

コンピュータ実験による水・ 岩石間の化学反応

竹野直人 (地殻熱部)
Naoto TAKENO

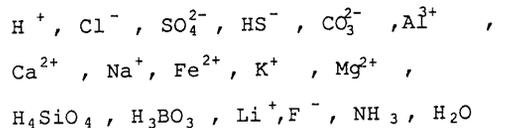
1. はじめに

地熱や鉱床などの資源の形成に地殻中の水は大きな役割を果たしている。地熱資源は蒸気という高温の水そのものであり、熱水鉱床を形成する過程では有用元素の濃集・移動・沈殿といった現象が水を介して化学的に行なわれる。それらの水は岩石中を流動してきたものであり、その性質や組成を決めているのは水-岩石相互作用であると言える。水と岩石の化学反応を研究するには、実際に実験してみればよいと思われるかも知れない。しかし、実験をするにはきちんと条件を設定して行なう必要があり、条件によってはそれが困難であることがしばしばある。また全ての問題を実験によって解決しようとするのは不可能でもあり、非能率的でもあり、むしろ重要かつ基本的な反応について、厳密に実験を行ない、それ以外の問題については実験で得た結果を基に、理論的計算によって解決すればよいとも考えられる。このような視点で最近盛んに行なわれるようになった研究手法にコンピュータを利用した数値シミュレーションがある。岩石の化学組成と水の化学組成を与えて、ある温度で化学反応を起こさせたらどのような変化が生じるかを、化学法則を用いて数値計算によって予測するのである。まさにコンピュータ実験による水・岩石間の化学反応と題したゆえんである。

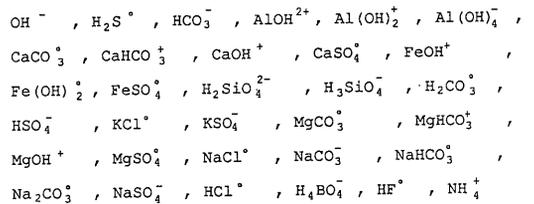
地熱発電や熱水利用においては坑井内のスケールの付着や、材料の腐食などが問題になることがある。そこでこのような現象が起こる坑井内の化学的状態を明らかにし、その対策を考えるためにここに紹介する数値シミュレーションが利用されている。また、放射性廃棄物の地中隔離の際の核種の溶出や移行といった安全性や時間スケールの点で実験の困難な現象の予測にも応用している。

このように様々な分野で利用されようとしている水-岩石相互作用の数値シミュレーションの考え方、計算法について地質調査所で最近開発されたシミュレータを例として紹介したい。そこでまず熱水の化学を記述する基礎方程式について次節で簡単にふれ、それに少しずつ手を加えることによって、数値シミュレーションがどのように適用されていくかをひきつづく節で紹介する。

第1表 独立成分の選び方



第2表 従属成分の選び方



すなわち3節において地熱水へ適用し、4節において熱水の鉱物の飽和度を求め、実際に熱水から鉱物が晶出する例を、熱水の冷却および沸騰現象について5節で、岩石と熱水の反応について6節で検討する。さらに7節において反応速度を考慮した時間の導入について述べる。

なお、これから紹介する数値シミュレーションは溶液または鉱物間に化学平衡が成り立つことを前提としている。最後にふれる速度論的扱いも一部にそれを適用したもので、大部分は平衡論に基づいている。

2. 熱水の化学—基礎方程式

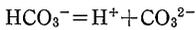
熱水中の元素は複数のイオン種やイオンペア等となって存在している。これらの溶存種のうちいくつかは他の化学種を用いて表すことができる。このうち必要最小限の化学種を独立成分と呼び、これらの独立成分から表現される化学種を従属成分と呼ぶ。例えば、 Na^+ と Cl^- は高温ではその一部がイオンペアとなって NaCl という化学種を作る。この場合、 $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ と書いて Na^+ と Cl^- を独立成分、 NaCl を従属成分とみなすことができる。化学の基本的な考え方として、必要十分な数であれば独立成分の選び方は任意である。ただ計算のしやすさとなるべく簡単な種を選ぶといった

便宜的な理由で独立成分が選ばれることが多い。第1表に示した17種の独立成分と第2表の32種の従属成分は地熱水中に含まれる主要な溶存化学種であり pHなどを支配している化学種である。化学分析も通常はこれらの成分のうちのいくつかについて行なわれることが多く以下の議論にはこれだけの化学種を考慮すれば十分であると考えられる。

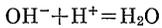
一般的な表現をすると k 個の独立成分 C_h と l 個の従属成分 D_i との間に次の化学反応式が考えられる。

$$D_i = \sum_{h=1}^k P_{ih} C_h \quad i=1, 2, \dots, l \quad (1)$$

P_{ih} は従属成分 D_i に含まれる独立成分 C_h の化学量論数で含まれない独立成分については 0 である。正・負は化学反応式を書くときの習慣に従って反応物において負 生成物において正とする。たとえば



では H^+ が 1 CO_3^{2-} が 1 で他の独立成分は 0 であり



では H^+ が -1 H_2O が 1 で他の独立成分は 0 になる。系として取り上げる一定量の熱水中のこれらの化学種の間に質量保存則と化学平衡を仮定して以下の関係を導くことができる。すなわち(1)の反応式について 化学平衡定数 K_i を用いて次のように書くことができる。

$$K_i = \frac{\prod_{h=1}^{k-1} a_h^{P_{ih}} a_k^{P_{ik}}}{a_i} \quad i=1, 2, \dots, l \quad (2)$$

