

# 塩酸酸性の温泉の生成機構

名古屋工業大学 神谷 宏

(昭和46年1月20日受理)

## Mechanism of Formation of Hot Springs Containing Hydrochloric Acid

Hiroshi KAMIYA

Nagoya Institute of Technology

A close resemblance of the behavior of metal components in lower temperature gas at Mihara in 1961 to that in the thermal water at Tamagawa in 1956 was found by investigation on fumarolic gases and thermal waters.

The present writer, thereby, gives an account of formation of acid hot spring such as Tamagawa in the following ways. Metal chlorides are transported without dissociation in volcanic gas of high density under sufficient temperature and pressure. Near the earth's surface the gas turns into thermal water acidified with partial decomposition of the chlorides. Undecomposed chlorides remain in the acidified thermal water, along with production of  $H_2SO_4$  or with dilution by  $H_2SO_4$  solution which is different in origin and dissolves various components of wall rock.

### 1. 緒 言

強酸性の温泉には硫酸によるものと塩酸によるものがある。秋田県の玉川温泉は塩酸酸性の温泉として知られ、地球化学的にも多くの研究がなされている<sup>1-3)</sup>。このような塩酸に富む強酸性の温泉を岩崎はマグマ発散物による初期の火山性温泉といている<sup>4)</sup>。野口らは秋田県焼山付近の温泉について考察し、 $Cl^-$ を多量に含む温泉を熱水型、 $Cl^-$ をほとんど含まず  $SO_4^{2-}$ に富む温泉を噴気型といい、前者は酸性のものとアルカリ性のものに区分されるといっている<sup>5)</sup>。また White は酸性の温泉を  $SO_4^{2-}-Cl^-$ 型と  $SO_4^{2-}$ 型の二つに分類している<sup>6)</sup>。

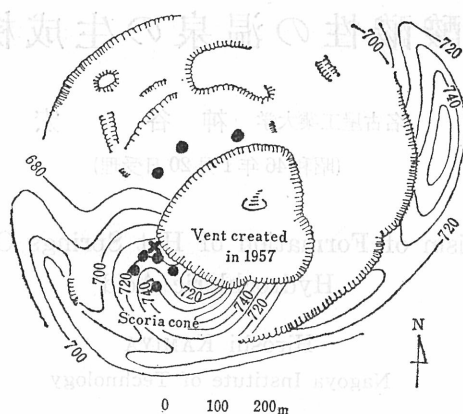
現在も火山活動を続けている大島三原山や昭和新山などの火山ガスについての研究も多数報告されている<sup>7,8)</sup>。また野口らは三原山において高温の噴気孔ガスと共にその凝縮水についての研究を行なっているが、得られた凝縮水はいずれも塩酸に富む強酸性のものであった<sup>9)</sup>。岩崎も三原山溶岩から塩酸濃度が1.6規定の凝縮水を採取している<sup>10)</sup>。

著者は温泉水中と火山ガス中における諸成分元素の挙動を比較検討し、これにもとづいて塩酸酸性の温泉の生成機構について考察を行なったのでここに報告する。

### 2. 三原山の噴気孔ガス

三原山の火口付近は1961年当時 Fig. 1 に示すような地形であり、低温から高温までいろいろの温度の噴気孔が多数あった\*。Fig. 1 における噴気孔の位置は比較的高温のものを示し

\* 現在はこの火口内は大きく没し、地形は著しく変化して、ガスの凝縮水を採取できるような高温の噴気孔はほとんどない。



Numerals in map represent meter above the sea-level.

X Position where condensed water was collected.

● Fumarole

Fig. 1. Crater of Volcano Mihara.

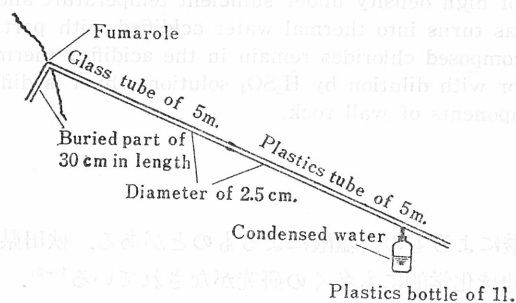


Fig. 2. A methode for collecting condensed water from a fumarole.

