

原 著

霧島火山丸尾地区熱水系のモノケイ酸の 重合速度に関する考察

鹿児島大学大学院理工学研究科

藤 田 俊 一, 坂 元 隼 雄

(平成13年4月3日受付, 平成13年8月3日受理)

Interpretation on Polymerization Speed of Mono Silicic Acid in Geothermal Water of Maruo Region in the Kirishima Volcanic Area

Shun-ichi FUJITA and Hayao SAKAMOTO

Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University

Abstract

Silicic acid was precipitated as silica, as the fluid passed through lower temperature zone, because of its high concentration in the fluid. In this work, the polymerization speed of mono silicic acid, whereby in underwater involved with a sulfide ion, was studied. The study also examined the molybdenum yellow method for silica analysis under the coexistence with a reducing substance. The method was found to be applicable for simultaneous determination of soluble silica and sulfide ion under the coexistence of H_2S .

Silica scales were identified by the use of XRD. Silica scale of Satsumaso was found to be pure amorphous silica, while that of Kirishima rehabilitation center contains quartz, gypsum and pyrite impurity.

It was found that mono silicic acid of Satsumaso was regulated by the solubility of amorphous silica while mono silicic acid in Kirishima rehabilitation center was not regulated by amorphous silica solubility.

The polymerization speed of mono silicic acid for 0-1 hour and 1-9 hour were; 196 ppm h^{-1} and 10.3 ppm h^{-1} in Satsumaso, and 7.9 ppm h^{-1} and 2.8 ppm h^{-1} in Kirishima rehabilitation center, respectively. Generally, polymerization speed of mono silicic acid was found faster in 0-1 hour. However, polymerization speed of mono silicic acid at Satsumaso was found faster than in Kirishima Rehabilitation center. It was assumed that this is in relation to the growth of silica scale.

Key words : Hydrothermal system, Mono silicic acid, Amorphous silica, Polymerization speed

キーワード : 熱水系, モノケイ酸, 非晶質シリカ, 重合速度

1. 緒 言

シリカの溶解度は高温で非常に高いため、高温・高圧の状態の深部熱水貯留層ではシリカが高濃度で溶解している。このような熱水が貯留層から地表まで流動する過程では、温度・圧力の低下に伴い過飽和状態のシリカが流路に析出・沈殿する。したがって、配管系の閉塞や地下透水層の目詰まりなどが発生する。また、湧出後の熱水においても温度の低下により過飽和状態のシリカが沈殿・析出し、水みちにスケールを形成したり、熱水輸送配管系などを詰まらせる現象がある。よって、深部熱水の利用に関してはシリカの沈殿・析出挙動についての詳細な研究が必要であり、またスケール生成防止の対策が必要である。

シリカスケールは、過飽和状態にあるモノケイ酸がケイ酸コロイドを生成し、その重合過程にあるポリケイ酸の付着力が強いために生成する(小沢, 1985)と考えられている。また、シリカの沈殿・析出挙動の研究は、Chigira and Watanabe(1994)、千木良(1995)、Takeno et al.(1998, 2000)、上田(2000a)などによって報告されている。さらに、シリカスケールの生成防止法に関しては、Rothbaum and Anderton(1976)、西山(1980)、和泉ら(1983)、広渡(1988)、梅津ら(1997)、Sugita et al.(1998)、杉田ら(1998, 2000, 2001)、上田(2000b)により報告されている。

本研究では、モリブデン黄法(JIS K0101)を還元物質(硫化水素)を含む試料に適用するための方法を検討した。また、シリカスケールの析出挙動を評価するために、霧島火山丸尾地区から得られる深部熱水(藤田ら, 2000; 藤田, 坂元, 2001)のモノケイ酸の重合速度を調べた結果を報告する。

2. 分析条件の検討

モリブデン黄法(JIS K0101)では還元物質の存在がケイモリブデン酸の黄色錯体の一部を還元して青色錯体を生成する。地熱水には硫化水素や亜硫酸などの還元物質を含むものがある。したがって、モリブデン黄法を地熱水に適用するには、分析条件の検討が必要である。そこで、硫化物イオンを適量添加した擬似試料水を用いてケイモリブデン酸の黄色錯体形成の妨害にならない分析条件を検討した。