ここで a_h を独立成分 C_h の活動度 a_i を従属成分 D_i の活動度とし 式表現の便宜上第 k 種独立成分に H_2O を当てて a_k を独立成分 H_2O の活動度とした。独立成分および従属成分の活動度 $a_h a_i$ は $m_h m_i$ をそれぞれの重量モル濃度 $\gamma_h \gamma_i$ をそれぞれの活動度係数として

$$a_h = \gamma_h m_h \quad (3)$$

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (4)$$

と表現されるので(2)式は次のように書き換えられる。

$$K_i = \frac{\prod_{h=1}^{k-1} (\gamma_h m_h)^{P_{ih}} a_k^{P_{ik}}}{\gamma_i m_i} \quad (5)$$

たとえば 前の例ではそれぞれ

$$K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} m_{\text{CO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}$$

$$K_{\text{OH}^-} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{OH}^-} m_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}}$$

となる。

一方 系全体での各独立成分ごとに質量保存則が成り立たねばならないから 独立成分 C_h の全モル数 T_h について次のような関係が成り立つ。

$$T_h = n_w(m_h + \sum_{i=1}^l P_{ih} m_i) \quad h=1, 2, \dots, k \quad (6)$$

但し $m_k = 55.51$

n_w は溶媒である水 H_2O の量を kg で表したものである。たとえば 独立成分 H^+ と CO_3^{2-} について次のように書ける。

$$T_{\text{H}^+} = n_w(m_{\text{H}^+} - m_{\text{OH}^-} + m_{\text{H}_2\text{S}} + m_{\text{HCO}_3^-} - m_{\text{Al}(\text{OH})_3^{2+}} - 2m_{\text{Al}(\text{OH})_2^+} \dots)^*$$

$$T_{\text{CO}_3^{2-}} = n_w(m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{H}_2\text{CO}_3} + m_{\text{CaCO}_3} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{MgCO}_3} \dots)$$

(5) と (6) 式が基礎方程式となる。活動度係数は Debye-Huckel 理論や Pitzer のモデル (たとえば Pabalan and Pitzer (1987)) によって 水の活動度は Garrels and Christ (1965) によって他の変数の関数として表現することができるので 以上の連立方程式で独立未知数は H_2O 以外の $k-1$ 個の独立成分の重量モル濃度 m_h と溶媒 H_2O の重量 n_w l 個の従属成分の重量モル濃度 m_i の計 $k+l$ 個である。それに対する基礎方程式の数は(5)式が l 個 (6)式が k 個 となるので解くことができる**。このように基礎方程式を立てた場合 電気的中性の条件を方程式の中に明示的に入れる必要はない。電荷の保存が暗黙のうちに成り立つような成分の選び方になっているからである。したがって チャージバランスが成り立っている水を用いて計算すればきちんとチャージバランスの取れた結果が得られるしズレたデータを用いればそのズレも保存される。これは完全にチャージバランスの取れた化学分析値が得られることのない天然の水に適用する場合大切な性質である。この非線型連立方程式はコンピュータを利用した数値解法によって解くことができる。数値解法には Newton-Raphson 法を用いている。

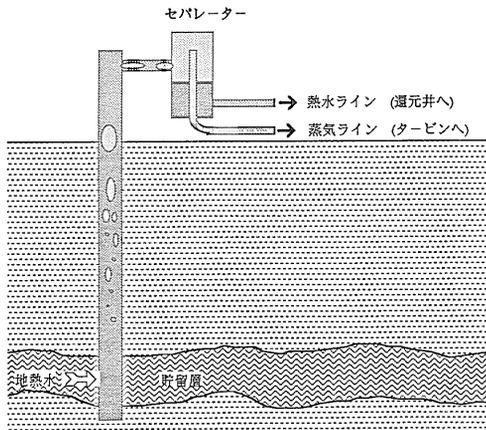
これは適当な初期値から近似解を求め この近似解から新たな近似解を求める繰り返し計算を行ない 収束条件に達したところで解とみなすのである。詳しい解法の手順について関心のある方は地質調査所資料集 No. 49 (竹野, 1988) を参照されたい。

3. 地熱水への適用

地熱貯留層中の熱水の化学的性質は 地熱発電所を稼

* T_{H^+} は pH とは異なり 化学分析によって直接得られる量ではない。 T_h の中にはこのように化学分析で直接得られないものもあるが これらは次節に述べるように分析値から計算によってきめることができる。

** 解が存在することや解の一意性については本小文の視点外なので触れない。



第1図 地熱坑井から噴出する熱水。地熱貯留層にはここに示した層状のものほか裂隙状のものもある。熱水は貯留層から坑井に流入し坑井内を上昇しつつ蒸気を分離し地表に達したときは蒸気と熱水の混じった2相流となっている。これをセパレーターで分離して蒸気を発電に利用する。熱水と蒸気の化学分析試料は熱水ラインと蒸気ラインから別々に採取されることが多い。

