

深部熱水のpHと炭酸ガス分圧

栗屋 徹, 平野富雄, 大木靖衛

神奈川県温泉地学研究所*

pH and Partial Pressure of CO₂ in Subsurface Thermal Water.

by

Toru AWAYA, Tomio HIRANO and Yasue OKI

Hot Springs Research Institute of Kanagawa Prefecture

Hakone, Kanagawa

(Abstract)

Most thermal waters of the Hakone and the Yugawara hot springs form precipitation of aragonite and calcite in the pipes of the air-lift pumps. If we assume chemical equilibrium between calcite and thermal waters, pH and partial pressure of CO₂ under subsurface conditions can be calculated.

In a hot spring well (Motobakone No. 19) at Kojiri, Hakone, a submersible-motor pump is equipped for replacement of an air-lift pump.

As the thermal water is discharged by an air-lift pump, partial pressure of CO₂ decreases from 0.56 atm at subsurface down to 1.1×10^{-4} atm at orifice associated with pH of the water increases from 6.24 at subsurface up to 8.1 at orifice. As the water is discharged by a submersible-motor pump, the difference of partial pressure of CO₂ between subsurface and orifice is very small, that is 0.69 atm at subsurface and 0.18 atm at orifice. The difference of pH between them is also very small, that is 6.21 at subsurface and 6.5 at orifice.

As the thermal water is discharged by a submersible-motor pump, the subsurface condition is fairly well fixed up to orifice.

* 神奈川県足柄下郡箱根町湯本997 〒250-03
神奈川県温泉地学研究所報告 第15巻, 第5号, 65—72, 1984

まえがき

箱根や湯河原のエアリフトポンプで揚湯している温泉は、揚湯管やエア管にアラゴナイト（霰石）やカルサイト（方解石）の沈殿物が付着する例が多い。沈殿物の付着の激しい源泉孔のボーリングコア一中にカルサイトが多く見出されるので、これらの熱水は地下でカルサイトと平衡にあると考えられる。

平衡式を用いて計算すると、熱水は地下においてpH 6 前後、炭酸ガス分圧は約 1 気圧と推定される。これがエアリフトポンプで地表に揚湯されると、炭酸ガス分圧は大気圧 ($10^{-3.5}$ atm) まで急激に低下してpHは約 8 に上昇する。そこで、アラゴナイトまたはカルサイトが過飽和となって沈殿する。

最近、箱根湖尻の源泉（元箱根19号泉）がエアリフトポンプから水中モーターポンプ（以下、水中ポンプという）に変更したので、熱水の地下における状態の推定値を検討する機会に恵まれた。以前のエアリフトポンプ揚湯時における温泉のpHは8.1で、揚湯管に沈殿物が激しく付着した。しかし、今度的水中ポンプ揚湯時における温泉のpHは6.5と低下し、揚湯管に沈殿物は付着していない。

水中ポンプは熱水の地下における状態（推定pH6.21, 推定炭酸ガス分圧0.69atm）を地表の湧出口（温泉の実測pH6.5, 推定炭酸ガス分圧0.18atm）まで維持しているので沈殿物が付着しにくくなるのであろう。

水中ポンプ揚湯時について、地表における熱水のpH実測値と地下におけるpH推定値がよく合っていることから、カルサイトとの平衡を仮定した深部熱水のpH, 炭酸ガス分圧を推定する方法の正確さが今回の実際の例によって実証されたので、ここに報告する。

概 況

箱根や湯河原の深部熱水の状態を考察した文献として、以下のような報告がある。

大木他 3 名（1969）は湯河原の脈石鉱物と熱水系の熱力学的な安定領域を求めた。そして、温泉沈殿物の生成についてpHと炭酸ガス分圧が重要な役割をしている事を示唆した。鈴木ら（1971）は箱根の深部熱水がカルサイトと平衡にあると仮定して地下の状態を推定した。エアリフトポンプの揚湯管に付着する沈殿物は、揚湯される過程で炭酸ガス分圧が約 1 atmから大気圧 ($10^{-3.5}$ atm) に急激に低下し、pHが約 6 から約 8 に上昇すると、カルサイトの溶解度積に達して結晶が析出すると考えた。栗屋ら（1974）は湯河原の深部熱水の状態を推定し、温度の高い温泉ほど地下と地表における炭酸ガス分圧やpHの変化が大きく、沈殿物の付着が激しい事を示した。Okiet al（1974）は沈殿物が付着しやすい源泉のボーリングコア一中にカルサイトや硬石膏を見出しており、深部熱水がカルサイトや硬石膏の溶解度で規制されている事を示した。