100 mlのポリエチレン製の容器に、蒸留水90 ml, 10%モリブデン酸アンモニウム溶液5ml及び(1+4)HCl溶液5 mlを加え、これを反応溶液とする。また、1000 ppm SiO_2 標準溶液、硫化ナトリウムにより調整した1000 ppm S^{2-} 標準溶液(本実験では、溶解する硫化物の濃度を S^{2-} と表記した)を適切な濃度に混合・調整した(擬似)試料水を作成した。その試料水10 mlを反応溶液に加えた後、すばやく密閉して、よく振り混ぜ、しばらく放置する。その一部を1 cmセルに分取し、水を対照溶液として波長300~900 nmの吸光度を10 nm間隔で測定した(Fig. 1)。

2.1 ケイ酸の定量

SiO_2 濃度が0 ppmの時には、ケイモリブデン酸の黄色錯体が形成されないため、モリブデン酸アンモニウムが硫化物イオンの影響を受けて波長420~600 nmの吸収領域が広がる。一方、 SiO_2 濃度が10, 20, 50 ppmの時には、ケイモリブデン酸の黄色錯体が形成され、そのケイモリブデン酸の黄色錯体は安定で、硫化物イオンの影響はほとんど受けない。したがって、還元物質(硫化水素)を含む地熱水のシリカの定量には、ケイモリブデン酸の黄色錯体が安定に形成されるように条件を整えば、硫化物イオンの影響が無視できる。モリブデン黄法では通常波長410~450 nmの吸収領域が用いられるが、本実験では最も高い吸光度が得られる波長410 nmを用いた。

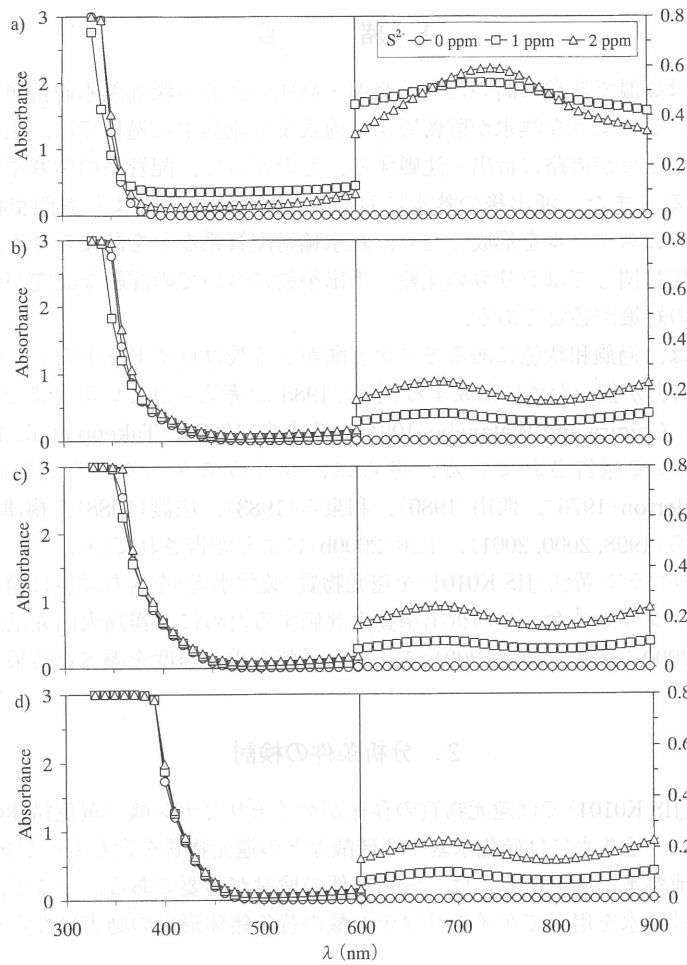


Fig. 1 Patterns of absorbance change from 300-900nm. The concentration of SiO_2 : a) 0 ppm, b) 10 ppm, c) 20 ppm, d) 50 ppm