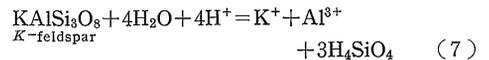
働する時に支障となるパイプ類へのスケール付着や材料腐食の要因として関心をはらわれている。通常地熱発電施設から得られる熱水はすでに蒸気を分離しているのでその化学分析値は貯留層中の熱水の性質を代表していない(第1図)。なぜなら蒸気が分離するとき熱水中の主要なガス成分であるCO₂とH₂Sの多くは蒸気相に移るからである。これに伴い熱水のpHも変わり一般に熱水はよりアルカリ性になる。さらに地表で測定された温度と貯留層中の熱水の温度の違いがpHの測定値と実際のpHとの違いを引き起こしている。そのために蒸気の化学分析と熱水の化学分析を別々に行ない両者を蒸気と熱水の比に応じてたし合わせて蒸気を分離する前の熱水の全組成を求める必要がある。このことが可能であるためには熱水と蒸気の全体が上昇してくる間に周りの岩石と熱や物質をやりとりしないことが前提となるが多くの坑井でこのような条件が満たされていると考えられている。

さらにこのような方法で蒸気を分離する前の熱水の化学組成を推定することが可能であるためには坑井に流入する熱水が1相であること換言すれば沸騰面が坑井内にあることが必要である。この条件はエンタルピーデータを用いて確かめることができる。このことが確かめられたなら蒸気中のCO₂とH₂Sの化学分析値を蒸気と熱水の比に応じて熱水の化学分析値に足す。ただし普通に報告される熱水や蒸気中のガスの化学分析値というのは必ずしも独立成分に基づく量ではないので

①熱水については熱水の化学分析値とpH(化学分析を行なった時のpH)からpHを測ったときの温度の平衡定数を用いた化学平衡計算で化学種組成を求めて単位溶媒量当たりの独立成分ごとの和を求める ②蒸気についてはガス成分CO₂とH₂Sの組成を独立成分に基づく組成に換算する。このようにして独立成分に換算した2つの組成を熱水・蒸気比に応じて加えることで蒸気を分離する前の貯留層中の熱水の化学組成が得られる。このような手順を踏むのはH⁺やH₂Oといった保存量は計算によってしか求まらないからである。こうして(6)式の左辺のT_hを決めれば後は基礎方程式(5)(6)を解くことで任意の温度の貯留層中のその場での熱水のpHや化学種の活動度を求めることができる。そこで次にこれらの活動度を用いて熱水が鉱物にどの程度飽和しているかを検討してみよう。

4. 鉱物の飽和度

鉱物の溶解反応についても独立成分を用いた化学反応式を書くことができる。例えばカリ長石 KAlSi₃O₈の溶解反応は次のようになる。



カリ長石が熱水中に平衡に存在するとき上の反応の平衡定数Kと各溶存化学種の活動度aを用いて

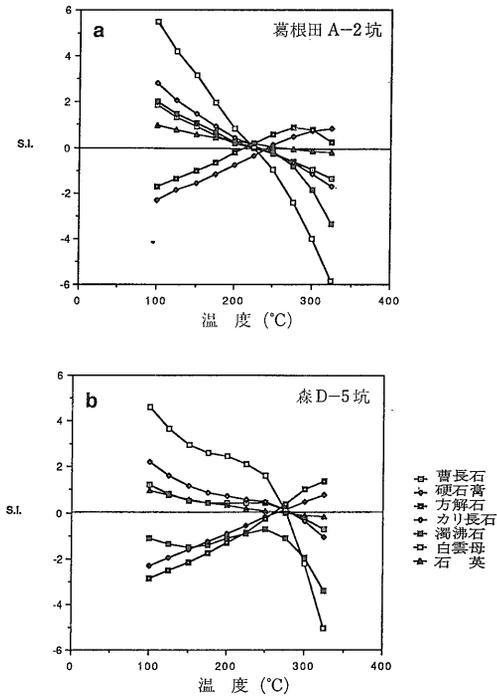
$$K = \frac{a_{\text{K}^+} a_{\text{Al}^{3+}} a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^3}{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \quad (8)$$

と書ける。左辺のKを溶解度積と呼ぶ。一方右辺の積を計算の結果求めた独立成分の活動度を用いて求めることができる。これを活動度積Qと呼ぶ。カリ長石が熱水と平衡に存在するとき上式の等号が成り立ちKとQは等しくなるが不飽和の時K>Q過飽和の時K<Qとなる。このように熱水の鉱物に関する飽和の程度を示す目安として飽和度(saturation index, S.I.)がよく用いられる。

$$\text{S. I.} = \log \frac{Q}{K} \quad (9)$$

このようにすると熱水と平衡にある鉱物のS.I.は0不飽和の鉱物のS.I.は負過飽和の鉱物のS.I.は正となる。

そこでこのS.I.を用いて熱水と鉱物が何度で平衡に達していたかを推定することができる。その方法はいろいろな温度で熱水の化学種組成および各独立成分の活動度を求めて鉱物のS.I.を計算し温度に対してS.I.をプロットするのである。第2図はいくつかの地熱水について試みたもので葛根田(滝の上)A-2坑の熱



第2図 S.I.と温度の関係. a: 葛根田(滝の上) A-2坑の熱水(データは IAVCEI (1981) による). b: 森(濁川) D-5坑の熱水(データは道南地熱エネルギー株式会社 (1983) による).

水については 以前 千葉 (1985) が得た結果とほぼ同様のものが得られている. これはA-2坑では 230°C付近で熱水が 白雲母 曹長石 カリ長石 濁沸石 方解石と平衡にあり それよりやや高い温度で石英 硬石膏と平衡にあったことを示している. また 森(濁川) D-5坑の熱水では 275°C 周辺で曹長石 硬石膏 カリ長石 白雲母 石英に平衡し 方解石にやや過飽和で濁沸石に著しく不飽和であることが示されている. これらの温度は実測値と近い値で 逆にいえば 地熱水が変質鉱物とかなり平衡に近い状態にあることを示す例と言えよう. また このような性質を地化学温度計として利用することが提案されている (Reed and Spycher, 1984).