温泉沈殿物

エアリフトポンプは圧縮空気を源泉孔内に送り込んで空気の泡とともに温泉を揚湯する装置で、

表1 温泉沈殿物の分析結果

No.	採取日 (年月日)	深 さ (m)	Na ⁺ (%)	Ca ²⁺ (%)	Mg ²⁺ (%)	Sr ²⁺ (%)	Fe (%)	CO ₃ ²⁻ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	結 晶 形	性 状	厚さ (mm)	温度 (℃)
Y G 17	730725	0-6		39.49	0.006	0.24	0.027	59.97		アラゴナイト	白色、軟質	3.0	78.0
Y G 17	730725	50-55	0.14	38.82	0.011	0.06	0.071	58.20	1.89	カルサイト	うす茶色、ちみつ	1.0	78.0
Y G 26	731108	22-28	0.18	39.38	0.003	0.19	0.013	58.23	0.19	アラゴナイト	白色、軟質	4.5	76.5
Y G 31	731109		0.25	39.26	0.002	0.20	0.004	58.67	0.67	アラゴナイト	"	5.2	86.5
Y G 75	731026		0.59	39.03	0.004	0.26	0.014	59.62	0.00	アラゴナイト	"	1.0	79.9
Y G 91	730628	0-6	0.41	38.29	0.010	0.28	0.364	57.62	0.00	アラゴナイト	茶色、ちみつ	2.0	76.5
Y G107	730510	66-72		38.61	0.008		0.032	60.10	0.16	アラゴナイト	白色、軟質	1.2	72.0
Y G125	731109	39-44		39.36	0.004	0.25	0.000	60.16		アラゴナイト	"	5.0	88.0
Y G126	730719	0-6		41.09	0.018	0.38	0.068	57.84	(内側)	アラゴナイト	"	1.0	58.5
Y G126	730719	0-6		39.56	0.019	0.08	0.076	53.70	(外側)	カルサイト	黄光沢、りん片状	3.0	58.5
Y G126	730719	33-39	0.29	37.73	0.008	0.29	0.119	57.18	0.74	アラゴナイト	うす茶色、軟質	1.3	58.5
Y G128	740612	0-6	0.20	39.02	0.002	0.22	0.030	59.09		アラゴナイト	白色、軟質	6.0	86.2
Y G132	730614	0-6		38.57	0.034	0.14	0.485	58.18	(内側) (外側)	アラゴナイト カルサイト	茶色、ちみつ	3.0	64.0
Y G133	731022	28-33		39.52	0.009	0.20	0.017	59.16		アラゴナイト	白色、軟質	2.7	74.2
Y G151	730501	0-6	0.73	39.83	0.003	0.22	0.008	59.09	0.33	アラゴナイト	"	4.0	86.8

CO₃²⁻は塩酸滴定または灼熱減量から換算して求めた。

箱根や湯河原の大多数の源泉で使用されている。この装置は揚湯する過程で揚湯管に沈殿物が付着しやすい。付着の激しい源泉では1週間で数cmの厚さに沈殿が成長し、揚湯に支障をきたすのでひんぱんに井戸掃除をする必要にせまられている。