2.2 硫化物イオンの定量

SiO_2 濃度が0 ppmの時にはモリブデン酸アンモニウムと硫化物イオンとの反応生成物の極大吸収が740 nm付近にある。しかし、 SiO_2 濃度が10, 20, 50 ppmの時には、ケイモリブデン酸と硫化物イオンとの反応生成物の極大吸収波長が680 nm付近にシフトする。したがって、モリブデン酸アンモニウムと硫化物イオンとの反応生成物とケイモリブデン酸アンモニウムと硫化物イオンとの反応生成物は異なる。したがって、本法はシリカ濃度の低い試料には適さないが、 SiO_2 濃度が10 ppm以上で共存する場合には適用できる。また、波長680 nmの吸光度は硫化物イオン濃度に対して高い正の相関係数($r^2=0.99$)が得られた。したがって、硫化物イオンの定量には SiO_2 濃度が10 ppmの時の波長680 nmを用いた。

2.3 熱水のケイ酸及び硫化物イオンの定量

熱水のケイ酸濃度及び硫化物イオン濃度の測定は、2.1, 2.2に示した方法を用いた。現地でもーリング孔から直接(ガラス製のホールピペットを用いて)採取した熱水10 mlを反応溶液にすばやく加

え発色操作を行った。また、モノケイ酸の重合速度を算出するために、250 mlのポリエチレン容器に熱水を採取し、1, 9, 28, 168, 960時間放置し、同様に分析を行った。また、同時にサーミスタ温度計で水温も計測した。

一般に、水中のケイ酸は単一の分子として分散した状態(モノケイ酸)、分子が重合して生じた重合分子の状態(ポリマーシリカ)、水中の懸濁物質に吸着した形で存在する状態、粘土・岩石などのケイ酸塩を含む物質が微粒子として懸濁した状態(コロイダルシリカ)で存在していると考えられる。この中でモリブデン黄法により発色されるケイ酸は単一の分子として分散した状態で溶存しているものと考えられている(岡本ら, 1963)。したがって、本実験の測定対象となっている溶存ケイ酸濃度は、単一の分子として分散した状態のモノケイ酸である。

3. 結 果

3.1 熱水の貯留層温度の推定

丸尾地区の薩摩荘及び霧島リハビリテーションセンター(鹿児島大学医学部付属病院)から得られる熱水の化学組成をTable 1に示した。また、この結果に地化学温度計を適用したところ、薩摩荘から得られる熱水の平均貯留層温度は300℃程度、霧島リハビリテーションセンターから得られる熱水の平均貯留層温度は260℃程度と推定された(Table 2)。一般に、高温貯留層の熱水のシリカ濃度は石英よりもカルセドニーと平衡関係にあることが知られている(例えば, Gignebach, 1988)ため、このように高い貯留層温度を示す熱水貯留層の平衡シリカ濃度はカルセドニーの溶解度に規制されていると考えられる。カルセドニーの溶解度はFournier(1977)により提案されている。その関係式に代入すると、貯留層内の平衡SiO₂濃度は、薩摩荘で740 ppm程度、霧島リハビリテーションセンターで560 ppm程度であると推定される。

3.2 熱水湧出口に付着したスケールの粉末X線回折

薩摩荘及び霧島リハビリテーションセンターの熱水湧出口に付着しているスケールのX線粉末回折を行った。二つのスケールも非晶質シリカ(SiO₂·nH₂O)が主体であった。薩摩荘のスケールにはケイ酸以外の不純物は確認されなかったが、霧島リハビリテーションセンターのスケールには石英(Quartz)及び石膏(Gypsum)、黄鉄鉱(Pyrite)などの不純物が確認された(Fig. 2)。

Table 1 Chemical data of thermal waters collected from Satsumaso and Kirishima rehabilitation center in Maruo region of the Kirishima volcanic area

Sample	Date	Temp. °C	pH	Li ppm	Na ppm	K ppm	Ca ppm	Mg ppm	Fe ppm	Cl ppm	SO ₄ ppm
Satsumaso	2001/2/11	98.1	8.48	7.67	718	155	9.82	0.027	0.01	1310	54.8
Kirishima rehabilitation center	2001/2/11	98.6	8.63	2.75	371	51.5	5.81	0.006	0.04	652	147

Table 2 Geochemical temperature of thermal waters collected from Satsumaso and Kirishima rehabilitation center in Maruo region of the Kirishima volcanic area

