, Ca, Al, Si: EDDT, Na, Mg: TAP, Fe: LiF

もAl, S, K, Caであることが分かった(Feのピークはサンプルホルダーによるバックグラウンドシグナル)。この結果と粉末X線回折分析の回折パターンより、沈殿物中に含まれる鉱物は、硬石膏(CaSO_4)と明礬石($\text{KAl}_3[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$)であると判明した。

以上の結果は、硬石膏が強酸性熱水から沈殿することを明らかに示しており、強酸性熱水用地化学温度計に十分利用可能であることを示唆している。なお沈殿物中には明礬石も含まれており、これも硬石膏と同様に地化学温度計に利用できる可能性がある。しかし、明礬石は活火山山頂の強酸性火口湖の湖底下に存在が確認されているにもかかわらず、噴火時以外は明礬石に飽和していないことが示されている³⁾。これは、明礬石の溶解・沈殿速度が低温では著しく小さく、平衡に達しにくいことを表しているものと思われる。また明礬石は、降水の影響を受けた変質地帯の地表面に普通に見いだされる鉱物であり、この事実もそのことを示唆している。しかし、これらの情報はいずれも100℃以下の低温条件下におけるものであり、必ずしも100℃以上の熱水条件下にもあてはまるとは限らない。実際、本実験で示したように200℃では、4時間ほどで沈殿している。明礬石が地化学温度計に利用できるかどうかを判断するには、溶解・沈殿速度の温度依存性を明確にする必要がある。この点については、今後の課題としたい。

3. 地下熱水の温度計算方法

前節の実験で、硬石膏が強酸性の熱水と溶解平衡に達しうる可能性が示された。そこで、次にこの硬石膏の溶解平衡の温度依存性によって地下の熱水温度を算出する方法の考察を行った。

計算では、高温条件下における多数の溶存化学種間の平衡計算や、活量の算出などを行う必要がある。強酸性熱水中の溶存化学種間の化学平衡計算のためのコンピュータ・プログラムは、すでに報告されているので⁴⁾、これを利用した。このプログラムにより50~300℃までの高温条件

下における Ca^{2+} と SO_4^{2-} の活量が算出されるので、本研究ではこれを活用して、硬石膏(CaSO_4)の飽和温度を計算するプログラムを作成した(MS-DOS版N88BASIC)。硬石膏の溶解平衡に基づく地化学温度計による地下熱水温度の算出は、以下の手順で行われる。

- (1) 温泉水の主要成分(Na, K, Ca, Mg, Σ Fe, Al, Cl, SO_4 , SiO_2)の化学分析値およびpHを取得する。
- (2) 硬石膏の溶解平衡に関与する化学種(Ca^{2+} , SO_4^{2-})の25~300℃の間(25, 50, 100, 150, 200, 250, 300℃)における活量を、温泉水の化学分析値によって算出する。算出の手順をやや詳しく説明すると以下のようなになる{(a)~(g)}。
 - (a) 地表で採取した温泉水の化学分析値をもとに、熱力学平衡定数を適用して熱水中で考えられるすべての溶存化学種の濃度を計算し、イオン強度を算出する。
 - (b) (a)で算出したイオン強度よりExtended Debye-Hückelの式を用いて活量係数を計算し、濃度平衡定数を求める。
 - (c) 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。
 - (d) (c)で計算した各化学種の濃度よりイオン強度を計算する。
 - (e) (a)のイオン強度と(d)のイオン強度を比較して、その両者の差が一定の値になるまで(a)~(d)の計算を繰り返す。
 - (f) 計算が収束したら Ca^{2+} および SO_4^{2-} の活量係数を計算し、 Ca^{2+} と SO_4^{2-} の活量積($a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$)を算出する。
 - (g) 以上は25℃における計算であるが、それ以上の温度については、千葉⁵⁾が行ったようにpHに関する保存量が一定という条件をつけて(a)~(f)の計算を繰り返し行い、活量積を算出する。

- (3) 各温度における飽和指数(SI)を次式により定義する。

$$\text{SI} = (a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}) - K_{\text{SP}}$$

ここで、 $a_{\text{Ca}^{2+}}$ と $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ はそれぞれCaと SO_4 の活量、 K_{SP} は硬石膏の溶解度積を示す。なお、溶解度積にはReedとSpycherの収集値⁶⁾を用いた。

