

化学的手法を用いた坑井内状況の推定
 - 壮瞥町仲洞爺H07泉源の事例 -
 The condition in well inferred from chemical approach
 -A case of Nakatoya H-07 well at Sobetsu Town-

鈴木 隆広・荻野 激・藤本 和徳・高橋 徹哉
 Takahiro Suzuki, Tagiru Ogino, Kazunori Fujimoto, Tetsuya Takahashi

Abstract

The Nakatoya H-07 well was drilled in 1995, and had been used for spa facility "kimundo-no-ie" since April 1999. In April 2000, the color of thermal water changed from transparency to reddish brown. The cause were investigated by chemical approach at three times in February, June and November 2001, and by bore-hole TV camera in June 2001.

The relations between passing time and various measurements (pH, Oxidation Reduction Potential, Fe^{2+} , total Fe, Ca^{2+} and SO_4^{2-}) are irregular from initial time to fifty minutes. The result reflects environmental changes, for example Oxidation Reduction Potential and Fe^{2+} , of thermal water in the well.

From the results of X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis, adhesion materials on pumping up pipe are composed of goethite, magnetite and gypsum. Goethite and magnetite are formed into corrosion, and gypsum is made from Ca^{2+} and SO_4^{2-} in thermal water.

キーワード: 温泉水, 化学組成, 腐食, 酸化還元電位, 壮瞥町, 北海道

key word: thermal chemical composition, water, corrosion, oxidation reduction potential, Sobetsu, Hokkaido

I はじめに

一般的に、温泉の坑井内の状況は、掘削後の坑井仕上げ時に検層などの物理的手法によって把握されるが、利用が始まってしまうと常に運転されることが多いため、追跡調査されることが非常に少ない。唯一、坑井内の状況を間接的に判断する材料として、揚湯ポンプの入れ替え時における、揚湯管等の観察が挙げられる。

しかし、定期的に揚湯ポンプや揚湯管を交換する泉源は少なく、揚湯量の減少や揚湯温度の低下といった地上部で確認できる事象が発生して、はじめて揚管する事例が多い。揚湯管の腐食だけであれば、管を交換することで問題を解決できるが、ケーシングパイプの腐食の場合は、井戸の利用不能という事態に陥ることもあり得る。

壮瞥町の仲洞爺H07泉源は、1995年に当研究所によって開発された泉源（掘削深度1100m）であり、1999年4月から浴用施設「来夢人の家」の運用が開始された。しかし、運用開始当初は無色透明だった温泉水が、2000年4月頃から徐々に淡赤茶色に濁るようになり、原因究明ため2001年2月に温泉水の調査・分析を行った（北海道立地質研究所, 2001a）。その後、同年6月に揚湯ポンプの交換にあわせ、ボアホールテレビカメラを用いた坑井内の観察を行い、併せて揚湯管の観察および表面付着物の分析を行った（北海道立地質研究所, 2001b）。さらに、同年11月に揚湯管の交換にあわせ、再度、揚湯管の観察および表面付着物の分析を行った（北海道立地質研究所, 準備中）。