Sample	Na-K* ¹ °C	Na-K* ² °C	K-Mg* ³ °C	Na-Li* ⁴ °C	Average °C
Satsumaso	302	293	275	305	294
Kirishima rehabilitation center	260	247	255	274	259

*¹ Gignebach (1988), *² Fournier (1979), *³ Gignebach (1988), *⁴ Kharaka et al. (1982)

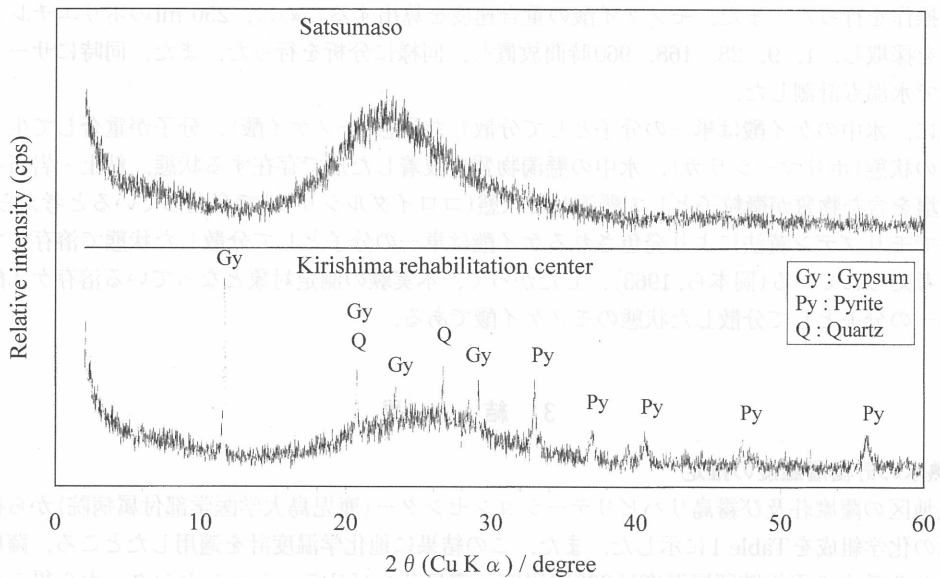


Fig. 2 XRD patterns of scale collected from Satsumaso and Kirishima rehabilitation center

3.3 熱水との反応によるケイモリブデン酸の挙動

丸尾地区の薩摩荘及び鹿児島大学リハビリテーションセンターから得られた熱水のケイモリブデン酸の吸収曲線を Fig. 3 に示した。薩摩荘から得られる熱水の波長 350 ~ 450 nm の吸収曲線は熱水採取直後のものと 28 時間後のものとは大きく異なり吸光度は大きく減少している。この減少はモノケイ酸の重合によるものと考えられる。また、霧島リハビリテーションセンターから得られる熱水でも減少傾向が見られるが薩摩荘のものほど大きくない。

また、波長 600 ~ 900 nm の吸収曲線では 680 nm 付近に極大吸収が見られる。これは、2.2 で検討したケイモリブデン酸と硫化物イオンとの反応生成物による極大吸収と一致する。したがって、この極大吸収はケイモリブデン酸と熱水中の硫化物イオンとの反応生成物によると考えられる。硫化水素は採水直後から空気酸化を受けて硫酸となるが、その一部は気中へ逸脱し、その濃度は減少する。本実験でも波長 680 nm 付近の吸光度は時間の経過に伴って減少していることから、溶液中の硫化物イオン濃度は時間と共に減少している。