- (4) 飽和指数が0になるときの温度を算出するために、(3)で求めた飽和指数と温度との関係を最もよく表現する関数を求める。本研究では、連立一次方程式の数値解法であるガウス・ジョルダンの消去法を用い、この関数を求めた。続いて、得られた関数を用いて、飽和指数が0となる温度(硬石膏の飽和温度)をニュートン-ラプソンの近似解法で算出する。その温度が地下における熱水温度を示している。なお、本法では地下の熱水が地表に温泉水として湧出する過程において、地下水などの混入や熱水の沸騰が起こらないものと仮定している。

本計算プログラムの出力結果の一例(小松地獄(大分県九重町)の温泉水)を付録に示す。なお、計算に要した時間は5分であった。

4. 強酸性熱水用地化学温度計の検定

今回作成した強酸性熱水用地化学温度計は、温泉水の分析値をコンピュータに入力することにより、地下の熱水温度が自動的に算出されるように設計されている。しかし、その算出された温度が、本当に地下の熱水温度を表しているかどうかを、運用に先立って確かめておく必要がある。また、地化学温度計にも精度を示しておくのが望ましい。

開発した地化学温度計の検定を行うために、実験用の温泉を掘削するのが確実な方法で、揚湯採取した熱水の化学分析を行い、その分析値を地化学温度計に入力して熱水温度を算出し、この

計算温度と地下の実測温度を比較するとよい。しかし、実験用の温泉を掘削するには膨大な資金が必要であり、温度計の検定のためだけに掘削を行うのは現実的ではないので、掘削という直接的な手段によらず、今回開発した地化学温度計の検定を行った。その手法は、(1) 地表において検定に適した観測対象を見つけだし、それを利用した検定(野外調査による検定)、(2) 耐圧容器を利用した室内における高温実験による検定(高温実験による検定)である。

4-1 野外調査による検定

大分県の中東部に位置する、鶴見連山を構成する伽藍岳の西側斜面中腹には、2, 3の大きな噴気孔を含む活発な噴気地帯が存在する。その中の噴気孔の一つに雨水がたまり、黒色のMud Poolになっているものがある(直径約2 m)。このMud Pool中の温泉水のpHは、0.89と極めて強い酸性であった。このような観測対象は、試料採取や各種観測が容易であるため、これを地化学温度計の検定に利用した。

Mud Poolの温度の測定は、熱電対式デジタル温度計で行った。Mud Poolの泥水は採取後、できる限り速やかに0.45 μ メンブランフィルター(ミリポア社製HA型)で濾過し、泥と温泉水に分離した。泥は室温で風乾したのち、めう乳鉢で微粉碎して粉末X線回折分析にかけ含有鉱物の同定を行った。温泉水については、強酸性熱水用地化学温度計にかけるための化学成分(pH, Na, K, Ca, Mg, Σ Fe, Al, Cl, SO_4 , SiO_2)の分析を行った。

Mud Poolの泥の粉末X線回折分析の結果をFig. 3に、温泉水の化学分析値をTable 2に示す。Fig. 3より、Mud Poolの泥の中に α -クリストバル石、明礬石、石英、硬石膏が含まれていることがわかる。大沢ほかによれば、鉱山内で採取された変質岩石中には、 α -クリストバル石、明礬石、石英、黄鉄鉱が含まれると報告されている²⁾。Mud Pool周辺の土壌は、これらの変質岩の破砕物であると考えられるので、Mud Pool中に見いだされた硬石膏以外の鉱物は、周辺土壌の混入物である可能性が高い。しかし、硬石膏は鉱山の地表条件では見いだされていないので、温泉沈殿物であるとするのが妥当である。したがって、Mud Poolの実測温度と計算温度(泥から分離した温泉水の化学分析値を前章で作成したコンピュータ・プログラムに入力して算出した温度)が一致すれば、今回提案した硬石膏の溶解平衡に基づく地化学温度計の検定ができる。

Mud Poolの実測温度と、計算された熱水温度をTable 3に示す。強酸性熱水用地化学温度計により算出された熱水温度と、Mud Poolの実測温度の差は7 $^{\circ}\text{C}$ である。ここに示した実測温度

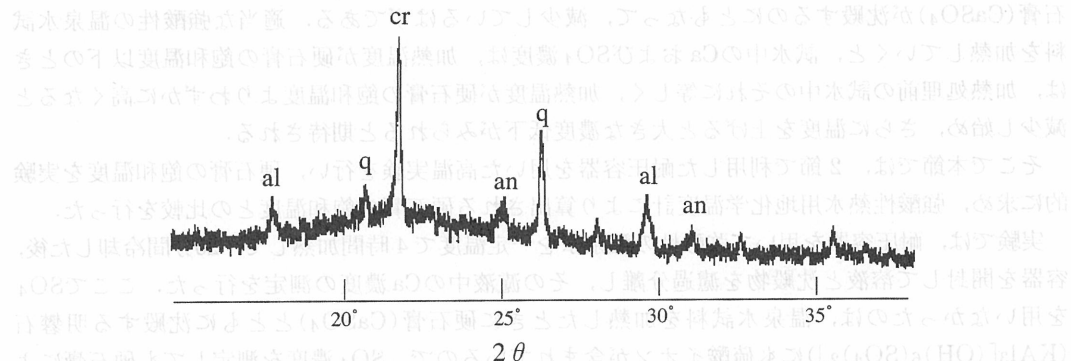


Fig. 3 Result of XRD analysis of Mud Pool deposits from the Tsukahara Geothermal Area.

