

箱根温泉沈澱物の生成条件について

鈴木孝雄*, 平野富雄*, 田嶋継子**, 大木靖衛*

神奈川県温泉研究所

(昭和46年2月12日受理)

Hot Spring Deposit of Hakone Volcano

by

Takao SUZUKI*, Tomio HIRANO*, Yoriko TAJIMA** and Yasue ŌKI*

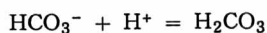
Hot Spring Research Institute of Kanagawa Prefecture

Hakone, Kanagawa

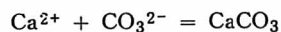
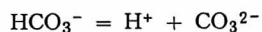
(Abstract)

Equilibrium constants of the $\text{CO}_2\text{--CaCO}_3$ system is measured experimentally between 25–100°C to explain the precipitation of calcium carbonate in the hot spring deposit.

Hakone thermal waters are saturated with calcium carbonates, often found as calcite in altered rocks in Hakone volcano. In the depth of the Hakone geothermal system, the partial pressure of CO_2 is estimated at ca. 1 atm and the pH is estimated at ca. 6. When thermal waters are discharged by means of air lift pump, the partial pressure of CO_2 decreases and carbonic species (H_2CO_3 , HCO_3^-) go to gas phase out of liquid phase and then pH of the solution increases up to 8. The reactions are as follows,



As the result, the CO_3^{2-} concentration of the thermal water tends to increase 100 times than that of the underground condition and thus calcium carbonate precipitates. The reactions are as follows,



* 神奈川県温泉研究所 神奈川県箱根町湯本 〒250-03

** 神奈川県衛生研究所 神奈川県横浜市旭町中尾町52-2 〒241

神奈川県温泉研究所報告 第2巻, 第3号, 121–131, 1971

まえがき

箱根山はカルデラ湖を持つ三重式火山である。カルデラ湖（芦の湖）より流出する早川の溪谷に沿って多くの温泉が湧出している。入浴の目的のために多数のボーリングが行なわれ、多量の湯が得られている。

現在自然湧出している温泉はまれであり、エアリフトポンプで揚湯しているのが普通である。エアリフトポンプは井戸内に圧縮空気 ($20 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$) を送り込み、気泡と共に温泉水を地上にくみあげているのであるが、揚湯管に白色の結晶が付着していることが多い。その結晶は多くの場合、霏石や方解石である。このような CaCO_3 を主成分とする沈澱物(温泉スケールと呼んでいる)は強羅を中心とする比較的泉温が高く、 HCO_3^- を多く含む中性～弱アルカリ性の温泉で析出している(図1)。

温泉沈澱物として CaCO_3 がどのように析出するか、その化学組成は何かという研究は多い。ところで、地下にある温泉水は、地上でみられるような速さで沈澱物を析出してはいないはずである。もし、地上と同様であれば、温泉水の流動する地層中の間隙は沈澱物で満されて、温泉水の湧出するのを停止する孔井が無数に現れるはずである。実際には、このような例はほとんどない。

CaCO_3 の沈澱が地下ではあまり析出しないとすれば、地下の条件は地表の条件とどのように違っているのだろうか。温泉スケールの生成を支配する本質的な因子は何であろうか。このような立場から箱根温泉での温泉スケールの一般的な物質である CaCO_3 の生成機構を考察したのがこの報告である。