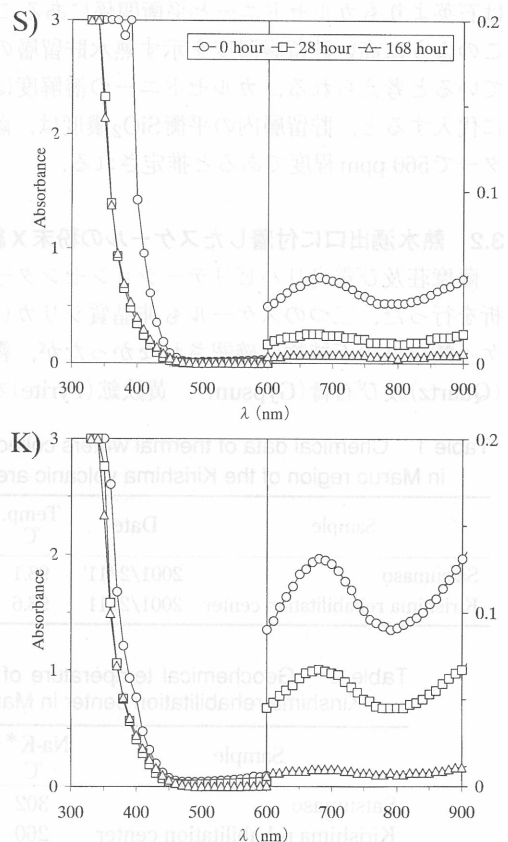


Fig. 3 Patterns of absorbance change from 300 ~ 900 nm of thermal waters from Satsumaso and Kirishima rehabilitation center

4. 考 察

4.1 モノケイ酸の重合速度

薩摩荘で得られた熱水では、3.1で求めた貯留層内の平衡SiO₂濃度に比べて、採取直後のSiO₂濃度は340 ppm程度低い。また、霧島リハビリテーションセンターから得られた熱水は、360 ppm程度低い。したがって、熱水が貯留層から湧出口まで上昇する間にも、熱水の温度・圧力の低下に伴って、ケイ酸の一部は重合あるいは流路に析出・沈殿していることが示唆される。

モノケイ酸の重合速度は湧出後も温度、圧力、pH及び塩濃度によって規制されていると考えられる。ただし、本実験は、開放系であるので圧力の変化については無視してある。また、熱水の液性は時間が経過すれば多少の変化はあるが、非晶質シリカの酸解離定数pK₁は9.9で、pH9.9以下の溶液では非晶質シリカの溶解度にはほとんど差がない。よって、非晶質シリカの溶解度はpHによる差は無視できる。また、Kitahara (1960), Siever (1962), Marshall (1980)により、非晶質シリカの溶解度に対する溶存塩の影響は低塩濃度ではほとんどないことが報告されている。しかし、薩摩荘及び霧島リハビリテーションセンターから得られる熱水の塩濃度は比較的高いので、塩濃度による影響が考えられる。また、薩摩荘及び霧島リハビリテーションセンターの熱水湧出口付近から得られるスケールは、非晶質シリカが主体であることが分かった (Fig. 2)。したがって、これらの熱水のモノケイ酸濃度は非晶質シリカと溶解平衡濃度にあるものと考えられる。また、モノケイ酸濃度は非晶質シリカの溶解度に支配されているものと考えられる。非晶質シリカの溶解度は、Fournier and Marshall (1983)によって次のような関係式が提案されている。

$$\text{Log} [\text{SiO}_2] = 4.52 - (731/T) \quad ([\text{SiO}_2] \text{濃度: 単位は ppm ; } T \text{は絶対温度})$$

各時間における熱水の実測温度を上式に代入し、非晶質シリカの溶解度を Fig. 4 に示した。薩摩荘から得られる熱水のモノケイ酸濃度は非晶質シリカの溶解度に達している。また、温度低下によって非晶質シリカの溶解度は減少しているが、モノケイ酸濃度も同様に減少している。一方、霧島リハビリテーションセンターから得られる熱水のモノケイ酸濃度は採取直後の0時間は非晶質シリカの溶解度に達していない。しかし、1, 9, 28時間後には、モノケイ酸濃度は非晶質シリカの溶解度よりも高い値を示した。さらに168, 960時間後は、モノケイ酸の重合が充分に進むものと考えられ非晶質シリカの溶解度にほぼ一致している。つまり、全時間で見れば霧島リハビリテーションセンターから得られる熱水のモノケイ酸濃度は完全には非晶質シリカの溶解度に規制されていないことが示された。