an: anhydrite, al: alunite. q: quartz, cr: α -cristobarite

(measuring conditions) Target: Cu (Ni filter), 30kV-15mA, Slit: 1° - 0.15 - 1° , Scan: $2\theta=0.5/\text{min}$, Detector Voltage: 1200V, Time Constant: 1 sec

Table 2 Chemical composition of thermal water collected from a mud pool in Tsukahara geothermal area

pH	0.89
Na (mg/l)	629
K (mg/l)	894
Ca (mg/l)	338
Mg (mg/l)	218
Σ Fe (mg/l)	926
Al (mg/l)	5460
Cl (mg/l)	<0.1
SO ₄ (mg/l)	54300
SiO ₂ (mg/l)	194

(analytical method) Cl, SO₄: Ion chromatography
Na, K, Ca, Mg, Σ Fe, Al, SiO₂: ICP emission spectroscopy

Table 3 Difference between measured temperature of mud water in Tsukahara geothermal area and calculated temperature from chemical composition of the mud water (Table 2) using the developed geothermometer

measured temperature	92℃
calculated temperature	99℃
difference	7℃

は、Mud Pool 泥水の表面付近の温度である。このMud Poolは、噴気孔に雨水がたまって形成されたものなので、泥水本体の温度は周辺の噴気孔温度(97℃)に等しい可能性がある。この推定が妥当であるならば、計算温度と実測温度の差はわずか2℃となる。一般に地化学温度計の誤差は±10℃程度とされているので⁷⁾、これらの結果は十分満足のできるものである。

4-2 高温実験による検定

第2節において、強酸性の温泉水を加熱すると硬石膏が沈殿することを示した。その際、沈殿物が析出した後の試水について特に分析を行わなかったが、試水中のCa濃度とSO₄濃度は、硬石膏(CaSO₄)が沈殿するのにもなって、減少しているはずである。適当な強酸性の温泉水試料を加熱していくと、試水中のCaおよびSO₄濃度は、加熱温度が硬石膏の飽和温度以下のときは、加熱処理前の試水中のそれに等しく、加熱温度が硬石膏の飽和温度よりわずかに高くなると減少し始め、さらに温度を上げると大きな濃度低下がみられると期待される。

そこで本節では、2節で利用した耐圧容器を用いた高温実験を行い、硬石膏の飽和温度を実験的に求め、強酸性熱水用地化学温度計により算出される硬石膏の飽和温度との比較を行った。

実験では、耐圧容器を用いて強酸性の温泉水を一定温度で4時間加熱して、20分間冷却した後、容器を開封して溶液と沈殿物を濾過分離し、その濾液中のCa濃度の測定を行った。ここでSO₄を用いなかったのは、温泉水試料を加熱したときに硬石膏(CaSO₄)とともに沈殿する明礬石(KAl₃[(OH)₆(SO₄)₂])にも硫酸イオンが含まれているので、SO₄濃度を測定しても硬石膏によるものかどうかの判別ができないからである。この作業を100, 120, 140, 160, 180, 200℃のそれぞれの温度で行った。実験には塚原温泉(大分県湯布院町)の温泉水を用いた。温泉水の化学組成をTable 4に示す。

加熱温度をX軸に、各温度で加熱したときの濾液中のCa濃度をY軸にして、実験結果をグラフ

Table 4 Chemical composition of thermal water sampled from Tsukahara hot spring; concentrations are in mg/l

WT (°C)	pH	Na	K	Ca	Mg	Σ Fe	Al	Cl	SO ₄	SiO ₂
59.1	1.7	89.7	19.8	172	123	285	573	0.5	6490	271

Sampling date: Jun. 7, 1995, WT: water temperature (analytical method) Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄: Ion chromatography
 SiO₂: Spectrophotometry (Molybdate yellow method)
 Σ Fe: Spectrophotometry (1,10-Phenanthroline method)
 Al: Spectrophotometry (Stilbazo method)