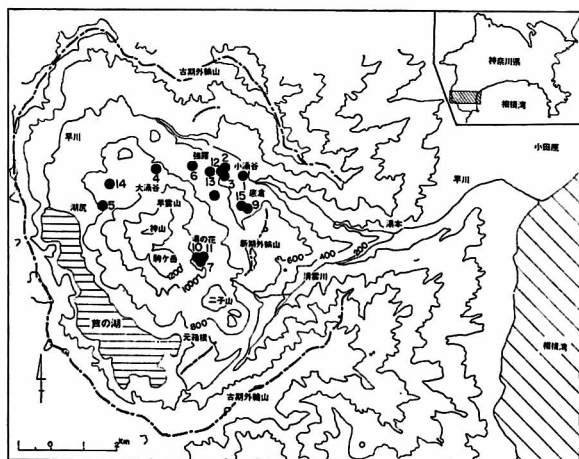


図1 CaCO_3 を沈澱する源泉分布図

CO₂—CaCO₃ 系の平衡

CaCO₃ を沈澱する温泉水の成分や沈澱の機構については北野によって詳細に研究されている。北野(1964)は溶液から CO₂ が散逸すると CaCO₃ の溶解度が著しく減少し、多量の CaCO₃ が沈澱することを指摘した。また、CO₂ は非常に速かに温泉水から散逸するが、CaCO₃ の沈澱反応速度は小さく、温泉水は CaCO₃ について非常に高度の過飽和になるとしている。甘露寺ら(1970)は上津川温泉(奈良県)で自然湧出していた温泉を、エアーリフトポンプで揚湯したところ、pH が上昇し、揚湯管に方解石の沈澱が生じたことを報告している。

温泉が地下に存在するような温度(それは60°C以上であるが)での CO₂ 分圧などを定量的に論ずるには CO₂—CaCO₃ 系の平衡についての知識が不足しているのでそれらをまず実験的に求めた。

CO₂—CaCO₃ 系の反応 CO₂ が水にとけて電離し、更に Ca²⁺ と結びつく反応は、次の式で表わされる。



$$\frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2}} = K_p \quad (5)$$

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = K_1 \quad (6)$$

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = K_2 \quad (7)$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = K_c \quad (8)$$

a はそれぞれの活量である。それぞれの反応式の平衡定数を K_p , K_1 , K_2 , K_c とする。ただし K_c は方解石の溶解積である。温泉沈澱物として霰石、方解石が見つかっているが、ここでは方解石の溶解積を選ぶ。熱水のおかれている条件では方解石の方が熱力学的に安定であり、岩石中からも方解石が見出されているためである。準安定である霰石は、特別な析出のしかた、つまり急激な沈澱の時に起りやすい(北野1964)

K₁, K₂ の測定 HARNED ら(1941, 1945)によって K_1 , K_2 が電気化学的に求められているが、いずれも 50°C までである。酸の解離定数は、その滴定曲線から求めることができる。我々は炭酸ナトリウム溶液を任意の温度で ±0.5°C に保ち、塩酸で滴定した。pH は東亜電波製 pH メーター(HM 5A)で測定した。中性リン酸塩及び、ホウ酸塩の pH 標準溶液で pH メーターを各温度において更正した。電極はカロメル電極とガラス電極を用いたが、60°C 以上では高温用電極を用いた。滴定曲線(図2)の A 点では、H₂CO₃ と HCO₃⁻ の濃度が等しくなるので(6)式より pH = pK₁ となる。同様に B 点では pH = pK₂ である。測定の結果を表 1 に掲げた。

K_pの測定 MARKAM ら(1941)は CO₂の水に対する溶解度を 0～40°C において測定した。GARRELS ら (1965) はその値を用いて K_p を計算した。我々は次のように K_p を求めた。

温度を一定に保ちながら、1 気圧の CO₂ を蒸留水中に吹き込んだ。約 1 時間後、pH が一定値を示すようになってからその pH を読みとった。この時、H₂CO₃ が種々のイオン種に解離したとしても電気的中性を保っている。溶液中では次の式が成立する。

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (9)$$

(5), (6), (7) 式を用いて (10) 式を得る。

$$[H^+]^2 = K_1 \cdot K_p \cdot P_{CO_2} \left(\frac{2K_2}{[H^+]} + 1 \right) \quad (10)$$