温泉沈殿物の化学組成を表1に示す。主成分はカルシウムイオン (Ca^{2+}) と炭酸イオン (CO_3^{2-}) で、その合計は約99%になる。ストロンチウムイオン (Sr^{2+}) はアラゴナイトの場合に0.19~0.38%と多く、カルサイトの場合は0.06~0.08%と少ない。鉄 (Fe) は揚湯管が腐食されて沈殿物に含まれるもので、鉄が多いほど茶色、ちみつになる。結晶は準安定形のアラゴナイトが多く、安定形のカルサイトは少ない。湯河原126号泉の沈殿物は揚湯初期に白色軟質のアラゴナイトが析出し、その後に黄色光沢リン片状のカルサイトが析出している。

深部熱水のpH, 炭酸ガス分圧の計算

沈殿物が付着しやすい源泉のボーリングコア一中にカルサイトが多く見出されるので、深部熱水はカルサイトと平衡にあると考えられる。地下における熱水のpH, 炭酸ガス分圧を推定するために、Ca-CO₃系の平衡定数はHELGESON (1969) の値を用いた (表2)。沈殿物は準安定形のアラゴナイトと安定形のカルサイトがあるが、平衡計算はカルサイトについて行った。

表2 Ca-CO₃系の平衡定数 (HELGESON 1969)

		25℃	50	60	100	150	200
$\text{H}_2\text{CO}_3 \xrightleftharpoons{K_1} \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	pK ₁	6.35	6.31	6.32	6.45	6.73	7.08
$\text{HCO}_3^- \xrightleftharpoons{K_2} \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	pK ₂	10.32	10.17	10.15	10.16	10.29	10.68
$\text{CaCO}_3 \text{ (カルサイト)} \xrightleftharpoons{K_c} \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	pK _c	8.37	8.62	8.74	9.39	10.25	11.37
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_p} \text{H}_2\text{CO}_3$	pK _p	1.46	1.70	1.78	1.97	2.07	2.06

$$\text{pK} = -\log K$$

地下における熱水のpHは、カルシウムイオン (Ca^{2+}) と総炭酸 (ΣCO_2) の濃度から近似的に次のように計算される。

(1) $\text{pH} < \text{p}K_1$ のとき

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2 - \text{p}K_c - \log \Sigma\text{CO}_2 - \log \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} - \log m_{\text{Ca}^{2+}} - \log \gamma_{\text{Ca}^{2+}})$$

(2) $\text{p}K_1 < \text{pH} < \text{p}K_2$ のとき

$$\text{pH} = \text{p}K_2 - \text{p}K_c - \log \Sigma\text{CO}_2 - \log \gamma_{\text{HCO}_3} - \log m_{\text{Ca}^{2+}} - \log \gamma_{\text{Ca}^{2+}}$$

ただし、 $\Sigma\text{CO}_2 = m_{\text{H}_2\text{CO}_3} + m_{\text{HCO}_3} + m_{\text{CO}_3}$ 、 m_i は i のモル濃度、 γ_i は i の活量係数でイオン強度より求めた。

地下における熱水の炭酸ガス分圧は、上記のpH推定値を次式に代入して計算される。

$$\log \text{Pco}_2 = \text{p}K_1 + \text{p}K_2 + \text{p}K_p - \text{p}K_c - 2 \text{pH} - \log m_{\text{Ca}^{2+}} - \log \gamma_{\text{Ca}^{2+}}$$