にしたものがFig. 4である。Fig. 4より、加熱温度120℃以上で試水中のCa濃度が減少していることがわかる(図中の黒丸)。図中の点にばらつきがみられるのは、容器の加熱に用いている高温槽の精度など実験操作の再現性に基づくことが原因であると考えられる。そこで、これらの点群に最もよくフィットする直線を最小二乗法により求め、加熱処理前のCa濃度を示す直線との交点に対応する温度を求めた。この温度が硬石膏の飽和温度であり、108℃であることがわかる。

以上の実験によって求められた硬石膏の飽和温度(108℃)は、温泉水の化学分析値を地化学温度計に入力して求めた硬石膏の飽和温度(107℃)とよく一致している。両者の差はわずか1℃であり、前述の野外調査により求めた計算値と実測値との差(2℃)とはほぼ一致する。また、本地化学温度計に誤差を与えなければならないが、温度計算には温泉水の化学分析値、各鉱物の熱力学データなど膨大なデータを利用するため、その一つ一つを検証するのは困難を極める。そこで、化学分析値のなかで影響が大きいと思われるデータ(pH, SO₄, Ca, Al)を変化させたときの計算温度のずれを求めたところ、分析値を20%変えたときで、計算温度のずれは±10℃以内であった。

本節で行った実験により、開発した強酸性熱水用地化学温度計は、十分な実用性をもつことが保証された。

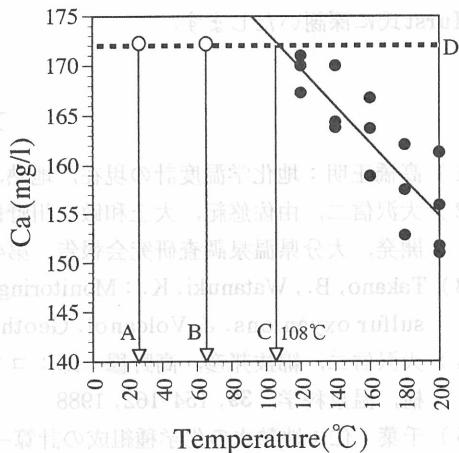


Fig. 4 Relationship between heating temperature and Ca concentration of heated hot spring water sample (Tsukahara hot spring: Chemical composition is shown in Table 4).
 A: Room temperature, B: Outlet temperature of hot spring water, C: Saturation temperature of anhydrite, D: Concentration level before heating sample solution

5. おわりに

本研究で開発された強酸性熱水用地化学温度計の特色やその検定で得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 硬石膏(CaSO₄)が、強酸性熱水と溶解平衡に達する。
- (2) 提案された地化学温度計により、自然湧出の温泉水の主要化学成分のみから、地下の熱水温度を迅速かつ簡便に推定することができる。算出される温度の精度は、±10℃以下であると考えられる。

謝 辞

実験に利用する温泉水の採取を快諾された(株)別府白土鉱業および明礬温泉山田屋旅館の皆様方に心より感謝します。沈殿物の分析でご協力いただいた京都大学理学部附属地球物理学研究施設の馬渡秀夫技官と、現地調査に同行し、試料採取に協力された高原達哉氏に感謝します。本研究に要した費用の一部は、第20回日産学術研究助成金(平成7年度奨励研究, 研究代表者: 大沢信二), および文部省科学研究費一般研究(C)(課題番号: 07640572, 研究代表者: 北岡豪一)によるものである。記して感謝の意を表す。最後に有益なコメントをいただいた匿名査読者と、本論文の英文を丁寧に修正して下さった京都大学理学部附属地球物理学研究施設客員研究員のA.W. Hurst氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 高橋正明: 地化学温度計の現在, 地熱, 28, 79-94, 1991
- 2) 大沢信二, 由佐悠紀, 大上和敏, 川野田実夫: 強酸性温泉水系に適應可能な地化学温度計の開発, 大分県温泉調査研究会報告, 第46号, 2-5, 1995
- 3) Takano, B., Watanuki, K.: Monitoring of volcanic eruptions at Yugama crater lake by aqueous sulfur oxyanions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 40, 71-78, 1990
- 4) 大沢信二, 綿抜邦彦, 高野穆一郎: コンピューター・シミュレーションによる北投石生成機構, 温泉科学, 39, 154-162, 1988
- 5) 千葉(仁): 地熱水の化学種組成の計算—地熱流体への適用と問題点—, 日本地熱学会誌, 12, 113-128, 1990
- 6) Reed, M.H., Spycher, N.F.: SOLTHERM: Data Base of Equilibrium Constants for Aqueous-Gas Equilibria, Dept. of Geological Science, University of Oregon, 1992
- 7) 綿抜邦彦: 水圏化学よりみた温泉, 温泉科学, 64, 144-150, 1984