さて ここまでは単に熱水が鉱物に飽和しているかどうかを見るだけであったが 次に実際に熱水から鉱物が沈殿したらどうなるかを検討してみよう.

5. 熱水からの鉱物の沈殿

熱水から鉱物が沈殿する要因には種々ある. 温度が下がるということもその一つであるが 温度の下がり方にはいろいろあり 普通 地熱地帯では地下から熱水が

地表に向かって上昇すると圧力が下がるために 熱水が沸騰を起こすことが知られている. 沸騰の程度にはいろいろあって 地熱地帯でよく考えられるのが断熱沸騰という現象で 高い温度にあった熱水が圧力が下がるとそれともなって温度も下がり その時周囲の岩石と熱を全くやりとりせずに余分に持っていた熱全てを潜熱として蒸気に変えるのに使うのである. もちろん自然界に起こっていることである以上 完全な断熱という例ばかりではなく伝導によって周りの岩石から熱を奪ったり熱を奪われたりすることもある. そこでここでは比較のために 一定量の熱水が断熱的に沸騰して冷却する場合と 全く沸騰が起こらずに冷却する伝導冷却の場合をとりあげ 数値シミュレーションで検討してみよう.

求め方の基本となる基礎方程式はやはり質量保存の式と化学平衡の式である. 2節の基礎方程式との違いは伝導冷却の場合 晶出する鉱物に関する項を質量保存の式に入れることと 鉱物の化学平衡の式を追加することである. さらに沸騰を考慮する場合は蒸気と熱水間のガスの分配化学平衡の式と 蒸気相中の化学種を質量保存の式に入れねばならない. 式を延々と書くのは本稿の目的とも外れるので 複雑な沸騰の式は省いて伝導冷却の場合についてのみ具体的に式を書いてみる.

m 種の鉱物 M_j ($j=1, 2, \dots, m$) の溶解反応を独立成分 C_h を用いて表現すると

$$M_j = \sum_{h=1}^k Q_{jh} C_h \quad j=1, 2, \dots, m \quad (10)$$

Q_{jh} は j 種鉱物中に含まれる h 種独立成分 C_h の化学量論数で含まれないときは 0 で 正負は通常の化学反応式と同じように取る. たとえばカリ長石の溶解は既に示した(7)のように書け K^+ と Al^{3+} が 1 H_4SiO_4 が 3 H_2O と H^+ が -4 である.

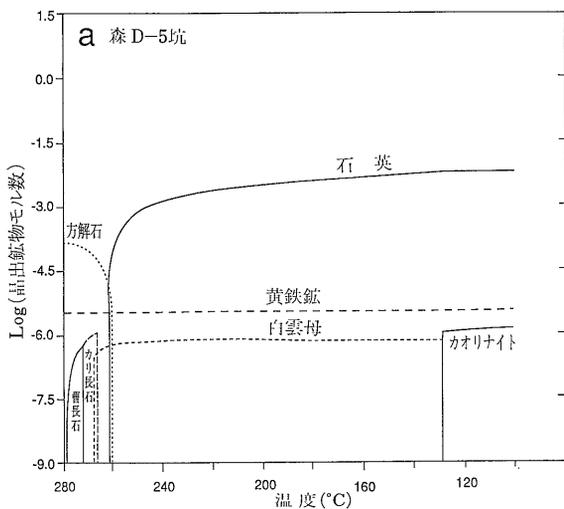
熱水中に平衡に存在する s 種 ($s \leq m$) の鉱物について溶解度積を K_j とすると

$$K_j = \prod_{h=1}^{k-1} (\gamma_{hm})^{Q_{jh}} a_{jk}^{Q_{jk}} \quad j=1, 2, \dots, s \quad (11)$$

となる (他の記号の使い方は(5)式と同じ). 上記のカリ長石の例では活動度を用いて(8)式のようになる. なお ここでは鉱物は固溶体については扱わないことにする. 熱水から鉱物が沈殿しても熱水と鉱物全体では質量保存則が成り立たねばならないので 第 j 種鉱物のモル数を n_j とすると鉱物に関する項を入れたマスバランズは次のように書ける (他の記号の使い方は(6)式と同じ).

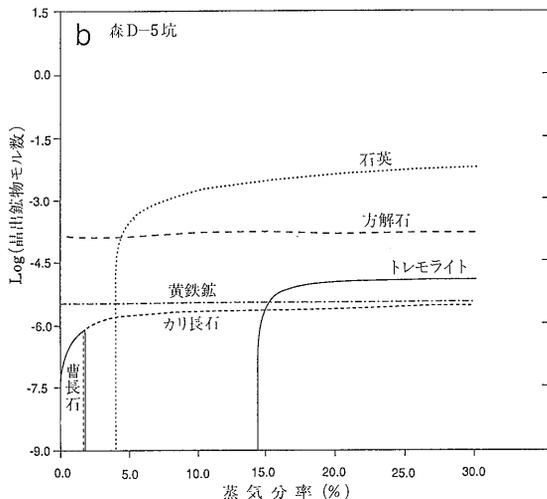
$$T_h = n_w(m_h + \sum_{i=1}^l P_{ih} m_i) + \sum_{j=1}^s Q_{jh} n_j \quad h=1, 2, \dots, k \quad (12)$$

たとえば Al^{3+} と H^+ については カリ長石と曹長石が平衡に存在するとき



第3図a

森D-5坑の熱水（データは第2図と同じ）を蒸気を分離しないで280°Cから伝導冷却したときの鉱物の晶出量（closed precipitation）.