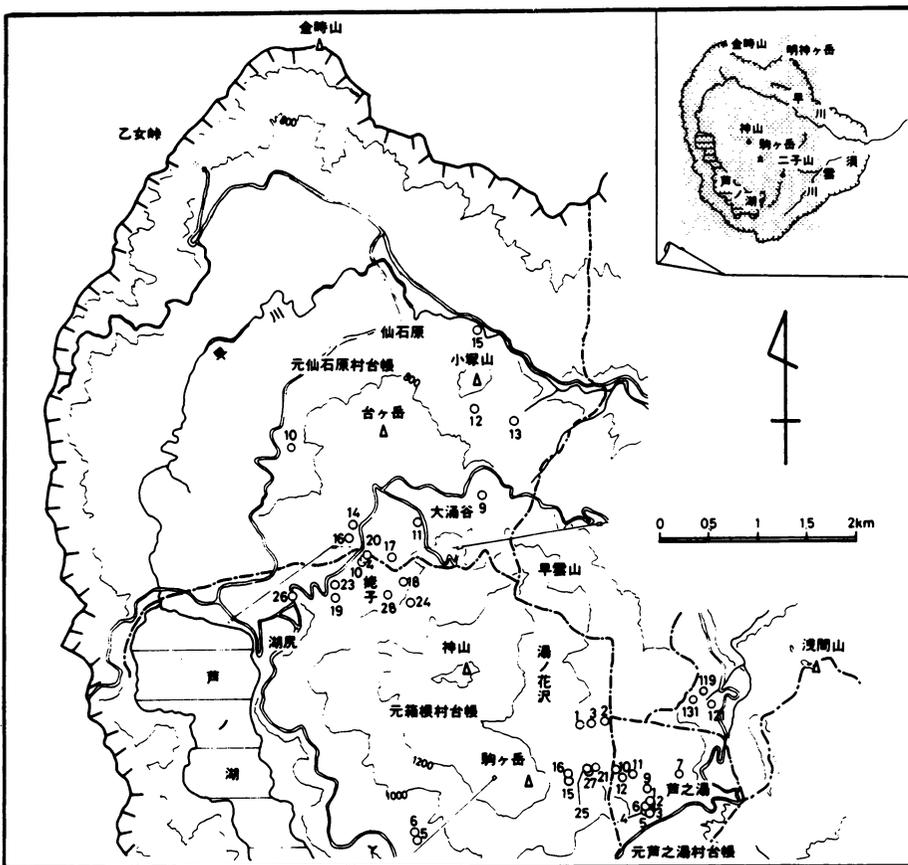


図1
元箱根19号泉の
位置 (大木ら,
1981)

元箱根19号泉

神山の西斜面に位置する湖尻の元箱根19号泉は昭和41年(1966)に掘さくされた(図1, 大木ら1981)。

この源泉は標高837m, 深さ525m, 静水位120mで, 当時11kWのエアーリフトポンプで揚湯していた。

しかし, 揚湯管に沈殿物が激しく付着して井戸管理が大変な事などの理由で, 昭和57年(1982)5.5kWの水中ポンプ揚湯に変更された。そこで, 両者の揚湯方法の違いによる分析値の比較を試みて, 従来の仮説(平衡計算による深部熱水のpH, 炭酸ガス分圧の推定値)を検討する機会に恵まれた。

源泉所有者の話では, 現在の水中ポンプ揚湯では揚湯管に沈殿物は付着せず, その先の中継槽や浴槽でわずかに沈殿が見られるとの事である。

元箱根19号泉は箱根温泉分帯で第II帯の重炭酸塩硫酸塩泉に区分される(Oki et al 1970)。表3は当源泉の化学成分を示し, Aはエアーリフトポンプの時, Bは水中ポンプの時の分析値である。両者を比較すると, 湧出口における地表のpHは8.1から6.5に低下し, 重炭酸イオン(HCO_3^-)は以前より約6%増加している事が主な違いである。地下における熱水のpH, 炭酸ガス分圧の推定値は平衡計算によって求めた。

図2は沈殿物が付着しやすい温泉のpHについて, 地表における測定値と対応する地下推定値を示す(鈴木ら1971に加筆)。元箱根19号泉のpHをプロットすると, エアーリフトポンプ(AP)の時は地表

と地下のpH変化が1.9と大きく, 水中ポンプ(SP)の時は地表と地下のpH変化は0.3と小さい。水中ポンプは地下の状態を地表までよく維持している事がわかる。

図3はカルシウムイオン(Ca^{2+})の活量とpH, 炭酸ガス分圧の関係を示す。元箱根19号泉のエアーリフトポンプ揚湯の場合, 熱水は地下(黒丸)において推定pH6.24, 推定炭酸ガス分圧0.56atmであり, それが地表(白丸)に揚湯されるとpH8.1, 炭酸ガス分圧 1.1×10^{-4} atmに変化する。水中ポンプ揚湯では地下における熱水の推定pH6.21, 推定炭酸ガス分圧0.69atmであり, 地表においてpH6.5, 炭酸ガス分圧0.18atmになる。すなわち, エアーリフトポンプで地下から地表に揚湯すると, 熱水のpHは1.9上昇し, 炭酸ガス分圧は1/5000に減少するので, アラゴナイトまたはカルサイトが析出しやすい。しかし, 水中ポンプの