である。高温の噴気孔の周囲には昇華物や岩石の変質物が生じている場合が多く、この中でガスの凝縮水を採取しやすい噴気孔を選び、Fig. 2 に示すような方法で凝縮水試料を捕集した。この噴気孔の温度は1959年に約 $390^{\circ}\text{C}$ であったが、以後火山活動の沈静化と共に温度も低下し、1961年には約 $330^{\circ}\text{C}$ を示した。

ガスは大部分が水蒸気であるから管の中で空気冷却によって凝縮し、捕集ビンの中に留る。凝縮速度は風向によっても変化するが、大体 $0.5\sim 1.5\text{ l/hr}$ であった。凝縮水は1959年4月から9月まで38試料、1961年5月から7月まで50試料採取した。凝縮水は強酸酸性の溶液であり、これらに含まれる $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ はほとんど遊離の酸として存在し<sup>9)</sup>、Table 1 に示すように濃度はすべて $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ である。これらの凝縮水について岩石の主成分をなすSi, Al, Fe, Ca, Mg, Na, Kの含量を決定したが凝縮水に溶解しているこれらの金属成分は高温のガスによって運ばれ、上記の方法によってほとんど完全に捕集されたものと考えられる。

### 3. 凝縮水中の金属成分

三原山の噴気孔ガスの凝縮水は多くの成分が溶解しているが、ここでは岩石の主成分である

Table 1. Average concentration of nine components in condensed water from a fumarole at Volcano Mihara. (m. mol./l.)

Date of sampling Temp.	1959 about 390°C	1961 about 330°C
Si	2.5	0.47
Al	0.27	0.28
Fe	0.047	0.094
Mg	0.016	0.072
Ca	0.037	0.22
Na	1.1	0.081
K	0.11	0.008
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	14	7.0
Cl <sup>-</sup>	67	208

Table 2. Concentration of seven components in fumarolic gas at Volcano Showa-shinzan.  
(m. mol./m<sup>3</sup> of original gas at N. T. P.)

Temp.	760°C	525°C	220°C
Si	3.4	3.9	0.64
Al	0.45	0.42	0.039
Fe	0.019	0.017	0.085
Mg	1.08	0.45	0.26
Ca	0.094	0.088	0.43
Na	0.79	0.79	0.46
K	0.32	0.23	0.035

Table 3. Mole-percentage of seven components to sum of them in lava and condensed water, and ratio of mole-percentage in condensed water to that in lava at Mihara.

	Lava (R <sub>1</sub> ) %	In 1959		In 1961	
		Condensed water (G <sub>1</sub> ) %	G <sub>1</sub> /R <sub>1</sub>	Condensed water (G <sub>2</sub> ) %	G <sub>2</sub> /R <sub>1</sub>
Si	51.1	61	1.2	38	0.75
Al	17.7	6.5	0.37	23	1.3
Fe	10.5	1.1	0.10	7.7	0.73
Mg	6.8	0.4	0.06	5.9	0.87
Ca	10.2	0.9	0.09	18	1.8
Na	3.2	28	8.8	6.6	2.1
K	0.4	2.7	6.8	0.63	1.6

Table 4. Mole-percentage of seven components to sum of them in lava and fumarolic gas, and ratio of mole-percentage in gas to that in lava at Showa-shinzan.

	Lava (R <sub>2</sub> )	Gas of 760°C (G <sub>3</sub> )	G <sub>3</sub> /R <sub>2</sub>	Gas of 525°C (G <sub>4</sub> )	G <sub>4</sub> /R <sub>2</sub>	Gas of 220°C (G <sub>5</sub> )	G <sub>5</sub> /R <sub>2</sub>
Si	66.4	55.1	0.83	66.3	1.0	32.8	0.50
Al	17.5	7.4	0.42	7.1	0.40	2.0	0.11
Fe	3.2	0.31	0.10	0.29	0.09	4.4	1.4
Mg	1.2	17.6	15	7.7	6.3	13.4	11
Ca	3.7	1.5	0.42	1.5	0.40	22.0	5.9
Na	6.3	12.8	2.0	13.3	2.1	23.6	3.7
K	1.7	5.2	3.2	3.8	2.3	1.8	1.1

Table 5. Order of magnitude of ratios for seven components.

*Mihara*

In 1959 Na > K > Si > Al > Fe > Ca > Mg

In 1961 Na > Ca > K > Al > Mg > Si = Fe

*Showa-shinzan*

760°C Mg > K > Na > Si > Al = Ca > Fe

525°C Mg > K > Na > Si > Al = Ca > Fe

220°C Mg > Ca > Na > Fe > K > Si > Al

金属元素の平均濃度を Table 1 に示す. また小穴らは昭和神山において 760°C, 525°C, 220°C の噴気孔ガスの詳細な研究を行なっている<sup>11)</sup>. これらのガスも Cl, F などのハロゲンに富み, イオウ化合物は比較的少ない. 小穴らの結果から Si, Al などの濃度を求めると Table 2 のようになる.