ここでは、2001年2月、同年6月および同年11月の調査結果を報告するとともに、揚湯管の腐食機構や坑井内状況について、主に化学的手法を用いた考察を行う。

II 調査結果

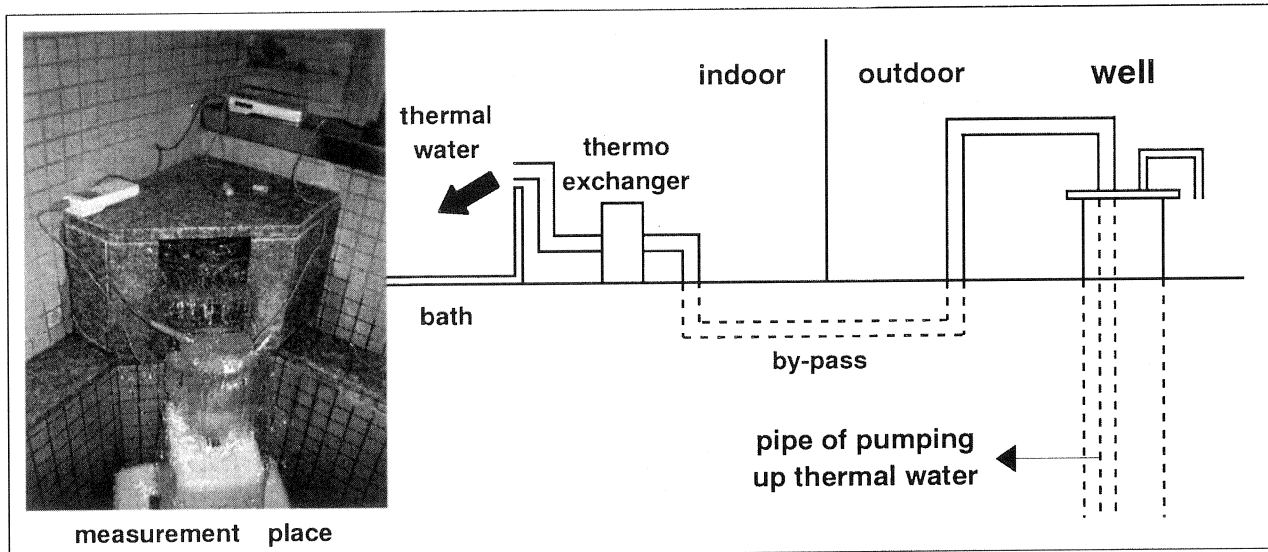
II. 1 温泉水の分析

II. 1. 1 調査概要

本調査は2001年2月に、揚湯開始（揚湯ポンプ起動）から300分間にわたって、温泉水の化学特性等を連続して測定・分析したものである。温泉水は、第1図に

第1表 測定項目一覧
 Table 1 A table of mesurment heads.

測定箇所	測定項目	測定方法・測定機器	測定間隔
現地	揚湯量	定量容器満水に要する時間	
	揚湯温度	標準温度計	10分
	pH	TOA:CM-14	1~10分
	ORP	YOKOGAWA:MODEL PH82	1~10分
実験室	二価鉄量	比色法	1~10分
	全鉄量	原子吸光法	1~10分
	Ca^{2+} 量	イオンクロマトグラフィー	1~10分
	SO_4^{2-} 量	イオンクロマトグラフィー	1~10分



第1図 測定箇所
Fig. 1 A place of measurement.

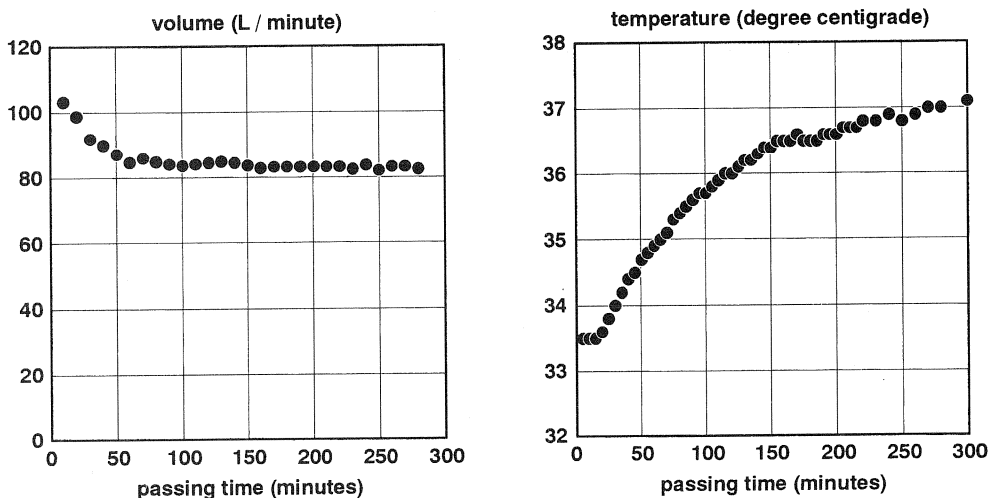
示した浴槽注湯口で採取した。測定・分析は、第1表に示したが、揚湯量、温度、pHおよび酸化還元電位(ORP)の測定は現地で、二価鉄、全鉄、カルシウムイオンおよび硫酸イオンの濃度分析は実験室で行った。