表3 元箱根19号泉の分析結果

		A	B
		AP11	SP5.5
動力	(kw)		
採水日	(年月日)	670224	830110
温度	($^{\circ}\text{C}$)	57.5	60.7
揚湯量	(l/min)	79	56
pH		8.1	6.5
蒸発残留物	(ppm)	1269	1319
合計	(μ)	1584	1627
Li ⁺	(μ)	0.068	0.055
K ⁺	(μ)	12.1	14.0
Na ⁺	(μ)	88.5	99.3
Ca ²⁺	(μ)	140	136
Mg ²⁺	(μ)	84.9	89.8
Fe	(μ)	0.56	1.58
Cl ⁻	(μ)	19.8	14.2
SO ₄ ²⁻	(μ)	381	389
HCO ₃ ⁻	(μ)	606	645
H ₂ SiO ₃	(μ)	244	235
HBO ₂	(μ)	6.13	2.44
Pco ₂ (地表)	(atm)	1.1×10^{-4}	0.18
イオン強度		0.0293	0.0325
$\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$		0.53	0.51
$\gamma_{\text{HCO}_3^-}$		0.84	0.83
pH(地下の推定値)		6.24	6.21
Pco ₂	(μ)	0.56	0.69

場合、熱水の地下と地表におけるpH変化は0.3でさほど変わらず、炭酸ガス分圧も0.69atmから0.18 atmとわずかに減少するにすぎないので、沈殿物は付着しにくい。水中ポンプ揚湯の時に、地下における熱水の状態を地表までよく維持している事によって、Ca-CO₃系の平衡定数を用いて地下の状態を推定する方法が正確である事の実証となった。

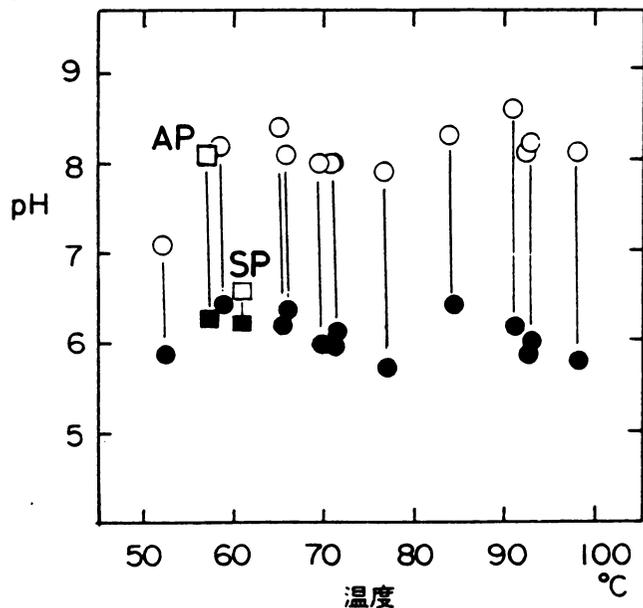


図2 箱根の温泉(温泉沈殿物を析出する)のpH(鈴木ら, 1971)
○: 地表における測定値
●: 対応する地下推定値
四角形は元箱根19号泉
APはエアリフトポンプ揚湯のとき
SPは水中ポンプ揚湯のとき