P_{CO₂} は 1 であり、前記のように K₁, K₂ が求まっているので、pH を代入すると、K_p が求まる。平衡に達した時の pH は 4～5 であるので、(10) 式は更に簡単になる。

$$K_p = \frac{[H^+]^2}{K_1} \quad (11)$$

測定された pH と (11) 式によって求まった K_p を表 2 に記す。

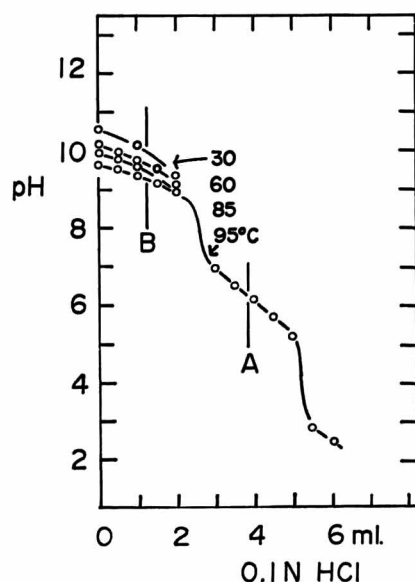


図 2 滴定曲線の温度変化
Na₂CO₃ 溶液 (0.002588 mol/l)
100 ml を塩酸 (0.1010 N) で滴定

表 1 H₂CO₃ の解離定数 K₁, K₂

Temp. (°C)	pK ₁	pK ₂
30	6.45	10.01
60	6.35	9.67
85	6.30	9.50
95	6.50	9.35

表 2 CO₂ の水に対する溶解度

Temp. (°C)	pH	pK ₁	pK _p
35	4.04	6.39	1.69
54	4.20	6.31	2.09
75	4.40	6.28	2.52
88	4.70	6.38	3.02

Kc の測定 CaCO_3 のイオン積については LARSON 等 (1942), ELLIS (1959) の報告がある。我々は任意の温度で $\pm 0.5^\circ\text{C}$ に保って次のように Kc を測定した。蒸留水中に方解石の粉末を懸濁させ、1 気圧の CO_2 を約 1 時間、吹き込んだ。pH が一定値を示すようになったことを確かめて、その値を pH メーターでよみとった。この場合でもやはり、溶液の電気的中性が保たれているので、次の式が成立する。

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (12)$$

(5), (6), (7), (8) 式を代入し, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ を消去する。Pco₂ = 1 とすると (13) 式となる。

$$\frac{2[\text{H}^+]^2 K_c}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_p} + [\text{H}^+] = \frac{K_1 \cdot K_p}{[\text{H}^+]} + \frac{2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_p}{[\text{H}^+]^2} \quad (13)$$

表 3 CaCO_3 の溶解積

Temp. ($^\circ\text{C}$)	pH	pKc
35	6.04	8.30
54	6.10	8.57
75	6.18	8.91
88	6.50	9.02

$[\text{H}^+]$ を入れると Kc を求めることができる。しかし、ここで測定された pH は 6 付近になる。両辺ともに第二項は、第一項に比べて無視しうるほどに小さいので、(14) 式のように省略される。

$$K_c = \frac{K_1^2 \cdot K_2 \cdot K_p^2}{2[\text{H}^+]^3} \quad (14)$$

測定された pH と計算された Kc を表 3 に示した。

以上で CO_2 — CaCO_3 系の平衡定数を全て測定しえたので、まとめて図 3 に掲げた。

考 察

地下での熱水の pH 箱根の熱水変質を受けた岩石中に方解石は普通に見出される。熱水の存在する地下深所においては、(1)~(4)の各反応は平衡に達していると仮定してさしつかえない。(7), (8) 式より $[\text{CO}_3^{2-}]$ を消去すると次の (15) 式を得る。

$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_2}{K_c} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-} \cdot m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{HCO}_3^-} \quad (15)$$

$\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$, $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ は、それぞれ Ca^{2+} , HCO_3^- の活量係数を, $m_{\text{Ca}^{2+}}$, $m_{\text{HCO}_3^-}$ は、それぞれの濃度を表わしている。 Ca^{2+} と HCO_3^- の濃度が、地下深所と地表と同じであると仮定して、分析値を (15) 式に代入すれば、地下の pH を推定することができる。箱根の温泉水の湧出地における温度, pH, Ca^{2+} 濃度, HCO_3^- 濃度を表 4 に掲げた。温度の平均は 73.5°C で、イオン強度の平均は 0.040 である。DEBYE—HÜCKEL の式から、活量係数を Ca^{2+} については 0.49, HCO_3^- については 0.82 として用いた。 K_2 , K_c は、それぞれの温度のものを用いた。図 4 に、湧出口で実測された pH と、地下に熱水が存在した時の pH を比較してある。この 2 つの pH の違いは、先に述べたように、湧出の過程で CO_2 が気相中にかなりの速度で散逸していることを予想させる。