II. 1. 2 分析手法

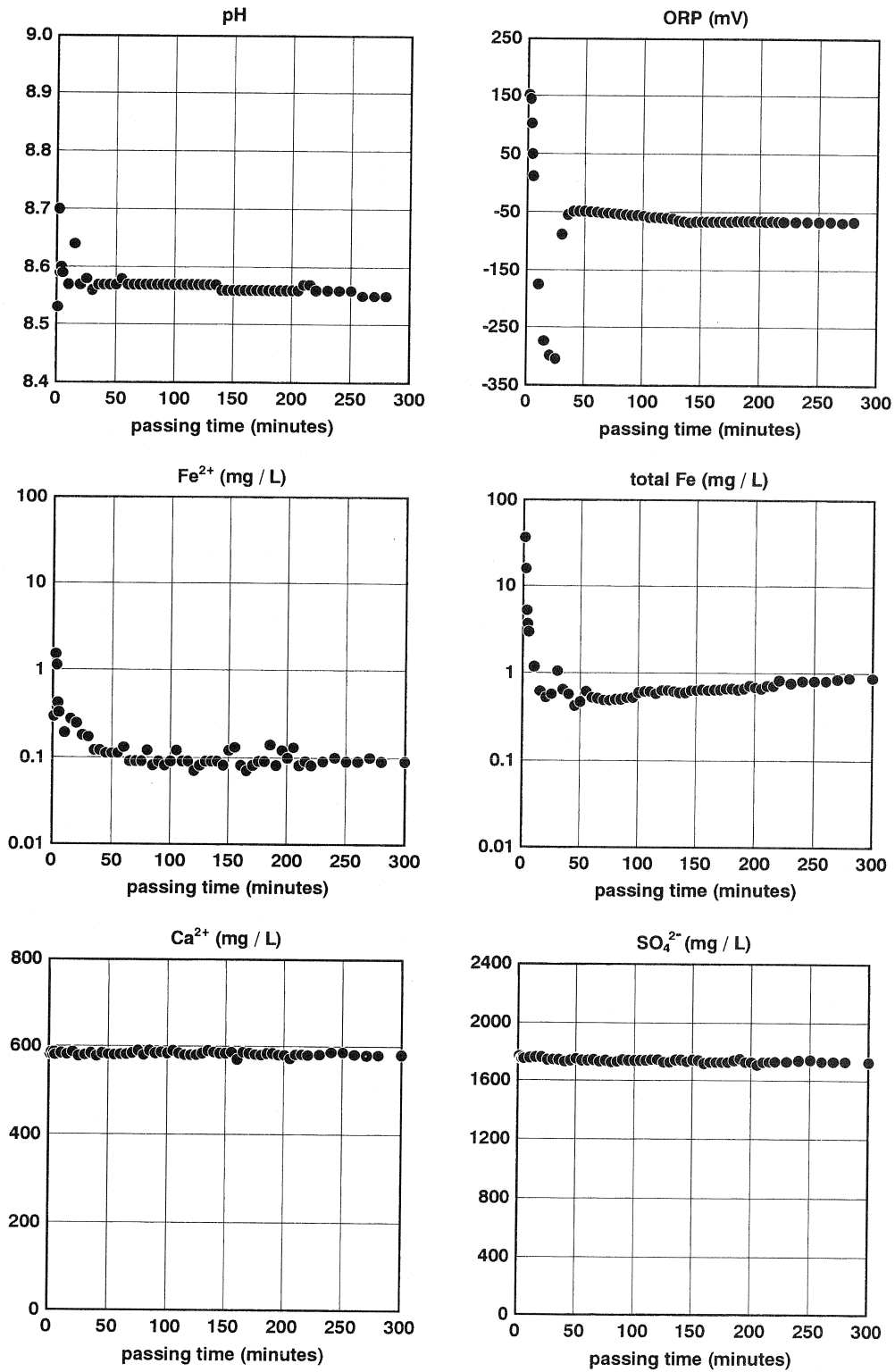
二価鉄濃度は、現地にて発色させた試料を比色法で分析した。全鉄濃度は、試料を塩酸で処理した後、原子吸光光度法(日立製作所:Z-6100)で分析した。カルシウムイオン濃度および硫酸イオン濃度は、試料を0.2 μ mのフィルターで濾過した後、イオンクロマトグラフィー(横河アナリティカルシステム:IC7000)で分析した。

II. 1. 3 測定・分析結果

第2図に揚湯経過時間を横軸に、測定・分析した値を縦軸にしたグラフをそれぞれ示した。なお、二価鉄濃度と全鉄濃度の縦軸は、変動が大きいため対数軸で示した。水質に関する項目に着目してみると、揚湯開始から50分間の値はカルシウムイオン濃度と硫酸イオン濃度以外、大きく変動しているが、おおむね50分以降の値は安定している。これらの変動の要因は、温泉水が揚湯開始直前に存在していた位置の環境の違いを反映しているためと考えられる。



第2図 揚湯経過時間と測定項目の関係
Fig. 2 The relations between passing times and various measurements.



第2図 揚湯経過時間と測定項目の関係

Fig. 2 The relations between passing times and various measurements .

II. 2 揚湯管付着物の分析

II. 2. 1 調査概要

本調査は2001年6月および11月に、引き上げた揚湯管の表面に付着していた固形物を採取し、X線回折および蛍光X線分析したものである。なお、試料の採取箇所は、第3図および第2表に示した。

II. 2. 2 分析手法

採取した固形物を約24時間オープン(60°C)で乾燥させ、瑪瑙乳鉢にて粉末にした試料をアルミニウムホルダーに充填し、X線回折装置(リガク社製RINT2000)を使用して分析を行った。条件はCuK α 、管電圧30kV、管電流16mAとし、走査速度を4°/min、走査範囲を3.0°~65°(2001年6月採取の試料)、2.5°~70°(2001年11月採取の試料)とした。

また、X線回折で使用了粉末試料をエネルギー分散型蛍光X線分析装置(日本電子社製JSX-3201エレメントアナライザ)のファンダメンタルパラメータ法で半定量を行った。なお、装置にセットする試料は、プラスチックカップホルダーに圧力充填(20t/cm²)したものをを用いた。

II. 2. 3 分析結果

X線回折の結果を第4図に、蛍光X線分析の結果を第3表に示した。X線回折の同定から得られた鉱物は、Gypsum, MagnetiteおよびGoethiteの3鉱物であり、蛍光X線分析の分析値と調和的である。