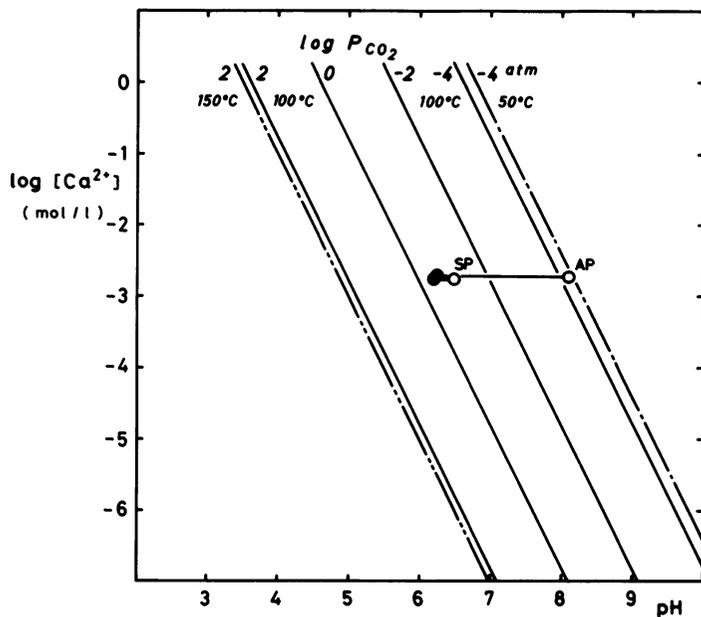


図3
Ca²⁺とpH, Pco₂の関係
APはエアリフトポンプ揚湯のとき, SPは水中モーターポンプ揚湯のとき, 白丸は地表における値, 黒丸は地下における値(元箱根19号泉)

ま と め

箱根、湯河原の深部熱水のpH、炭酸ガス分圧を推定するために、熱水がカルサイトと平衡にあると仮定して計算する方法が提案されていた。揚湯方法がエアリーフトポンプから水中ポンプに変更された湖尻の元箱根19号泉について、両揚湯時の分析値の比較ができた事によって、推定値（計算値）と実測値がよく合っている事が確かめられた。

この報告の一部は、日本火山学会1983年度春季大会で発表した。

謝 辞

現地調査に際して、源泉所有者の方々にご協力を頂いた。小田原保健所温泉課および温泉地学研究所の方々に資料を頂いた。以上の方々に厚くお礼申し上げます。なお、この調査は、神奈川県温泉地学研究所温泉湧出機構研究調査費によった。

参 考 文 献

- 栗屋 徹, 平野富雄, 鈴木孝雄 (1974) 湯河原温泉の温泉沈積物, 神奈川温研報告, Vol. 5, No. 2, 67-87.
- HELGESON, H.C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. -*Amer. J. Sci.* 267, 729-804.
- 大木靖衛, 鈴木孝雄, 平野富雄, 松原勝彦 (1969), 神奈川県湯河原地熱地帯の変質作用, 昭和43年度岩石鉱物鉱床学会, 鉱山地質学会連合学術講演会講演要旨
- 大木靖衛, 荻野喜作, 広田 茂, 小鷹滋郎, 小沢 清, 平賀士郎, 河西正男, 平野富雄, 田嶋綾子, 岩田義徳 (1969) 箱根姥子温泉調査報告, 神奈川温研報告, Vol.1, No.8, 1-12.
- OKI Y. and HIRANO T. (1970) The geothermal system of the Hakone volcano, *Geothermics*(1970)-Special issue 2, U. N. Symposium on the development and utilization of geothermal resources, Pisa 1970. Vol. 2, Part 2, 1157-1166.
- OKI Y., HIRANO T. and SUZUKI T. (1974) Hydrothermal metamorphism and vein minerals of the Yugawara geothermal area, Japan. *Water-Rock interaction, Proceedings of international symposium on water-rock interaction at Prague, Czechoslovakia, 1974*, 209-222.
- 大木靖衛, 平野富雄, 小鷹滋郎, 栗屋 徹, 大山正雄, 杉山茂夫 (1981) 箱根温泉誌 (II) 一箱根温泉調査報告一, 神奈川温研報告, Vol. 12, No. 6, 1-344.
- 鈴木孝雄, 平野富雄, 田嶋綾子, 大木靖衛 (1971) 箱根温泉沈殿物の生成条件について, 神奈川温研報告, Vol. 2, No. 3, 121-132.