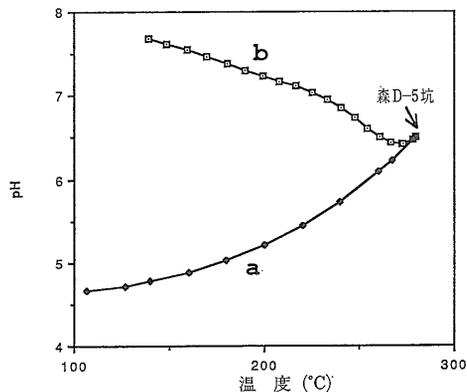
第3図b

森D-5坑の熱水が280°Cから断熱沸騰をおこしたときの気化率に対する鉱物の晶出量（closed boiling and closed precipitation）.

$$T_{Al^{+3}} = n_w(m_{Al^{3+}} + m_{Al(OH)_2^+} + m_{Al(OH)_3} + m_{Al(OH)_4^-}) + n_K - feldspar + n_{Albite}$$

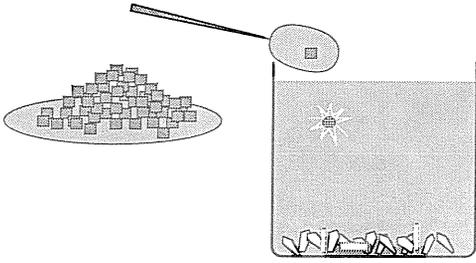
$$T_{H^+} = n_w(m_{H^+} - m_{OH^-} + m_{H_2S} + m_{HCO_3^-} - m_{Al(OH)_2^+} - 2m_{Al(OH)_3} - \dots) - 4n_K - feldspar - 4n_{Albite}$$

となる。ここで基礎方程式は (12) (5) (11)の計 $k+l+s$ となり独立な未知数は独立成分 m_h が $k-1$ 個 n_w が1個 従属成分 m_i が l 個 平衡に存在する鉱物が s 個の計 $k+l+s$ 個となる。この非線形連立方程式をコンピュータを利用した数値解法により解く。ここで肝要なことは 平衡に存在する鉱物の組み合わせをどのようにして得るかということで この点について Reed (1982) の方法を用いている。すなわち S.I. の大きい鉱物から順に基礎方程式(12)に入れて解く もし解に負の質量を示す鉱物が出ればそれは除く。このようにして全ての鉱物についてチェックした結果 基礎方程式(12)に入っている鉱物の S.I. が0で かつ正の質量であり かつ他のすべての鉱物の S.I. が負(不飽和)であるとき最終的な解と見なす。以上の方法から たとえば森(濁川) D-5坑の熱水が280°Cから断熱沸騰を起こしながら 温度が降下したときと沸騰を起こさずに伝導冷却していった場合に どのように鉱物が晶出していくかを予測してみた(第3図)。なお 図中に示された Closed Boilingとは 閉じた系で沸騰して生じた蒸気が系内に留まって 沸騰の過程で常に熱水と平衡にある場合で これに対する考え方として沸騰して生じた蒸気がたえず系から取りのけられる Open Boiling という考え方がある。また Closed Precipitationは 閉じた系で



第4図 森D-5坑の熱水が280°Cから a: 伝導冷却したときの pHと温度の関係および b: 断熱沸騰を起こしたときの pHと温度の関係。

熱水から晶出した鉱物が系内にあって常に熱水と平衡にある場合で これに対する考え方として 熱水から晶出した鉱物がたえず系から取り去られる Open Precipitation の考え方がある。これについては細かすぎるのでここではこれ以上ふれない。伝導冷却の場合 もともと方解石に飽和しているので最初に熱水から方解石が晶出するがすぐに解ける。石英は260°C付近で飽和に達し晶出し始める。曹長石が最初に晶出するがすぐにカリ長石 白雲母 カオリナイトと変わっていく。これは冷却に伴う pH の変化(第4図)を見ればわかるように 熱水の pH が小さくなることで鉱物の安定関係に影響を及ぼしているのである。ただし このくらい酸性



第5図 岩石と熱水との反応を数値シミュレートするときの考え方。系は容器の中の水と鉱物で反応させる岩石は初めは系外にある。少しずつ容器の中に岩石を落とし、いき化学平衡を調べる。

になると CO_2 が熱水に溶け込みにくくなるので 沸騰を起こさせないためにはかなりの圧力が必要となって現実的でなくなることに注意する必要がある。一方断熱沸騰の場合 もともと過飽和であった方解石はその大半が最初に沈殿し、その後微増する。曹長石は最初に沈殿するが、すぐカリ長石の晶出がおこる。pH は沸騰の間大きくなる。実際の地熱地帯でも沸騰がおこると方解石、カリ長石（氷長石であることが多い）石英が沈殿するとされており (Browne, 1978) シミュレーションの結果とよく一致している。

さて、ここで用いた基礎方程式に少し手を加えることで Helgeson (1968) Helgeson et al (1968) が行なったのと同様なモデルで、水・岩石間の化学反応を数値シミュレートすることができる。これを次に述べる。