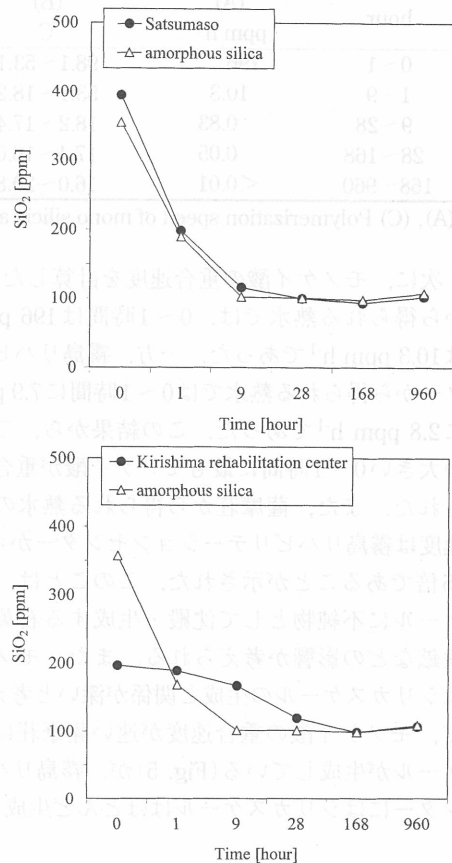


Fig. 4 Changes of soluble SiO₂ concentration of thermal waters from Satsumaso and Kirishima rehabilitation center

Table 3 Polymerization speed of mono silicic acid and changes of temperature of thermal waters collected from Satsumaso and Kirishima rehabilitation center in Maruo region of the Kirishima volcanic area

Time hour	Satsumaso		Kirishima rehabilitation center		
	(A) ppm h ⁻¹	(B) °C	(C) ppm h ⁻¹	(D) °C	(A/C)
0~1	196	98.1~53.1	7.86	98.6~45.6	25
1~9	10.3	53.1~18.2	2.79	45.6~17.4	3.7
9~28	0.83	18.2~17.4	2.50	17.4~17.4	0.3
28~168	0.05	17.4~16.0	0.15	17.4~16.0	0.3
168~960	<0.01	16.0~20.8	<0.01	16.0~20.8	—

(A), (C) Polymerization speed of mono silicic acid (B), (D) Change of temperature

次に、モノケイ酸の重合速度を計算した(Table 3)。薩摩荘から得られる熱水では、0~1時間は196 ppm h⁻¹、1~9時間は10.3 ppm h⁻¹であった。一方、霧島リハビリテーションセンターから得られる熱水では0~1時間に7.9 ppm h⁻¹、1~9時間に2.8 ppm h⁻¹であった。この結果から、二つの熱水は温度差の大きい0~1時間に最もモノケイ酸が重合していることが示された。また、薩摩荘から得られる熱水のモノケイ酸の重合速度は霧島リハビリテーションセンターから得られる熱水の約25倍であることが示された。このことは、共存塩もしくはスケールに不純物として沈殿・生成する石英あるいは石膏や黄鉄鉱などの影響が考えられる。また、モノケイ酸の重合速度はシリカスケールの生成と関係が深いと考えられる。したがって、モノケイ酸の重合速度が速い薩摩荘には著しくシリカスケールが生成している(Fig. 5)が、霧島リハビリテーションセンターにはシリカスケールはほとんど生成していない。