こ ゝ り 文 献

[付 録]

PROGRAM caltemp 96/06/04 11:01:58

 Komatsujigoku
 BASE FILE: Komatsujigoku

CONCENTRATIONS of LIQUID PHASE
 CONCENTRATION (mg/l)

pH	2.50	3.1623E-03
Cl-	2.30	6.4875E-05
SO4=	1607.10	1.6730E-02
S=	0.00	1.0000E-35
H4SiO4	326.30	5.4306E-03
Na+	5.80	2.5228E-04
K+	0.60	1.5345E-05
Ca++	21.40	5.3393E-04
Mg++	10.20	4.1955E-04
Fe++	488.00	8.7382E-03
Al+++	97.20	3.6024E-03
Pb++	0.00	1.0000E-35
Ba++	0.00	1.0000E-35

SPECIATION AT 25 DEGREE C.(TOTAL IONIZABLE HYDROGEN)

SPECIES	CONCENTRATION	R	LOG(ACTIVITY)
SO4=	1.1254E-02	0.441	-2.304
Ca++	3.5942E-04	0.479	-3.764

CHARGE BALANCE= 4.78

Ca*SO4 = -6.07

SPECIATION AT 50 DEGREE C.(TOTAL IONIZABLE HYDROGEN)

SPECIES	CONCENTRATION	R	LOG(ACTIVITY)
SO4=	1.0337E-02	0.453	-2.330
Ca++	3.3610E-04	0.489	-3.784

Ca*SO4 = -6.11

SPECIATION AT 100 DEGREE C.(TOTAL IONIZABLE HYDROGEN)

SPECIES	CONCENTRATION	R	LOG(ACTIVITY)
SO4=	8.1997E-03	0.471	-2.414
Ca++	2.7924E-04	0.505	-3.850

Ca*SO4 = -6.26

SPECIATION AT 150 DEGREE C.(TOTAL IONIZABLE HYDROGEN)

SPECIES	CONCENTRATION	R	LOG(ACTIVITY)
SO4=	7.1658E-03	0.477	-2.466
Ca++	1.9435E-04	0.511	-4.003

Ca*SO4 = -6.47

SPECIATION AT 200 DEGREE C.(TOTAL IONIZABLE HYDROGEN)

SPECIES	CONCENTRATION	R	LOG(ACTIVITY)
SO4=	6.4705E-03	0.487	-2.502
Ca++	1.0249E-04	0.520	-4.274

Ca*SO4 = -6.78
 SPECIATION AT 250 DEGREE C.(TOTAL IONIZABLE HYDROGEN)

SPECIES	CONCENTRATION	R	LOG(ACTIVITY)
SO4=	4.4460E-03	0.513	-2.642
Ca++	5.1424E-05	0.543	-4.554

Ca*SO4 = -7.20
 SPECIATION AT 300 DEGREE C.(TOTAL IONIZABLE HYDROGEN)

SPECIES	CONCENTRATION	R	LOG(ACTIVITY)
SO4=	4.0193E-03	0.519	-2.681
Ca++	4.9971E-05	0.548	-4.562

Ca*SO4 = -7.24
 SPECIATION AT 350 DEGREE C.(TOTAL IONIZABLE HYDROGEN)

 SATURATION INDEXES OF MINERALS AT ELEVATED TEMPERATURES
 FILE NAME : Komatsujigoku

MINERAL	25	50	100	150	200	250	300
	(DEGREE C.)						
anhydrite	-1.80	-1.53	-0.92	-0.25	0.44	1.24	2.97

 OUTPUT OF COEFFICIENTS OF EQUATIONS FOR CURVE FITTING
 S.I. = a + b * TEMP. + c * TEMP.^2 + d * TEMP.^3
 + e * TEMP.^4 + f * TEMP.^5
 FILE NAME : Komatsujigoku

MINERAL	a	b	c	d
	e	f	SPECIES	
anhydrite	-2.069E+00	1.147E-02	-4.992E-05	8.954E-07
	-4.845E-09	8.709E-12		

 OUTPUT OF SATURATION TEMPERATURES OF MINERALS
 ==> RESERVIOR TEMP. OF ACID THERMAL WATER
 FILE NAME : Komatsujigoku

MINERAL	TEMP.(DEGREE C.)
anhydrite	168

 LOG(ACTIVITY) R CONCENTRATION SPECIES
 -2.502 0.487 8.470E-03 SO4=
 -4.574 0.520 1.024E-04 Ca++