Gypsum (CaSO₄·2H₂O) は、温泉水中のCa²⁺とSO₄²⁻から生成したと考えられる。Magnetite (Fe₃O₄) およ

びGoethite (FeO(OH)) は、腐食の状況から揚湯管由来と考えられる。また、蛍光X線分析で検出されたZnは、揚湯管の亜鉛メッキ由来と考えられる。

II. 3 揚湯管およびケーシングパイプの観察

II. 3. 1 揚湯管の観察

本泉源で使用している揚湯管は、呼び径40Aの配管用炭素鋼鋼管の表面に亜鉛メッキを施したものをを用いており、継ぎ手にはフランジを使用している。水中モーターポンプの設置深度は深度151.5mで、ポンプ運転定常時の動水位は深度100~105mである。

2001年6月の観察では、地表部から深度102mまでが著しく腐食しており、なかでも深度63.5~96.5m間が特に激しかった。腐食の形態は、孔食と呼ばれる局部腐食で、深度0~63.5m間で管全体の約40% (第5図A)、深度63.5~102m間で管全体の約80% (第5図B)、深度102~151.5m間で管全体の約5% (第5図C) に孔が生じていた。

III. 3. 2 ケーシングパイプの観察

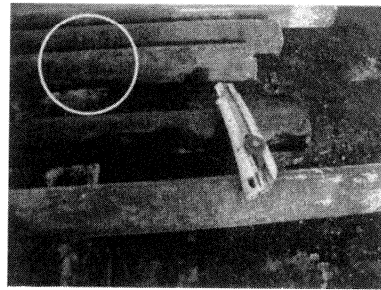
6月の調査では、ボアホールテレビカメラを用いて深度500mまでの坑井内状況を観察した。この結果、水中モーターポンプが設置されていた深度150m付近を境にケーシングパイプの状況が大きく変化していた。深度150m以浅は、ケーシングパイプの全面に錆が生じているが、揚湯管の状況とは異なりカサブタ状であった。深度150m以深は、目立った錆は生じていなかった。

第2表 分析試料一覧
Table 2 A table of analysis samples.

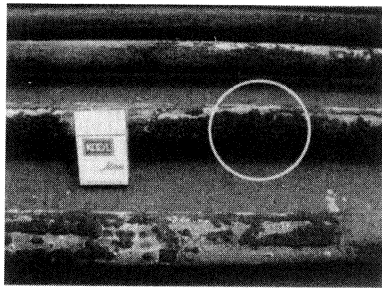
採取日時	試料名	試料採取箇所
2001.6.12	0612nakatoya_sand	揚湯した温泉水中に混合していた固形物
	0612nakatoya 1	揚湯管付着物 (深度16m付近)
	0612nakatoya2	揚湯管付着物 (深度55m付近)
	0612nakatoya3	揚湯管付着物 (深度80m付近)
	0612nakatoya4	揚湯管付着物 (深度104m付近)
2001.11.27	0612nakatoya5	フランジ付着物 (深度113m付近)
	1127nakatoya 1	揚湯管付着物 (深度70m付近)
	1127nakatoya2	揚湯管付着物 (深度80m付近)
	1127nakatoya3	フランジ付着物 (深度118m付近)
	1127nakatoya4	フランジ付着物 (深度96m付近)
	1127nakatoya5	フランジ付着物 (深度130m付近)



