

# 地殻流体の熱力学的状態量解析

## Thermodynamic analysis of geofluids

# 星野 健一[1]

# Kenichi Hoshino[1]

[1] 広島大・理・地球惑星システム

[1] Dept. Earth and Planet. Sci., Hiroshima Univ.

H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub>系を主とする地殻流体の状態方程式(EOS)は、1990年代に飛躍的に発展した。これらのEOSは、それらから一次的に求まるP-V-T関係や自由エネルギーに関してはほぼ満足すべき値を与える。しかしながら、エネルギー関数を更に温度で微分することにより得られるエンタルピー等に関してはかなり精度が悪く、現状では地殻流体の熱的挙動、例えば、流体の等エンタルピー上昇に伴う温度変化等は解析できない。この不具合は400以下で顕著に現れるため、ブライトレイヤーや鉱床形成等の地殻流体-岩石相互作用の主要な場である300から400付近での地殻流体の状態解析を困難にしている。

筆者の解析によれば、これはH<sub>2</sub>O-NaCl系のinteraction parameterの精度に問題があるためと思われる。NaClの主要溶存種はこの問題となる温度付近でNaCl(aq)(高温側)からNa<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup>(低温側)に移り変わるはずであるから、上記の問題は先のparameterがこの変化を追従できていないことに起因するのであろう。

更に、地殻流体-岩石相互作用の解析には、溶存種と鉱物間の平衡反応の計算が不可欠であるが、主要溶存種がイオンの場合の平衡反応では溶媒の誘電率が極めて重要な意味を持つ。しかしながら、広範な温度におけるH<sub>2</sub>O-NaCl系溶媒の誘電率を正確に見積もる式は未だ提案されていないようである。

以上の理由から、現状ではNaClを多量に含む流体と岩石の相互作用の解析は出来ないため、H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系流体の発泡に伴う水-岩石相互作用の予察的な解析を試みた。発泡に伴うエンタルピー変化と誘電率変化を考慮した解析の結果、発泡による液相中でのCO<sub>2</sub>の減少は誘電率の上昇を引き起こすためpHは上昇せず、従って、一般的には発泡は鉱物の沈殿に寄与しないことが示された。この結果は、これまでの多くの鉱床学的研究によって解明されてきた鉱液の沸騰に伴う鉱化作用の促進というイメージと相いれない。このことは恐らく、現実の沸騰鉱化流体はH<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub>系であり、沸騰による鉱化作用の直接的な要因は、液相中のCO<sub>2</sub>の減少によるものではなく、それによって引き起こされたNaClの濃度の上昇やその解離等に依存する誘電率の変化であることを示しているであろう。

ところで、現在地球化学的計算に最も広く用いられている熱力学的データ解析コードはSUPCRT92(Johnson et al., 1992)であるが、このコードでは純水の超臨界域での溶存イオン種の熱力学的状態量を計算できない。これは、溶存種のBorn係数を決定するために必要な溶媒(水)のf関数がこの領域で計算できないからである。従って、上述のような複雑系ではなく単純な熱水と岩石の相互作用でさえ、超臨界域では解析できない。

以上述べたように、浅地殻中での水-岩石相互作用の解析に不可欠な地殻流体の溶媒・溶質の熱力学的特性は、同作用の主要な場である300~400付近で極めて不正確にしか把握できない。この領域での実験によるデータ収集・理論化及びデータ解析アルゴリズムの確立が急務である。