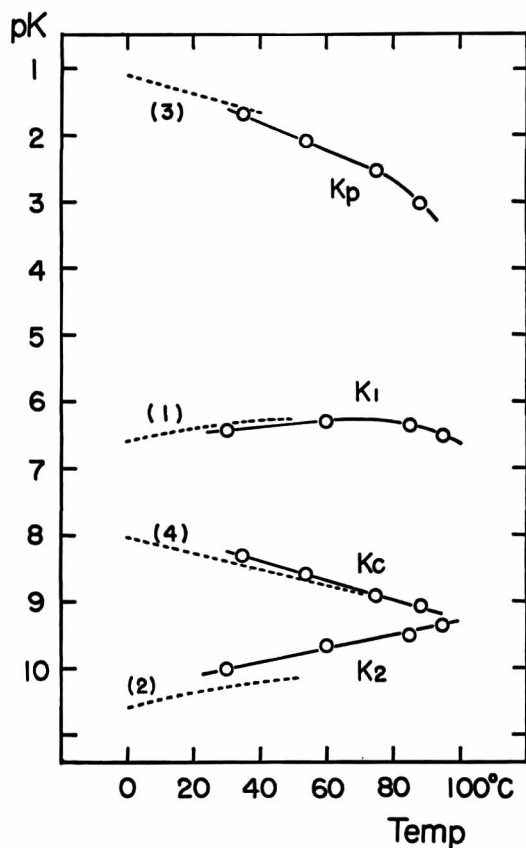


図 3 CO_2 — CaCO_3 系の平衡定数の温度変化

点線は次による。

(1) HARNED H. S. and E. T. BONNER (1945)

(2) HARNED H. S. and S. R. SCHOLES (1941)

(3) GARRELS R. M. and C. L. CHRIST (1965)

(4) LARSON T. E. and A. M. BUSWELL (1942)

炭酸ガス分圧 また、(5)、(6) 式より、 $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ を消去すると次の式となる。

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-} \cdot m_{\text{HCO}_3^-}}{K_1 \cdot K_p} \quad (16)$$

前節のようにpHが計算されているので、 P_{CO_2} を求めるのは容易である。結果は図5に示したように1気圧以上の高い CO_2 分圧が予想される。

表4 CaCO_3 を沈澱する箱根の温泉の温度, pH, Ca^{2+} , HCO_3^- 濃度

No.	Temp.	pH	Ca^{2+}	HCO_3^-
1	91.2	8.6	108	63
2	59.0	8.2	114	223
3	65.5	8.4	106	287
4	52.5	7.1	246	535
5	57.5	8.1	140	590
6	71.2	8.0	117	303
7	71.5	8.0	126	193
8	84.5	8.4	38	149
9	98.0	8.1	96	115
10	77.0	7.9	199	226
11	66.1	8.1	93	212
12	64.1	8.4	20	236
13	61.5	8.0	64	311
14	69.8	8.0	197	183
15	93.1	8.2	90	95
16	92.7	8.1	135	95