6. 岩石と熱水の反応

熱水の中に岩石または鉱物を少しずつ一様に溶かしていき、飽和に達した鉱物を沈殿させていくという滴定にも似た方法で水-岩石相互作用をシミュレートすることが Helgeson らによって始められた*** (Helgeson (1968) Helgeson et al. (1968)). この方法は、次の考え方によっている (第5図)。岩石を少しずつ熱水中に投入すると投入された極少量の岩石片は熱水にただちに解け、熱水中の各溶存化学種間の化学平衡が実現される。この時ある鉱物が飽和することがある。この飽和に達した鉱物はただちに沈殿するものとしてマスバランスの式に

*** 一般に鉱物・岩石は水に様に溶解していくことはあまりなくこの現象は非調和溶解 (incongruent dissolution) と呼ばれている。ここに述べる方法は、鉱物を一度熱水に溶かすものの飽和した鉱物をただちに再び沈殿させることで、非調和溶解をモデル化していると考えることができる。

入れられる。このように熱水と岩石が反応していくにつれ熱水から飽和に達した鉱物が沈殿し、不飽和になった鉱物は再溶解していく。岩石溶解→鉱物沈殿→(沈殿鉱物の再溶解) というこの一連の過程で、全体を律速するのは一番左の岩石溶解であると考えられている。それに続く一連の反応は、相対的に十分速く反応し平衡に達すると仮定される。このようにすると投入した岩石が溶解するにつれて、それに続く沈殿再溶解反応は十分速く平衡に達してしまうので、投入岩石量を尺度として岩石の溶解反応を記述すればよいことになる。このようなモデルの化学反応は(12)式の左辺の T_h に岩石または鉱物の投入量に応じた独立成分のモル数を加えるたびに、晶出鉱物を含めた化学平衡を計算するというやり方で行なわれる。

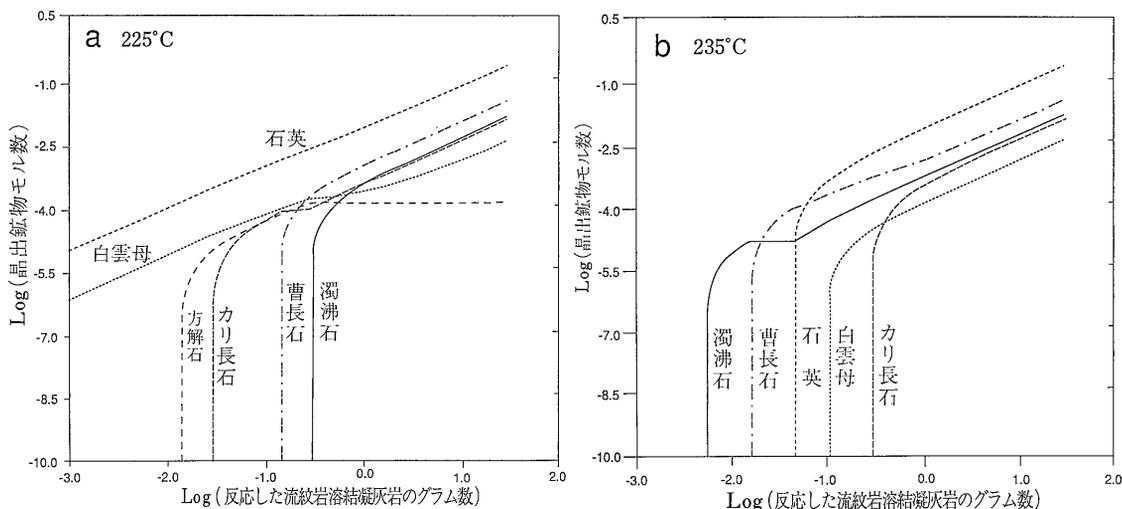
岩石は鉱物の集合体であるので、岩石が一様に溶解していくとは限らない。この場合、構成鉱物の溶解速度に応じた重みを付けて独立成分を系に加えていくという方法が考えられている (Helgeson et al., 1968)。しかし、均質なガラスを主体とする火山岩の場合などは岩石全体が一様に溶解すると仮定しても差しつかえない。

第6図は、石英、白雲母、曹長石、カリ長石、濁沸石、方解石と 230°C で平衡に存在する仮想的な熱水の化学組成を計算によって求め、それを 225°C および 235°C で八幡平地域の地熱地帯に広く分布する玉川溶結凝灰岩類の流紋岩溶結凝灰岩に反応させた場合の例である。これは4節で紹介した温度計で 230°C を示す熱水が、それよりも低い温度または高い温度で岩石と反応したときに、両者の晶出鉱物の順序に際違った違いが見られることを示している。このことから、熱水が負の温度勾配に沿って岩石と反応しながら流れる場合と、正の温度勾配に沿って岩石と反応しながら流れる場合に、異なる順序で変質鉱物が出現する可能性が考えられる。

7. 時間の導入

第6図では、横軸に熱水と反応する岩石の量が取られている。多くの方は、そこに時間軸があることを望まれるかも知れない。しかしそこに時間を入れるとなると問題は非常に難しくなる。これは問題をこれまでの平衡論からさらに kinetics (反応速度論) の分野に広げるからである。この分野は現在多くの研究者によって最も関心をもって研究が進められている分野である。

この点に関し筆者はここで十分な知見を披露するほどの力量も紙数もないので、地質調査所で進めているアプローチについて簡単に紹介するにとどめたい。水-岩石相互作用シミュレーションでは、鉱物の溶解・沈殿がシ

