

短 報

地熱井中におけるモルデン沸石の合成

Synthesis of the Mordenite in the Thermal Water Well

国 府 谷 盛 明
Moriaki KONOYA

1966年、地熱開発調査の一環として、茅部郡鹿部村に深度500mの調査井が掘さくされた。この結果についてはすでに報告されているように、深度250m付近で120°Cの温度に達しているが、自然水位は12.8mで自噴井にはならなかった。その後も水位、温度などについて観測が続けられており、自然水位では潮汐の影響を受け±10cmの変動がみとめられている。また、その後立正佼成会の地熱井の汲みあげにより、水位の降下がみられる。1969年2月20日現在、自然水位は16.60mである。温度についても、その後の観測では、大きな変動はない。

この調査井の中は、実験室において比較的つくり難い恒温、恒圧の条件を持っており、変質作用の実験用炉にかわるものとして使用することが可能であることから、現在、所定の深度に試料を入れ、一定期間後に取り出すという実験を実施中であるが、たまたま試料の一部にモルデン沸石が合成された。モルデン沸石の合成は、いろいろな方法で行なわれているが、自然条件を利用したものであることから、ここに報告する。

地熱井の利用条件

この地熱井は、鹿部地区地熱調査1号井とよばれるもので、深度500m、自然水位は16.60mである。1号井の温度および管内の静水圧は第1図にしめしたとおりである。この静水圧は、温度による補正を行なったものである。

この図から読みとれるように、100°Cの温度条件を利用する場合には、深度175mと360mの2点を選ぶことができ、それぞれの位置の圧力条件は、15

kg/cm²、33 kg/cm²となる。同様に110°Cの場合は、深度215m、320mの2点で19.4 kg/cm²、29 kg/cm²の圧力条件、120°Cでは、深度250m、290mの2点で、22.3 kg/cm²、26.6 kg/cm²の圧力条件となる。

変質あるいは粘土鉱物の合成実験を室内で行なう場合、常圧下の場合、水を使用するので、100°C以下という制限がある。そのため、変質を早めたり、結晶化を進めるのに、極端なpH条件を作ったりしている。また、高圧下での実験では、水蒸気圧を利用するため、少なくとも100気圧でいどの状態を必要とする。このように、自然の地表近くで行なわれる変質や粘土鉱物の形成の条件とは、かなり異なっており、限定された条件下で行なわれている。

これに対し、1号井では120°C、20 kg/cm²といった、低温、低圧の条件がみとされている。ただし、温度、圧力は井戸の特性として与えられた条件の範囲に限られてしまう、1号井の場合、中間に高温部があるため、圧力条件は、原理的には2点を利用できる。

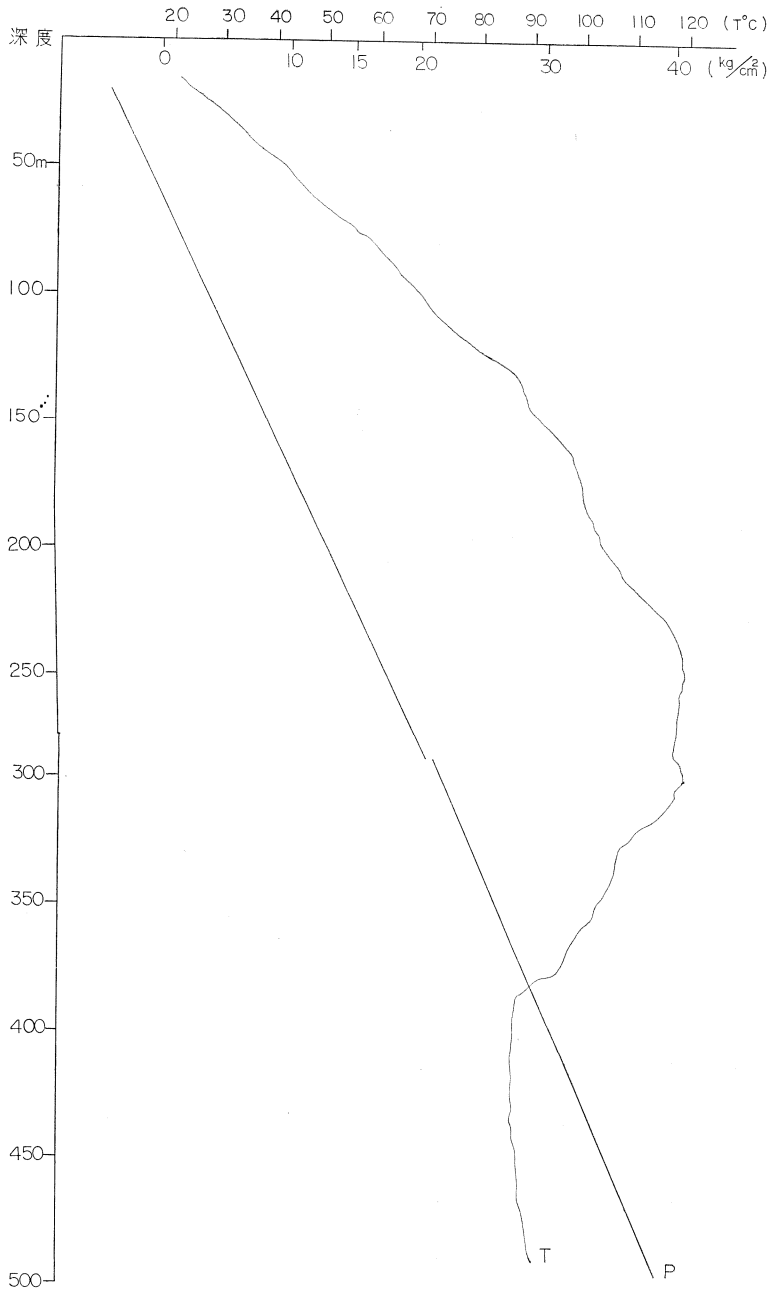
このような条件とともに、長時間——年・月の単位——で、恒温、恒圧条件が得られる点が、地熱井利用上の利点である。