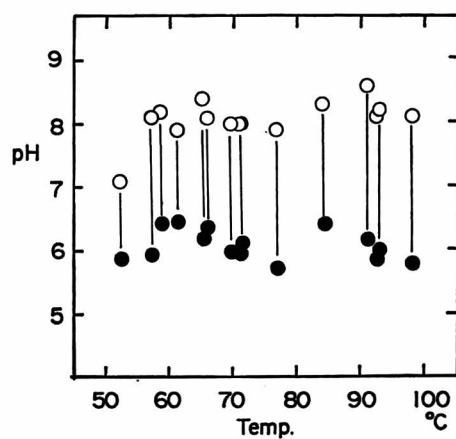


図4 箱根の温泉のpH

○: 観測値

●: 対応する地下推定値

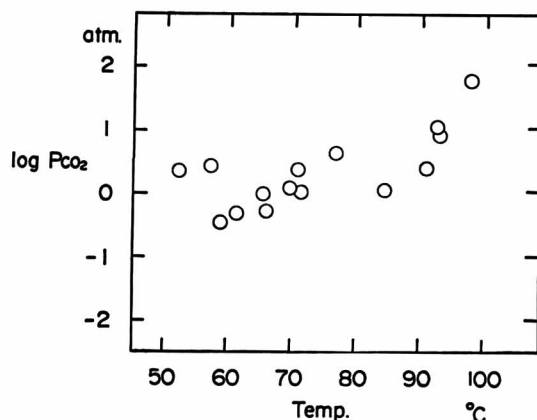


図 5 箱根の地下熱水の炭酸ガス分圧

HCO₃⁻の濃度 CO₂ が散逸して CaCO₃ が沈澱する。この時に Ca²⁺ や HCO₃⁻ の濃度に変化してしまうのではないかという懸念が残る。特に、CO₂ の散逸と共に pH の変化が起るので HCO₃⁻ の濃度に変化する事が考えられる。しかし、CaCO₃ の沈澱が起るのは、それほど速い反応速度ではないことを考えると（北野1964）、Ca²⁺ に大きな変動はなからう。また、HCO₃⁻ 濃度については、溶液中でのイオンの電気的中性は、次式で示されるように保たれている。

$$[C_1^+] + 2[C_2^{2+}] + [H^+] = [A_1^-] + 2[A_2^{2-}] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (17)$$

C₁⁺、C₂²⁺ は、H⁺ 以外の 1 価、2 価の陽イオン、A₁⁻、A₂²⁻ は、HCO₃⁻、CO₃²⁻ 以外の陰イオンを示している。溶液中のイオンの量は、この (17) 式のバランスをくずさぬようにしながら、気体、あるいは結晶として系外に出られる。ここにおいて溶液から出ることのできるのは、H⁺、HCO₃⁻、CO₃²⁻ のみである。[M] を次のように定める。

$$[M] = [C_1^+] + 2[C_2^{2+}] - [A_1^-] - 2[A_2^{2-}] \quad (18)$$

(18) 式を (17) 式に代入すると (19) 式になる。

$$[M] + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (19)$$

熱水の [H⁺] は 10⁻⁶ ほどであり、右辺はおおよそ 10⁻³ 程度である。それで左辺第二項は無視しうる。

$$[M] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (20)$$

(20) 式は、HCO₃⁻ と CO₃²⁻ の濃度を加えた値は常に他のイオンの量によって一定に保たれていて、CO₂ 分圧や、pH によって変化しないことを示している。しかし、HCO₃⁻ と CO₃²⁻ の濃度の比は pH によって変動する。pH 8.5 以下では HCO₃⁻ が圧倒的に多く、9.5 以上では CO₃²⁻ が大勢を占めている。温泉水が湯揚げされる pH 6～8 においては、[M] = [HCO₃⁻] とすることができ、HCO₃⁻ 濃度は一定値をとっているといえることができる。