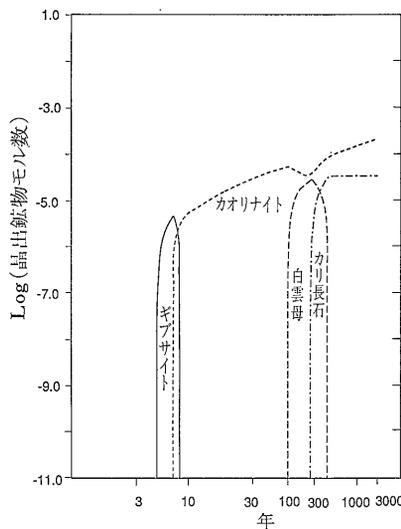


第6図 石英 曹長石 カリ長石 白雲母 濁沸石 方解石と230°Cで平衡にある熱水 ($\Sigma\text{Cl}^- = 0.04\text{mol/kg}$ として計算で求めたモデル地熱水) と八幡平地熱地帯の玉川溶結凝灰岩類の流紋岩溶結凝灰岩の反応。熱水との反応量 (横軸) にたいして晶出 鉱物量 (縦軸) をプロットした。 aは225°Cで両者が反応した場合で bは235°Cで両者が反応した場合。

ミュレーションを進めるうえでの重要な反応である。これらの kinetic な扱いは それぞれ dissolution kinetics および precipitation kinetics と呼ばれている。kinetics の分野では dissolution kinetics の方が precipitation kinetics よりも比較的研究が進んでいるといわれている。鉱物の溶解現象は拡散による物の輸送や鉱物表面における化学反応などが組合さった複雑な過程からなるが Aagaard and Helgeson (1982) は少なくとも 25°C~200°C での珪酸塩の溶解現象では鉱物表面での化学反応が律速過程であると考え 表面反応を律速する素反応にたいして 遷移状態理論 (transition state theory) を適用して珪酸塩鉱物 (特にアルカリ長石) の溶解の kinetic な取扱いを行なった。すなわち 反応速度を律速するものが 溶液に接する鉱物表面に生成される活性複合体 (activated complex) の非可逆的な分解であると考えるのがその骨子である。彼らは次式のような一般化された反応速度式を導いた。

$$\frac{d\xi}{dt} = k_s \left(\prod_i a_i^{-n_{ij}} \right) \left(1 - \exp\left(\frac{-A}{\sigma RT}\right) \right) \quad (13)$$

Aは溶解反応についての化学親和力 (chemical affinity) sは有効表面積 ξ は反応進行度 kは rate constant Rはガス定数 Tは絶対温度 n_{ij} は活性複合体 j を作る可逆反応における i 種独立成分の反応係数である。 σ はテムキンの係数 (溶解反応全体に対する活性複合体が分解する割合) である。上式から時間 t を ξ の関数として求めることができる。理論的に導かれたパラメータのうち いくつかを実験的なパラメータにまともめて これらの値がすべて与えられるのはごく限られた鉱物だけ



第7図 石英 曹長石 カリ長石からなる岩石が25°Cで4NのHCl溶液と反応したときの時間に対する鉱物の晶出量 (計算に用いたデータは Helgeson and Murphy (1983) による)。

である。

第6節のように岩石の溶解反応を律速過程とする場合 鉱物の溶解に要した時間を(13)式で求めて横軸の時間を決めればそれで全体の反応の時間をきめることができる。いくつかの鉱物からなる岩石の溶解を扱う場合は各鉱物の溶解速度の相対比に応じて溶解を進めていく。このような方法で曹長石:石英:カリ長石=1:2:2のモル比の岩石を pH4 の HCl 溶液に 25°C 1 bar で溶解させた結果を第7図に示す。

8. 今後の展望

これまで種々の数値シミュレーションを駆け足で紹介した。紙数の都合もあって結果と実際の天然の現象との比較が十分でないが、この点はむしろモデルへの適用という形で今後検討されていくべきであろう。これらの数値シミュレーションは、自由に数値を変えて得られる結果を検討することによって、より定量的に地熱あるいは鉱床モデルの正当性を評価したり予測を立てたりすることに用いることができる。

地熱において数値シミュレーションという术语に熱水流動シミュレーションを思い浮かべる人が多いように思われる。これは地球物理的な分野での数値シミュレーションがよく行なわれるのに対し、地球化学的な分野での数値シミュレーションが余り行なわれていなかった状況を思うと致し方ないとも言える。ここに紹介した水-岩石相互作用の数値シミュレーションによって地球化学的な知見も熱水対流シミュレーションなどと対等にコミュニケーションできるようにするのではないかと考えている。地質調査所ではさらにここに紹介したシミュレータを熱水流動シミュレータとカップリングして地熱貯留層評価に役立てるプランが進行している。

数値シミュレーションを行なって有効な結果を得るためには、次のようなデータの整備が不可欠である。1) 内部的整合性のとれた電解質溶液、鉱物に関する熱力学的データ。2) 混合の性質に関するデータ。1)については一般の物質種では内部的に整合性の高いデータとしてNBS熱化学表(Wagmann et al., 1982)がよく利用されている。また同様な目的でデータを提供しようとする国際的なCODATA (Carvin et al., 1987)の活動もある。