泉質は第1表にしめすように、ほぼ中性に近く、NaClを主成分とする海水に比較的近似した単純泉である。この点もごくありふれた、自然条件下での変質を考察するためには有利な点である。

これらの温度、圧力を利用するためには、試料容器にいろいろ問題がある。現在までのところ、普通のガラス管、硬質ガラス管、磁製管(碍管)、テフロン・チューブ、テフロン・フィルム等を使用し、管に

第1表 地熱1号井分析値

pH	Cl (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	HCO ₃ (mg/l)	CO ₃ (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Fe (mg/l)	Re (mg/l)
8.3	1,260	492	327	2.1	970	82	90	10.6	0.09	3,330



第1図

試料をつめ、両端を綿で封じたもの、試料に NaOH, KOH 等の溶液を入れ、テフロン・テープで封じたもの、テフロン・フィルムに包んだもの等を試みた。普通のガラス管の場合、後にのべるように、ガラス管自体が変質する場合があるが、自然状態で変質を考察する場合、テフロン・チューブが比較的よいということがわかった。

モルデン沸石の合成

モルデン沸石が合成された場合の条件は第2表のとおりである。

母材として使用したものは、弁景白土である。弁景白土は、有珠郡壮瞥町弁景産のものである。産状等については、藤原が記載している。

第2表

深	度	250 m
温	度	120°C
庄	力	22.3 kg/cm ²
期	間	3月24日～5月29日

この白土のX線回折によると、15°～30°にかけて、幅の広い、ゆるやかな、もりあがったカーブになるが、普通のアロフェンに比べて、このゆるいピークは低く、なだらかであり、ほとんどが非晶質な火山ガラスと考えられる。分析値は第3表にしめすとおりである。

弁景白土の粉末試料をガラス管につめ、NaOH 10%溶液を満たし、両端をテフロン・テープで封じることにより、圧力が直接内部試料にも働くようにした。このように、NaOH 溶液を入れたのは、自然のpH条件を変えるためである。このほか、KOH 10%

第3表 弁景白土分析値

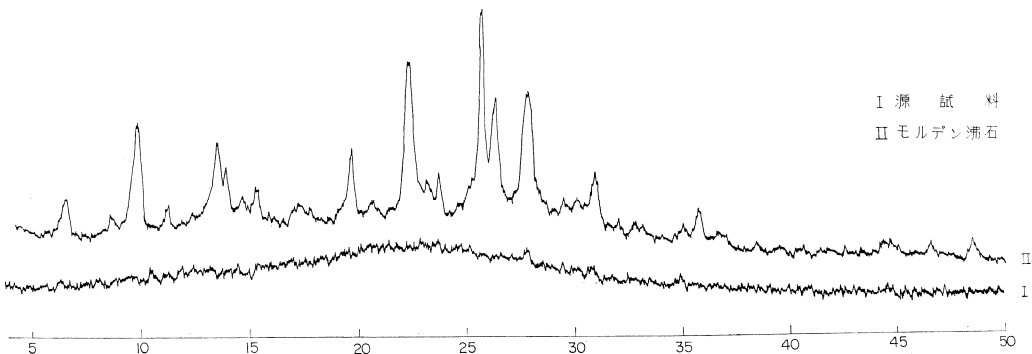
SiO ₂	69.36%	溶液を満たしたものの、白滝産黒曜石粉末試料に、NaOH、KOH 溶液を入れたもの、および自然条件下で行なうため、両端を綿で封じ、温泉水が自由に流通する条件のものなどを同時に入れた。これらの試料を、3月24日に入れ、66日間放置し、5月29日に取り出した。弁景白土にNaOH溶液を入れたもので
TiO ₂	0.66	
Al ₂ O ₃	11.42	
Fe ₂ O ₃	0.79	
FeO	0.69	
MnO	0.09	
CaO	3.22	
MgO	0.58	
Na ₂ O	3.40	
K ₂ O	2.72	
H ₂ O ⁻	1.89	
H ₂ O ⁺	5.55	
Total	100.37	