Table 1 および 2 に示した各成分濃度からそれぞれのモル百分率を求める. また三原山の basalt および昭和神山の dacite の各溶岩の化学組成が知られているから<sup>12,13)</sup>, 上記の 7 成分についてのモル百分率を求める. 以上のようにして求められた凝縮水またはガス中の各成分の百分率と溶岩中の各成分の百分率の比を求めれば, この比の大きい成分ほどガスによって移動しやすいことを示す\*. これらをまとめて Table 3 および 4 に示してある.

各成分の比の大きさについて, その順序を Table 5 に示す. 三原山と昭和神山ではかなりの違いがある. しかし, 1959 年火山活動が活発であった三原山の噴気孔ガスは昭和神山の高温の 2 種のガスと共通した点も認められる. すなわち Mg については著しく異なるが, アルカリ元素とケイ素は共に移動しやすい成分に属し, 他の成分は移動し難いのである.

#### 4. 玉川温泉大噴の泉水中の金属成分

玉川温泉の泉水についての化学分析結果も多数発表されている. しかし長期にわたって試料

\* ただしこれらの各成分の起源はすべて溶岩であると考え.

を採集し、分析した例の多くは  $\text{SO}_4^{2-}$  や  $\text{Cl}^-$  などの主な成分についてであって、著者が現在必要としている Si, Al など7成分すべてについての報告はほとんどない、したがって本報では玉川温泉大噴の分析例の中から野口ら<sup>2)</sup> および綿抜ら<sup>14)</sup> の2例を選んで、これらの結果を用いることにする。Table 6 に各成分の濃度を示してある。ここで大噴1は野口らの結果であり、大噴2は綿抜らの結果であって、いずれも濃度は m. mol./l に換算したものである、また同時に大噴の泉水と比較するために、 $\text{SO}_4^{2-}$  の含量が大であるのに対し  $\text{Cl}^-$  の極めて少ない後生掛温泉水の例<sup>2)</sup> も示した。

Table 6. Concentration of nine components in Tamagawa and Goshogake hot springs. (m. mol./l.)

Date of sampling	Tamagawa		Goshogake
	1952	1956	1952
Temp.	97.3°C	98.0°C	100°C
pH	1.3	1.2	2.4
Si	4.37	4.19	2.51
Al	4.37	5.29	1.44
Fe	1.12	2.00	0.59
Mg	1.73	1.29	0.74
Ca	2.48	5.19	0.50
Na	2.39	4.61	0.28
K	0.79	0.49	0.06
$\text{SO}_4^{2-}$	11.7	13.2	6.2
$\text{Cl}^-$	67.1	88.3	0.03

前節の場合と同じく温泉水と溶岩<sup>15)</sup>についてそれぞれ7成分のモル百分率を求め、次に相互の比を算出すれば Table 7 のようになる。以上の結果から温泉水による各成分の移動しやすさを比較すれば Table 8 が得られる。

Table 7. Mole-percentage of seven components to sum of them in lava and thermal water, and ratio of mole-percentage in thermal water to that in lava at Tamagawa and Goshogake.

	Lava ( $R_3$ ) %	Ôbuki 1		Ôbuki 2		Goshogake	
		( $L_1$ ) %	$L_1/R_3$	( $L_2$ ) %	$L_2/R_3$	( $L_3$ ) %	$L_3/R_3$
Si	55.6	25.3	0.5	18.2	0.3	40.9	0.7
Al	18.4	25.3	1.4	22.9	1.2	23.5	1.3
Fe	6.5	6.5	1.0	8.7	1.3	9.7	1.5
Mg	5.7	10.0	1.8	5.6	1.0	12.1	2.1
Ca	7.8	14.4	1.8	22.5	2.9	8.2	1.1
Na	4.6	13.9	3.0	20.0	4.3	4.6	1.0
K	1.3	4.6	3.5	2.1	1.6	1.0	0.8

Table 8. Order of magnitude of ratios for seven components in thermal waters.

<i>Tamagawa Ôbuki 1</i>	
K > Na > Ca, Mg > Al > Fe > Si	
<i>Tamagawa Ôbuki 2</i>	
Na > Ca > K > Fe > Al > Mg > Si	
<i>Goshogake</i>	
Mg > Fe > Al > Ca > Na > K > Si	

## 5. 噴気孔ガスの凝縮水と温泉水の比較

Table 5 および 8 をみると、1961 年三原山において採取された凝縮水と玉川温泉の大噴 2 は各成分の移動しやすさにおいて極めてよく似ていることが認められる。1961 年の三原山は火山活動が比較的静かなときであり、大噴 2 は 1956 年に採取されたもので、1952 年の泉水より  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  共に濃度が大でしかも  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  比は大である。すでに一國<sup>16)</sup>も指摘しているように玉川温泉における酸性の熱水は  $\text{SO}_4^{2-}$  より  $\text{Cl}^-$  と密接な関係にあり、 $\text{Cl}^-$  濃度の増大は火山活動あるいは温泉活動の活潑化を意味するものと考えてよいであろう。

Table 9 には各成分相互の比と微量成分についての比を示す。これらの結果からも上記のように 1961 年の三原山の凝縮水と 1952 年の大噴泉水は特に近い値を示していることがわかる。

Table 9. Mole-ratios among components.