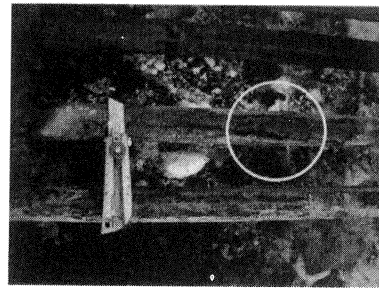
0612nakatoya1



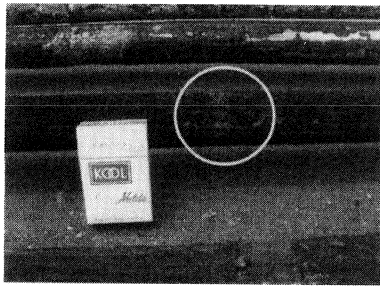
1127nakatoya1



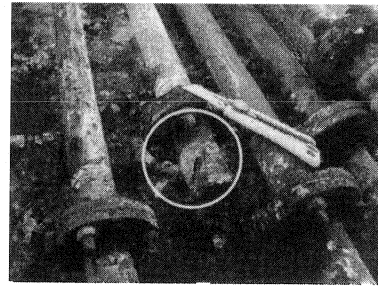
0612nakatoya2



1127nakatoya2



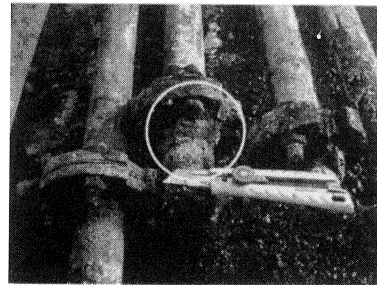
0612nakatoya3



1127nakatoya3



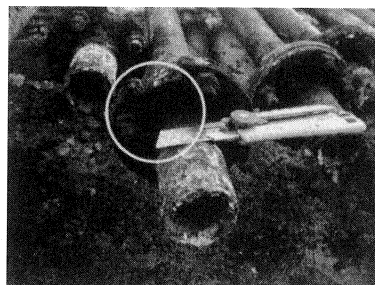
0612nakatoya4



1127nakatoya4

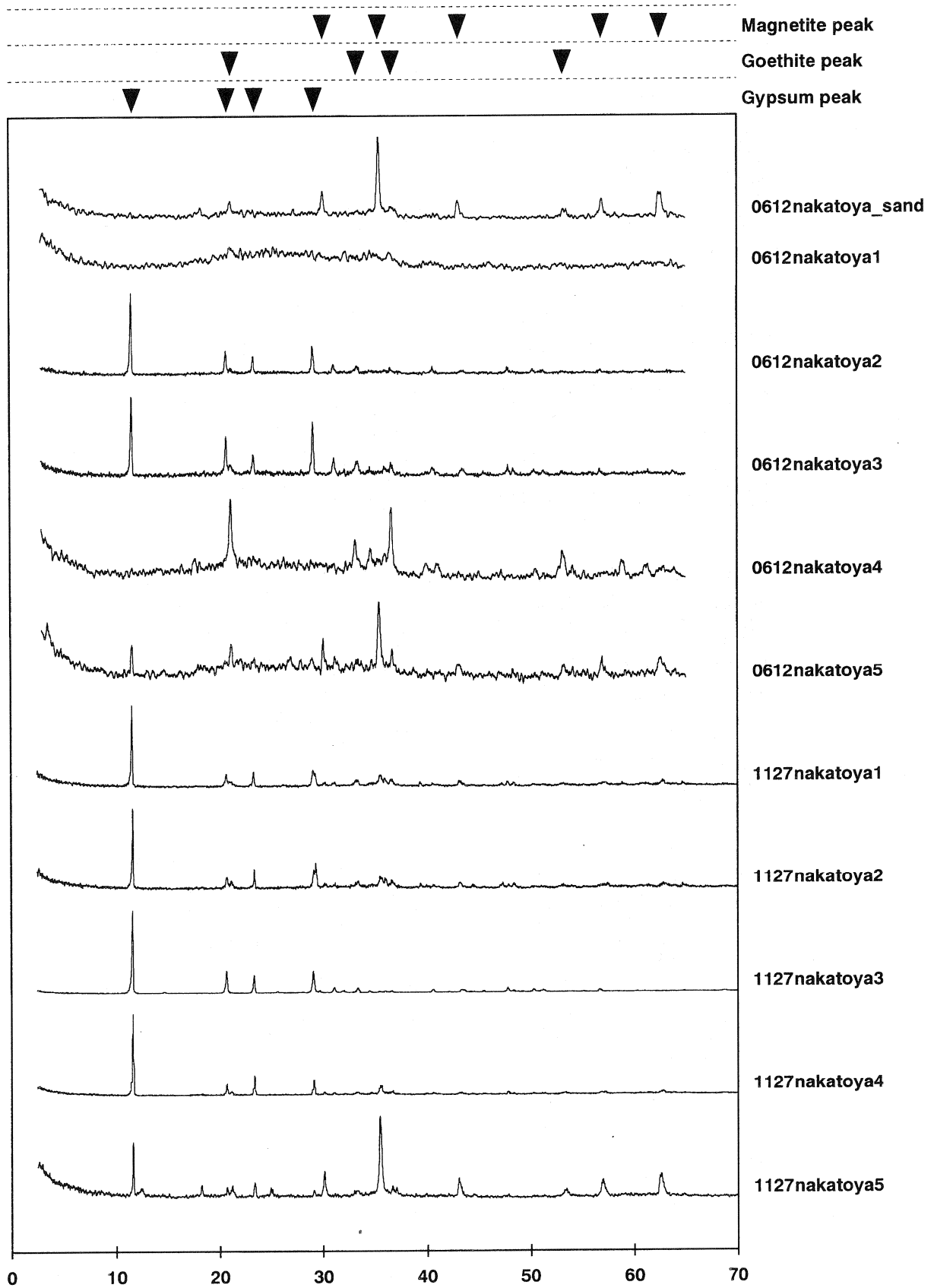


0612nakatoya5



1127nakatoya5

第3図 分析試料採取箇所
Fig. 3 Sampling points of analysed samples.



第4図 X線回析結果
Fig. 4 Results of X-ray diffraction analysis.

第3表 固形物の化学組成
Table 3 Chemical compositions of solid materials.