は、ガラス管が他の試料に比し、うすくなり、一部破損したものもみられた。ガラス管内壁と試料の接する部分には、0.3 mm～0.5 mmの厚さで、白色の堅いリムが形成され、その内側はごくうすい緑灰色（リムに比較してほとんど白色である）を呈し、粉末試料は固結していた。この試料を粉砕するさいには、リムに比して、粉末試料の固結部分はやややわらかい状態であった。同じ期間入れておいた、他の試料では、指頭でくずれる程度の堅さであった。

この中心部の試料については、X線回折の結果第4表にしめすように、明らかにモルデン沸石の特徴をしめす回折線が得られた。リムの部分では回折線はなく、非晶質である。このほか、比較試料としてKOH 溶液を加えたもの、温泉水との変質作用によるものでは、明瞭な回折線は得られなかった。両者には、原試料にはみられない、ごく微弱な回折線がみられ、これについては、カウンター法等によって検討を加えているが、KOHを入れたものでは、clinoptiolite、温泉水の作用によるものでは、モルデン沸石と推定されるものがあるが、目下検討中であり、別に報告する。

X線回折によって、明瞭にモルデン沸石と同定されたものは、普通のガラス管を使用し、NaOH 10%溶液を入れたものである。その後、テフロン・チューブを利用して追加実験を行なっているが、テフロン・チューブの場合は現在までにはまだ合成されていない。

以上の結果から、NaOHによるpH条件が、合成には大きな要因となっていると判断される。また、普通のガラスを使用した点にも問題がある。ガラス管と試料の接触部に一種の反応縁として非晶質のものができているので、モルデン沸石が、ガラスを母材としてできたものではなく、原試料を母材とした



第2図

第4表 Mordenite の X 線粉末回折線表

鹿部地熱 1号井合成 mordenite		Skotland Aros産 mordenite		横手産 mordenite	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
13.6	2	13.7	5	13.6	3
10.16	1				
9.02	7	9.03	11	9.10	9
7.89	1				
6.60	4	6.61	9	6.56	9
6.37	3	6.38	4		
		6.10	5	6.12	4
6.06	1				
5.79	2	5.79	5	5.83	5
4.51	5	4.53	8	4.53	8
4.29	1	4.14	3		
4.00	9	4.00	9	4.02	15
3.83	2	3.84	6	3.85	5
3.75	2	3.76	2	3.75	3
3.47	10				
3.39	5	3.39	9	3.40	10
3.21	7	3.22	10	3.21	11
2.88	3	2.896	6	2.98	3
2.73	1				
2.70	1	2.700	3	2.71	2
2.63	1				
2.56	2	2.560	5	2.56	5
2.04	2	2.047	4	2.05	2
		2.019	4		
1.951	2	1.998	4	1.95	2
1.879	2			1.88	3
1.809	1				
1.792	2			1.79	2

ものであり、相互に物質の移動が行なわれて生じたリムと考えられる。

この点、化学分析によって追跡する必要があるが、現在まだ行っていない。蛍光 X 線分析で検討を加えたが、軽元素であるため、再現性が悪く、相対的な半定量しかできない。しかし、この結果では、白色リムは大部分が SiO_2 からなり、モルデン沸石のできた部分では、原試料に比し、 SiO_2 が 3~5% 程度減じ、K も溶出している。このような資料から即断することはできないが、ガラス管から Al が溶出し、原試料に添加されるとともに、両者から析出した SiO_2 が、接触部にリムを形成したものと考えられる。

黒曜石粉末では、まだ合成されておらず、同様に NaOH を入れたものでも、顕著なガラス管の溶出はみられない点、興味のある問題であるが、同じ非晶質な火山ガラスとはいっても、X 線の段階で判別できない、風化作用がこの合成に、大きな要因として作用しているものと考えられる。

モルデン沸石の合成は、Barrer, Domine, Quobex 等により合成されていて、比較的容易に合成されるものである。この実験でも、モルデン沸石の合成はむしろ付随的なものではあるが、地熱井で沸石、粘土鉱物の合成実験ができることをしめしている。

変質作用をこの地熱井で扱う場合、実験条件が限定されているとはいえ、多量に試料を扱うことができ、長期間利用できること、泉質が、ほぼ中性で自然の状態（特殊な条件ではない）における変質作用が考察できることは、有利な条件である。なお、実験にあたっては試料容器などさらに検討を要する問題が多い。実験の目的によっては、普通のガラス、硬質ガラス、テフロンなどいずれも利用できるが、この温度条件では、テフロンが広範囲に利用できる。

以上の条件のもとに、地熱 1 号井を利用して、このような実験を系統的に効率よく進める方針である。