	K/Na	Mg/Ca	Al/Fe	Mn/Fe	P/Fe	
Condensed water at Mihara	1959	0.10	0.43	5.7	1.4	0.11
	1961	0.10	0.33	3.0	0.019	0.058
Fumarolic gas at Showa-shinzan	760°C	0.41	11	24	—	3.8
	525°C	0.29	5.1	25	—	4.6
	220°C	0.076	0.60	0.46	—	0.25
Thermal water at Tamagawa	Ôbuki 1	0.33	0.70	3.9	0.038	—
	Ôbuki 2	0.11	0.25	2.6	0.020	0.026
Thermal water at Goshogake	0.23	1.5	2.4	—	—	
Thermal water at Kusatsu	0.27	0.67	8.6	0.22	0.15	

## 6. 塩酸酸性の温泉の生成についての考察

White は酸性の  $\text{SO}_4^{2-}-\text{Cl}^-$  型の温泉の生成について二通りの場合を考えている。すなわち、(1) 遊離の塩酸を含む密度の小さい火山ガスが凝縮し、これに硫酸が加わる。(2) 高温高圧の下でハロゲン化アルカリなどは解離することなく、高密度の気体として地表近くまで移動し、地表近くで硫酸の生成あるいは付加によって酸性になる<sup>6)</sup>。また一國と綿抜によれば、玉川温泉における水素イオン濃度は  $\text{Cl}^-$  との相関が強く、草津温泉では  $\text{SO}_4^{2-}$  と相関の強いことが

認められた<sup>16,17)</sup>.

著者は前節までに記した多くの火山ガスの凝縮水や温泉水の中で特に玉川温泉の大噴と三原山の火山ガスにおける金属成分の行動が多くの点で極めてよく似ていることから、塩酸酸性の温泉の生成について次のような機構を考えた。すなわち、アルカリ金属のハロゲン化合物のみでなく他の多くの金属のハロゲン化合物も高温高压下で気体の大部分を占める水蒸気と共に地表近くまで移動し、急激な圧力低下に伴ってハロゲン化合物の一部が分解し、生じた熱水は塩酸酸性となる。分解しないハロゲン化合物は熱水に溶解する。したがって水素イオンは  $\text{Cl}^-$  濃度と相関が強くなるであろう。また温泉水に溶存する金属成分も大部分はハロゲン化合物として気体として移動してきたものであり、地表近くで生ずる硫酸によって周囲の岩石から溶出したものは少ないと考えられる。

玉川温泉の大噴は上記の例であり、後生掛温泉や草津温泉などの  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$  型とは多くの点で異なるのは、溶存している金属成分の起源が主として地下深部からであるか、あるいは比較的地表に近いものであるかの違いによるものと考えられる。

終りに本研究について種々御指導戴いた野口喜三雄教授に厚く感謝する次第である。

#### 文 献

- 1) 三浦：日化誌, **59**, 178 (1938); **77**, 417 (1956) など.
- 2) I. Iwasaki et al.: "Geochemistry of the Tamagawa Hot Spring" Ed. by E. Minami, p. 7-72 (1963).
- 3) 野口ほか：玉川温泉研究会報告, **4**, 21 (1956).
- 4) I. Iwasaki et al.: Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 379 (1956).
- 5) K. Noguchi et al.: "Geochemistry of the Tamagawa Hot Spring" Ed. by E. Minami, p. 93-98 (1963).
- 6) D. E. White: Geol. Soc. Am. Bull., **68**, 1637 (1957).
- 7) 岩崎ほか：火山 II, **3**, 70 (1958).
- 8) 水谷ほか：同上, **3**, 119 (1959).
- 9) 野口ほか：日化誌, **83**, 569 (1962).
- 10) 岩崎：地学雑誌, **60**, 140 (1951).
- 11) 高橋ほか：地質調査所報告, No. 170, 115 (1957).
- 12) H. Tsuya et al.: Bull. Earthq. Res. Ins. **30**, 231 (1952).
- 13) 根本：地質調査所報告, No. 170, 4 (1957).
- 14) E. Minami et al.: "Geochemistry of the Tamagawa Hot Spring" Ed. by E. Minami, p. 99-105 (1963).
- 15) 河野ほか：火山 II, **4**, 61 (1959).
- 16) M. Ichikuni: Geochim. et Cosmochim. Acta **17**, 6 (1959).
- 17) K. Watanuki: Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, **11**, 205 (1961).