採取日時	試料名	S	Ca	Fe	Zn
2001.6.12	0612nakatoya_sand	0.20	0.78	97.76	0.23
	0612nakatoya1	0.16	1.26	87.64	9.39
	0612nakatoya2	3.47	24.57	68.15	3.00
	0612nakatoya3	3.19	21.04	71.58	3.36
	0612nakatoya4	0.19	0.71	91.99	6.16
	0612nakatoya5	0.34	2.35	94.96	1.12
2001.11.27	1127nakatoya1	12.72	18.40	60.21	0.98
	1127nakatoya2	9.55	20.27	55.15	3.18
	1127nakatoya3	40.65	45.10	9.85	1.80
	1127nakatoya4	14.39	12.44	64.62	0.63
	1127nakatoya5	3.85	2.20	80.21	0.44



第5図 腐食の状況
Fig. 5 A condition of corrosion.

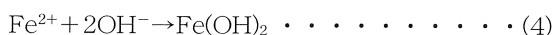
III 考 察

III. 1 鉄の腐食機構

一般に、鉄の腐食とは、鉄、水、および酸素が共存することで起こる現象で、その総反応式は以下のように表現することができる。



(1)の反応式を酸化還元の各反応に分けると、

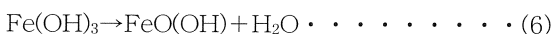


(4)の反応式で生成したFe(OH)₂は不安定なため、ただちに水中の酸素で酸化されFe(OH)₃となる。

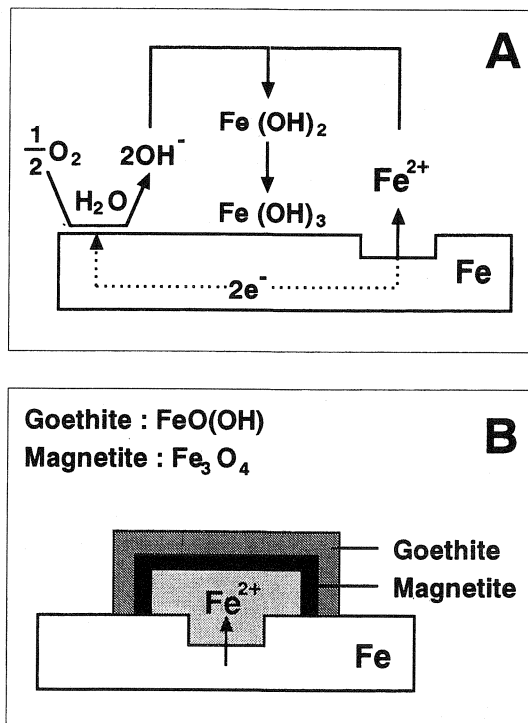
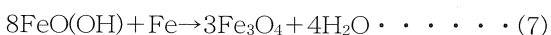


(2)~(5)までの反応を模式的に示すと、第6図Aのようになる。

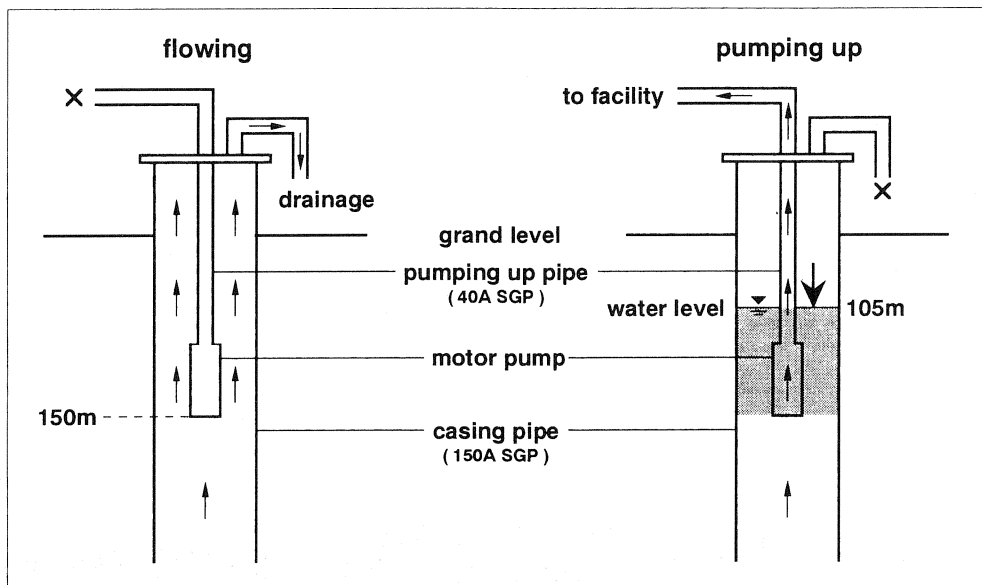
(5)の反応式で生成したFe(OH)₃が、脱水反応を起こすと、FeO(OH)となる。FeO(OH)には、3種類の多形が知られているが、一般的にはα型のGoethiteである。



鉄の表面に生成したFeO(OH)は、さらに素地のFeにより還元され、Fe₃O₄ (Magnetite) となる。



第6図 鉄の腐食機構の概念図
Fig. 6 A concept of iron corrosion mechanism.