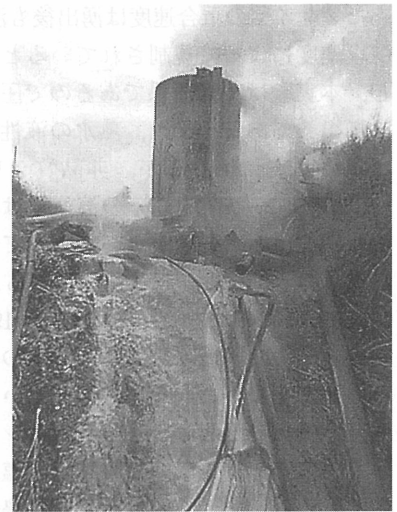


Fig. 5 A photograph of silica scale of Satsumaso

4.2 硫化物イオンの消失速度

熱水中の硫化物イオンの時間変化をFig. 6に示す。薩摩荘から得られる熱水の硫化物イオン濃度は採取直後の0時間で4.2 ppm、28時間では1.4 ppmと半分以下となっている。また、その消失速度を計算した結果をTable 4に示す。薩摩荘から得られる熱水では、0~1時間は0.84 ppm h⁻¹、1~9時間は0.06 ppm h⁻¹であった。一方、霧島リハビリテーションセンターから得られる熱水の硫化物イオン濃度は薩摩荘から得られる熱水に比べて高く、採取直後の0時間で11 ppm、28時間では5.6 ppmと半分程度となっている。その消失速度は、0~1時間は1.76 ppm h⁻¹、1~9時間は0.17 ppm h⁻¹であった。二つの熱水では960時間において硫化物イオン濃度が高くなっているが、溶液の白濁が確認されたので、シリカもしくは硫黄などのコロイド状物質の生成による可視光散乱の影響

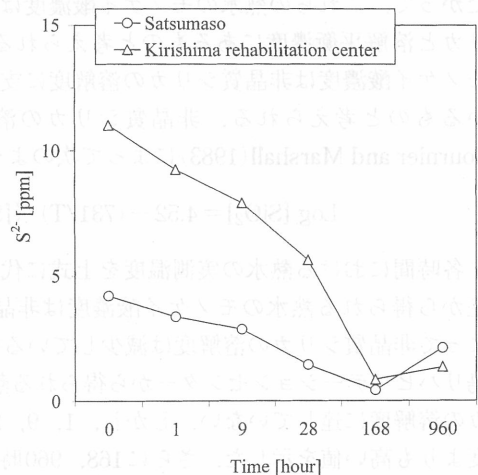


Fig. 6 Change of S² concentration of thermal waters from Satsumaso and Kirishima rehabilitation center

Table 4 Changes of concentration and disappearance speed of sulfide ion of thermal waters collected from Satsumaso and Kirishima rehabilitation center in Maruo region of the Kirishima volcanic area

Time hour	Satsumaso		Kirishima rehabilitation center		(B/D)
	(A) ppm	(B) ppm h ⁻¹	(C) ppm	(D) ppm h ⁻¹	
0~1	0.84	0.84	1.76	1.76	0.48
1~9	0.50	0.06	1.34	0.17	0.37
9~28	1.43	0.08	2.27	0.12	0.63
28~168	1.01	0.01	4.79	0.03	0.21
168~960	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	—

(A), (C) Change of concentration of sulfide ion

(B), (D) Disappearance speed of sulfide ion

によるものと考えられる。

ま と め

硫化物イオンを含む試料にモリブデン黄法を適用した結果、二波長(410 nm, 680 nm)で吸光度を測定し、モノケイ酸と硫化物イオンの分析ができた。

また、薩摩荘及び霧島リハビリテーションセンターから得られたスケールのX線粉末回折、モノケイ酸及び硫化物イオンの分析結果から以下のことが明らかにできた。

- 1) 薩摩荘及び霧島リハビリテーションセンターから得られたスケールは非晶質シリカが主体であったが、霧島リハビリテーションセンターから得られたスケールには石英の他、石膏や黄鉄鉱などの不純物が確認された。
- 2) 薩摩荘から得られた熱水のモノケイ酸濃度は、非晶質シリカの平衡濃度を示したことから、非晶質シリカの溶解度に規制されているものと考えられたが、霧島リハビリテーションセンターから得られた熱水のモノケイ酸濃度は、全時間で見れば完全には非晶質シリカの溶解度に規制されていないことが示された。
- 3) モノケイ酸の重合速度は温度変化の大きい0~1時間で速いことが分かった。また、薩摩荘から得られた熱水のモノケイ酸の重合速度は霧島リハビリテーションセンターから得られた熱水に比べて約25倍の速さであった。このことは、シリカスケールの生成にモノケイ酸の重合速度が関係していると考えられる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、X線粉末回折装置の使用等でご便宜いただいた鹿児島大学理学部の富田克利教授に深く感謝申し上げます。また、査読者の方には適切な助言をいただいた。記して感謝の意を表します。

文 献

- Chigira, M. and Watanabe, M. (1994) : Silica precipitation behavior in a flow field with negative temperature gradients. *Journal of Geophysical Research*, **99**, 15539-15548.
- 千木良雅弘(1995) : 岩盤割れ目のセルフシーリング. 島崎英彦, 新藤静夫, 吉田鎮男編, 「放射性廃棄物と地質科学」, 東京大学出版会, 165-185.
- Fournier, R. O. (1977) : Chemical Geothermometers and mixing models for geothermal system.