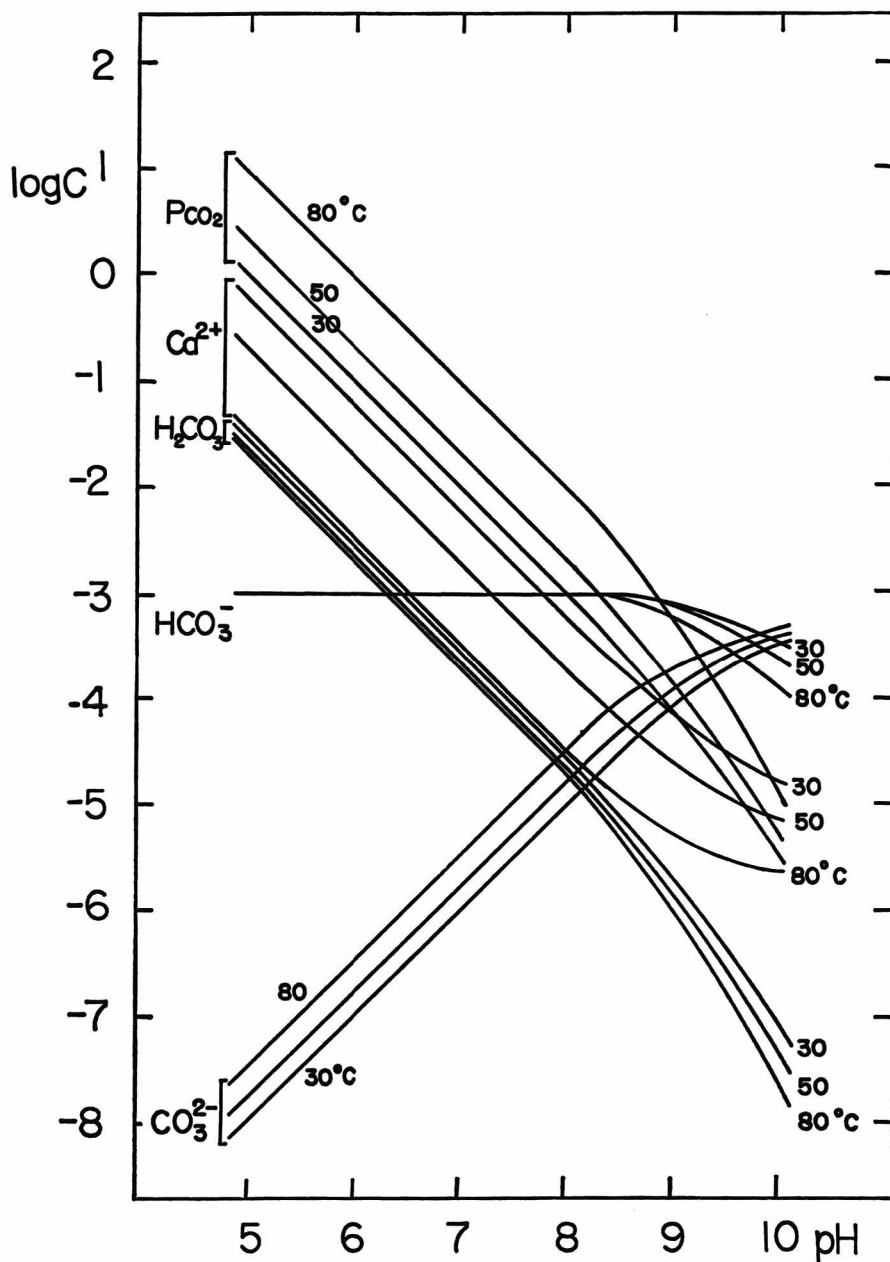


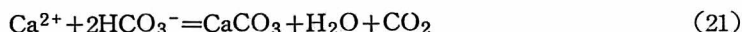
図 6 $\text{CO}_2\text{--CaCO}_3$ 系における pH と濃度の関係

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-3}$$

C の単位は mol/l である

エアーリフトポンプによる温泉揚湯のモデル 図6に $[M] = 10^{-3}$ とした時の、濃度—pH図を示した。方解石と平衡に存在していた熱水は、1気圧以上というかなり高い CO_2 分圧の下で存在している。pH6と低いために、 CO_3^{2-} 濃度が低く、 Ca^{2+} は約 $10^{-2.5}\text{mol}/\ell$ (120ppm)とたくさんとけていることができる。このような状態にある熱水が、温泉水として揚湯される時、エアーリフトポンプによって押し込まれた空気と一緒に、一気に地上まで押し上げられる。 CO_2 分圧が急激に低下する。熱水中の炭酸物質は CO_2 として気相中に逃げていく。pHは急激に上昇し、 CO_3^{2-} は HCO_3^- より量的にはるかに少ないのではあるが、急激に増加する。そのため、 Ca^{2+} は溶解度を失ない、沈澱をするが、反応速度が小さいので、 CaCO_3 についてかなり過飽和の溶液ができる。前項のように、この過程の進行中、 HCO_3^- 濃度は一定に保たれている。 H_2CO_3 は $10^{-2.5}\text{mol}/\ell$ も熱水中にとけていたものが $10^{-4.5}\text{mol}/\ell$ にも減少する。pH8付近で地表に達する。