第7図 坑井内概念図
Fig. 7 A concept of inner well.

(6)~(7)での腐食物生成機構を模式的に示すと、第6図Bようになる。

III. 2 坑井内での鉄の腐食

第7図に本源泉の坑井内の概念図を示した。利用時(6~21時)の水面は、深度105m付近まで降下するが、未利用時(21~6時)は自噴をするために坑井内が満水になる。つまり深度0~105m間は、常に乾燥(揚湯)・湿潤(自噴)が繰り返されているために腐食が進み、深度105m以深とは揚湯管やケーシングパイプの設置環境が異なっていると考えられる。

第2図に示した揚湯量とケーシングパイプの容積から、採取した温泉水が揚湯される前に存在していた場所を計算してみる。計算にあたって、水中モーターポンプの設置深度を深度150m、揚湯時の動水位を深度105m、地上面からの45m分(第7図の灰色部分)は揚

湯されないものとした。

計算の結果を第4表に示した。この表に示した温泉水をORP値に着目すると、大きく3つに分類することが可能である(以後、温泉水A, B, C)。

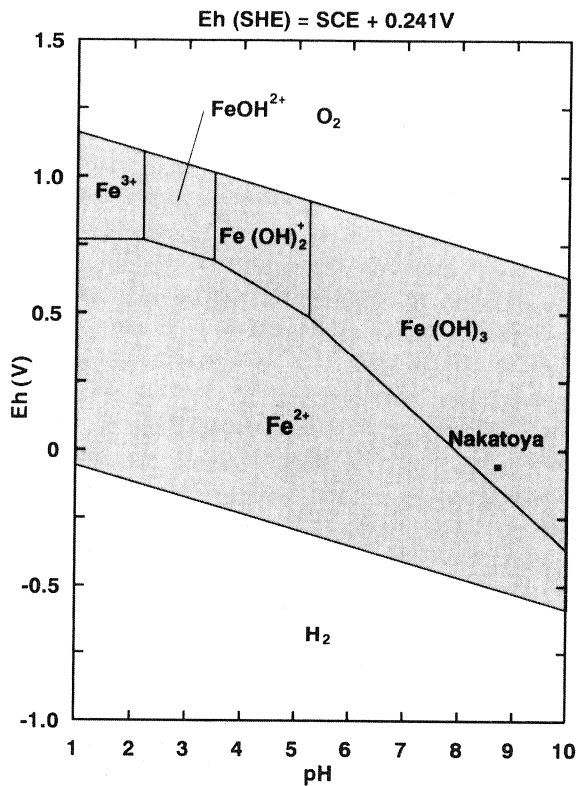
温泉水Cは、ORP値があまり変化しないことから、本来の温泉水の性状を表していると考えられる。一方、温泉水Aは、井戸元から施設の配管内と揚湯管内に存在しており、停滞中に酸化されることでORPがプラス側に变化していると考えられる。また、温泉水Bは、深度150m以浅のケーシングパイプ内に存在しているが、この区間では、自噴状態で温泉水が上昇している間に、揚湯管の鉄が鉄イオンになる反応((2)の反応式)によって電子を受け取ることで、ORPがマイナス側に变化すると考えられる。

第8図に水中における鉄pH-Eh図を示した。なお、この図ではORP値をEhに変換して表現している。本泉

第4表 揚湯開始前における温泉水の位置と化学特性の関係
Table 4 A relation between thermal water position before pumping up and chemical specifics.

区分	温泉水の採取時間(t)	揚湯開始時に存在していた位置	備考	ORP値(mV)	全鉄量(mg/L)
温泉水A	0分<t≤3分	井戸元~施設配管内	自噴時は管内に温泉水が停滞している	+200~+100	5.3~37
	3分<t≤5分	揚湯管内	自噴時は管内に温泉水が停滞している	+50~+10	3.0~3.7
温泉水B	5分<t≤15分	150Aケーシングパイプ内 深度150~105m間	水位変動がある範囲	-175~-275	0.5~1.2
	15分<t≤25分	150Aケーシングパイプ内 深度105~45m間	動水位からポンプ設置 深度の範囲	-300~-305	0.4~1.0
温泉水C	25分<t≤75分	150Aケーシングパイプ内 深度150~392m間	ポンプ設置深度から 径違い(120A)までの範囲	-50~-90	0.5~0.6

源のpHは約8.7であり、ORPがプラスになることで、鉄の安定状態がFe²⁺からFe³⁺(Fe(OH)₃)になる。よって、全鉄量が桁違いに多い配管や揚湯管中の温泉水は、停滞している間に溜まった鉄沈殿物(Fe(OH)₃)を含んだ温泉水が、起動時の急激な流速変化によって、一気に排出されたと考える方が妥当と思われる。



第8図 pH-Eh図
出典はDrever, J., I. (1997) による
Fig. 8 pH-Eh diagram.
Data from Drever, J., I. (1997)