- Geothermics, **5**, 41-50.
- Fournier, R. O. and Marshall, W. L. (1983) : Calculation of amorphous silica solubilities at 25 °C to 300 °C and apparent cation hydration numbers in aqueous salt solutions using the concept of effective density of water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 587-596.
- 藤田俊一, 坂元隼雄, 桐山哲也(2000) : 霧島火山地域及びその南西部地域の温泉の生成機構, *温泉科学*, **50**, 1-11.
- 藤田俊一, 坂元隼雄(2001) : 霧島火山丸尾地区の熱水系形成機構の地球化学的解釈, *温泉科学*, **50**, 221-229.
- Giggenbach, W. F. (1988) : Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2749-2765.
- 広渡和緒(1988) : 地熱発電所におけるスケール除去及びスケール付着防止対策について. *地熱*, **25**, 315-339.
- 和泉澄夫, 保坂秀人, 細井 学(1983) : 地熱熱水のスケール付着防止技術の研究開発. *地熱技術*, **8**, 29-35.
- Kitahara, S. (1960) : The polymerization of silicic acid obtained by the hydrothermal treatment of quartz and the solubility of amorphous silica. *Rev. Phys. Chem. Japan*, **30**, 131-137.
- 小沢竹二郎(1985) : 地熱利用に伴って排出される化学物質の処理. 鎌田政明, 村上悠紀夫, 小沢竹二郎, 吉田稔編, 「地熱流体の化学 環境科学の視点から」, 東京大学出版会, 191-195.
- Marshall, W. L. (1980) : Amorphous silica solubilities-III. Activity coefficient relations and predictions of solubility behavior in salt solution, 0-350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 925-931.
- 西山英輔(1980) : 地熱熱水よりのスケール付着を防止する技術の研究開発. *地熱技術*, **5**, 22-37.
- 岡本剛, 諸住高, 後藤克巳(1963) : 「工業用水と廃水処理」. 日刊工業新聞社, 23.
- Rothbaum, H. P. and Anderton, B. H. (1976) : Removal of Silica and Arsenic from Geothermal Discharge Waters by Precipitation of Useful Calcium Silicates. *Proc. Second U. N. Symp. Devel. Use Geother. Res.*, **2**, 1417-1425.
- Siever, R. (1962) : Silica solubility, 0-200 °C, and the diagenesis of siliceous sediments. *J. Geol.*, **70**, 127-150.
- Sugita, H., Y. Bando and M. Nakamura (1998) : Removal of Silica from Geothermal Brine by Seeding Method Using Silica Gel. *J. Chem. Eng. Japan*, **31**, 150-152.
- 杉田創, 桜井幸夫, 坂東芳行, 中村正秋(1998) : シリカゲルシード添加法による地熱水からのシリカ除去に及ぼすpHおよび操作条件の影響. *化学工学論文集*, **24**, 552-557.
- 杉田創, 坂東芳行, 安田啓司, 中村正秋, 山口勉, 松永烈(2000) : シリカゲルシード流動化粒子を用いたケイ酸除去実験について. *日本地熱学会誌*, **22**, 1-8.
- 杉田創, 松永烈, 山口勉, 坂東芳行, 桜井幸夫, 安田啓司, 中村正秋(2001) : シリカゲルシードへのケイ酸の析出速度に及ぼすpHおよび温度の影響. *日本地熱学会誌*, **23**, 1-10.
- Takeno, N., Ishido, T. and Pritchett, J. W. (1998) : Alteration zonation of silica minerals in a geothermal system—a numerical simulation based on reaction-transport model. In *Proceedings 20th New Zealand Geothermal Workshop*, 259-264.
- Takeno, N., Ishido, T. and Pritchett, J. W. (2000) : Dissolution, transport and precipitation of silica in geothermal system. *Proceedings World Geothermal Congress 2000*, 2943-2948.
- 上田 晃(2000a) : スケールモニタリング技術—岩石/水反応による深部地熱流体の化学組成とスケールの性状研究—. *地熱技術*, **25**, 73-76.