温泉水よりの CaCO_3 の沈澱は次の反応式に従って起こるという(北野1966)。



しかし、この反応式では、pHに全く無関係に CaCO_3 の沈澱が生じるかのごとき誤解を与える。 Ca^{2+} 濃度は HCO_3^- によってではなく、 CO_3^{2-} の濃度によってのみ規制されているであろう。 HCO_3^- は CO_2 分圧が低下すると次のように、溶液のpHを高める。



HCO_3^- と H^+ では、前者の方が、圧倒的に量が多いので、pHはすぐに変動する。pHが高くなると、pHを低めようとする反応が起るであろう。 CO_2 は系外に出てしまったので、(22)、(23)式は不可逆である。したがって(24)式が起り H^+ を供給する。

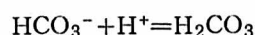
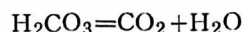


CO_3^{2-} 濃度が増大するために Ca^{2+} の溶解度が減少して CaCO_3 の沈澱を生じる。

ま と め

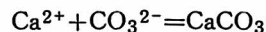
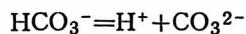
CaCO_3 を主成分とする温泉沈澱物の生成機構を知るために、 CO_2 — CaCO_3 系の平衡定数を25～100°Cの間について測定した。箱根の熱水変質した岩石から方解石が見出されているので温泉水は地下で、 CaCO_3 について飽和していると考えられる。実験的に求めた平衡定数を用いて地下熱水の条件を推定すると、 CO_2 分圧、約1気圧、pH6付近となる。

このような熱水が地上に揚湯されると、 CO_2 分圧が急激に下り、炭酸物質は CO_2 として、気相中に逃げる。その結果、温泉水のpHが上昇する。反応式は次のようである。



pHが上昇してしまうために、その反作用として、 HCO_3^- は電離する。その結果 CO_3^{2-} の濃度は、

地下においてより，100 倍にも達する。 CO_3^{2-} は Ca^{2+} と結びつき， CaCO_3 の沈澱を生ずる。



謝 辞

温泉試料の採取にあたり，各源泉所有者のお世話になった。神奈川県温泉研究所久保田博課長，平賀士郎研究科長はじめ，所員の方々には，終始，温かい激励をいただいた。小梶藤幸氏，広田茂氏は試料採取に協力していただいた。以上の方々に，厚くお礼申し上げる。

参考文献

- ELLIS, A. J. (1959), The solubility of calcite in carbon dioxide solutions, *Am. J. Sci.*, Vol. 257, 354—365.
- GARRELS, R. M. and C. L. CHRIST (1965), *Solutions, Minerals, and Equilibria*, Harper and Row, New York.
- HARNED, H. S. and S. R. SCHOLES, JR (1945), The ionization constant of HCO_3^- from 0 to 50°, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 63, 1706—1709.
- HARNED, H. S. and F. T. BONNER (1941), The first ionization of carbonic acid in aqueous solutions of sodium chloride, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 67, 1026—1031.
- 甘露寺泰雄，田中昭(1970)，揚湯あるいは引湯に伴う温泉水の化学成分変化について，*温泉工学会誌*, Vol. 7, No. 3, 141—168.
- 北野康 (1964)，温泉に産出する炭酸カルシウム沈澱物の化学（その1），*温泉工学会誌*, Vol. 4, No. 1, 44—49.
- 北野康 (1966)，温泉に産出する炭酸カルシウム沈澱物の化学（その5），*温泉工学会誌*, Vol. 4, No. 1, 51—58.
- LARSON, T. E. and A. M. BUSWELL (1942), Calcium carbonate saturation index and alkalinity interpretations, *J. Am. W. W. Assoc.*, Vol. 34, No. 11, 1667—1684.
- MARKHAM, A. E. and K. A. KOBE (1941), The solubility of carbon dioxide and nitrous oxide in aqueous salt solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 63, 449—454.