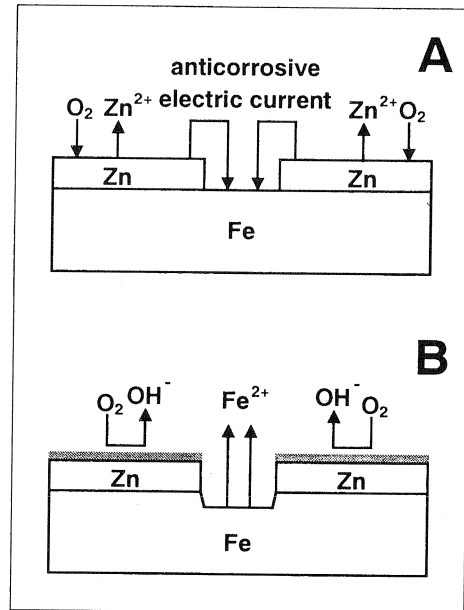
III. 3 仲洞爺H07泉源特有の腐食機構

前述のとおり、本泉源で使用している揚湯管は、炭素鋼鋼管に亜鉛メッキを施したものをを用いている。一方、ケーシングパイプは、亜鉛メッキを施していない炭素鋼鋼管を用いている。しかし、これらの金属と温泉水の接触環境は同様であるにもかかわらず、腐食の状況が異なっていた。金属材料的にみて、両者の違いは亜鉛メッキの有無であるため、この違いが腐食の度合いに違いを生じている原因と推定される。

亜鉛は鉄よりもイオン化傾向が大きいので、鉄より優先して溶解することで素地の鉄を守る効果がある。一般的には、この犠牲陽極効果によって亜鉛層の一部が無くなっても、周囲の亜鉛層から電子が流れる(防食電流)ことで鉄の腐食は押さえられる(第9図A)。

揚湯管の亜鉛層がほとんど溶出したことによって、鉄層に孔食が発生したとも考えられるが、11月に採取

した固形物中に亜鉛が含まれている(第4表)ことを考慮すると、揚湯管の表面に亜鉛層がまだ残っているものと推定される。亜鉛層が残っているにもかかわらず、孔食が発生する事例は報告されており(藤井哲雄; 2001)、亜鉛と鉄の極性が逆転することが原因で起こるとされている(第9図B)。本泉源の場合、揚湯管の表面に付着したGypsumが亜鉛層の溶出を妨害している可能性も考えられる。



第9図 犠牲陽極効果による鉄の防食と極性逆転による鉄の腐食
Fig. 9 Iron anticorrosion from sacrifice anode effect and iron corrosion from polarity inversion.

IV まとめ

仲洞爺H07泉源の調査結果から、以下のことが明らかになった。

- 1) 揚湯開始から50分間の温泉水の化学特性の変化は、温泉水と揚湯管の電気化学的反応(揚湯管の腐食)によって発生している。
- 2) 揚湯管の腐食によって生成している鉱物は、Goethite (FeO(OH))とMagnetite (Fe₃O₄)であり、一般的な鉄の腐食形態と同様である。
- 3) 揚湯管の亜鉛メッキ効果が失われたことで、揚湯管に孔食を生じた可能性が高い。
- 4) 温泉水中のCa²⁺とSO₄²⁻から、Gypsum (CaSO₄・2H₂O)が生成している。

V おわりに

仲洞爺H07泉源の調査結果について報告し、化学的な見地から温泉水による金属腐食について考察を行っ

た。今後は室内レベルで金属腐食について実験を行ったり、走査型電子顕微鏡などを用いて、金属表面を直接観察する等が必要である。

謝 辞

壮瞥町役場住民課および浴用施設「来夢人の家」の関係各位には、調査の際に多大なる協力をいただいた。当研究所仁科健二研究職員からは、蛍光X線分析の際に御指導をいただき、黒沢邦彦企画情報課長からは、酸化還元電位やX線回折の際に貴重なご意見をいただいた。当研究所広田知保環境地質部長には、原稿の校閲をしていただいた。以上の方々に、ここに記して感謝の意を表す。

文 献

- Drever, J., I. (1997) : THE GEOCHEMISTRY OF NATURAL WATERS -Surface and Groundwater Groundwater Environments-, Prentice Hall, 436p.
- 藤井哲雄 (2001) : 初歩から学ぶ防錆の科学. 工業調査会, 203p.
- 北海道立地下資源調査所 (1996) : 平成7年度壮瞥町 (仲洞爺地区) 地熱ボーリング調査報告書, 36p.
- 北海道立地質研究所 (2001a) : 壮瞥町仲洞爺H07泉源2001年調査報告 (手記).
- 北海道立地質研究所 (2001b) : 壮瞥町仲洞爺「来夢人の家」泉源調査報告 (手記).
- 井上勝谷 (2001) : 鉄は活きた元素. 研成社, 142p.
- 松島 巖 (1987) : 錆と防食のはなし. 日刊工業新聞社, 190p.