しかしここで取り上げたような地球化学の数値シミュレーションの分野では内部的に整合性のとれた広範な種類の鉱物および電解質溶液のデータが必要とされHelgesonのグループが生産している熱力学データ(Helgeson and Kirkhan, 1974ab, 1976; Helgeson et al., 1978, 1981)がよく利用されている。今回紹介した計算例はすべてこのデータセットを利用した。これらのデータセットは新たな信頼されるデータが生産されるにつれ全体として見直しアップデートされていく宿命にあるがより信頼できるデータが充実してくることが望まれる。2)については固溶体の混合の性質や電解質溶液におけるイオンの活動度などの知見があげられる。kineticsの扱いについては筆者の力不足からここに紹介したものは一面的な部分が多いかも知れない。今後その知見が増えていく分野とも言えよう。これらの基礎的データは

体積を測定したり溶解熱を測定したりと言った地味な研究から生産されるものばかりである。そういう意味でここに紹介した水-岩石相互作用の数値シミュレーションはこうした基礎研究の成果に直結しかつその成果をより理解しやすく利用しやすいものにした。あるいは工学的な利用へ橋渡ししたりするものと言える。数値シミュレーションを行なうもの立場からすればこうした基礎データの重要性を強調してし過ぎることはないだろう。

謝辞

千葉大学飯山敏道教授、地質調査所鉱物資源部浦辺徹郎技官、岡山大学地球内部研究センター千葉仁博士をはじめとする、鉱山地質学会母岩の変質のコンピュータシミュレーション研究委員会のメンバーの方々には有益な助言をいただいた。地質調査所浦辺徹郎、茂野博、金原啓司の各技官の方には草稿を読んで意見をいただいた。本稿はサンシャイン計画深部地熱資源探査技術の研究で主として行なわれた研究の紹介である。研究を進めかつ本稿をまとめるにあたって地殻熱部、金原啓司、野田徹郎の両技官の温かい励ましと便宜をいただいた。プログラムの開発は筆者と共に、情報数理研究所の佐藤信也、池田正隆、中井仁彦、渡辺和仁の各氏があたった。

以上の方々へ厚く感謝します。

文献

- Aagaard, P. and Helgeson, H. C. (1982) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. theoretical considerations. *Am. Jour. Sci.*, 282, 237-285.
- Browne, P. R. L. (1978) Hydrothermal alteration in active geothermal fluids, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 6, 229-250.
- 千葉 仁(1985) 地熱水の溶存化学種の推定とその応用 地熱エネルギー 10 279-292.
- CODATA Thermodynamic Tables selections for some compounds of calcium and related mixtures; A prototype set of tables (1987) Garvin, D., Parker, V. B. and White, H. J. Jr. ed. Hemisphere Publishing Corporation, Washington. 356p.
- 道南地熱エネルギー株式会社(1983) 地熱開発の概要-北海道森町濁川地域- 日本地熱学会札幌大会見学会資料.
- Garrels, R. M. and Christ, C. L. (1965) *Solution, minerals and equilibria*; New York, Harper & Row, 450p.
- Helgeson, H. C. (1968) Evaluation of irreversible reaction in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions-I. Thermodynamic relations, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 853-877.
- Helgeson, H. C., Garrels, R. M. and Mackenzie, F. T. (1968) Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions-II. Applications, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 455-481.

Helgeson, H. C. and Kirkham, D. A. (1974a) Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent, Am. Jour. Sci., 274, 1089-1098.

Helgeson, H. C. and Kirkham, D. (1974b) Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures II. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties, Am. Jour. Sci., 274, 1199-1261.

Helgeson, H. C. and Kirkham, D. (1976) Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures III. Equation of state for aqueous species at infinite dilution, Am. Jour. Sci., 276, 97-240.

Helgeson, H. C., Delany, J. M., Nesbitt, H. W. and Bird, D.K. (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals, Am. Jour. Sci., 278-A, 229p.

Helgeson, H. C., Kirkham, D. A. and Flowers G. G. (1981) Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressure and temperatures IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb, Am. Jour. Sci., 281, 1249-1351.

Helgeson, H. C., and Murphy, W. M. (1983) Calculation of mass transfer among minerals and aqueous solu-

tions as a function of time and surface area in geochemical processes I. Computational approach, Mathematical Geology, 15, 109-130.

IAVCEI (1981) Field excursion guide to geothermal fields of Tohoku and Kyushu, Symposium on arc volcanism Tokyo and Hakone, Japan.

Pabalan, R. T. and Pitzer, K.S. (1987) Thermodynamics of concentrated electrolytes mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na-K-Mg-Cl-SO₄-OH-H₂O, Geochim. Cosmochim. Acta., 51, 2429-2443.

Reed, M. (1982) Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and aqueous phase, Geochim. Cosmochim Acta, 46, 513-528.

Reed, M. and Spycher, N. (1984) Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 1479-1492.

竹野直人 (1988) 地熱貯留層における地熱流体の pH および化学組成を推定するプログラム (PECS) 使用手引書 地質調査所研究資料集 No. 49, 26p.

Wagmann, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halon, I., Bailey, S. M., Churney, K. L. and Nuttall, R. L. (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units, Jour. Physical and Chemical Ref. data, 11, Sup No. 2, 392p.

大島と地質ニュース

S・T

伊豆大島が噴火して2年余が過ぎた。先日 観光客として訪れた大島のC火口列の近くで見つけたのがこの大看板。大島町がたてたもので 地質ニュース1987年4月号の曾屋ほかによるC火口列の噴火の経緯が示してある。C火口は 現在 大島の観光名所となっている。噴火前の道路の上に大量の噴出物が積もっているようすが 火口の壁に露出しており 噴火のすさまじさを眼のあたりにすることができる。

