★★論文・報告★★

昇華硫黄鉱床の硫黄の根源について*

— 硫 気 孔 の 研 究 No. 6 —

正 会 員 早 瀬 喜 太 郎**

On the Origin of the Sulphur of the Sublimated Sulphur Deposit

— Study on the Solfataras, Part 6 —

Kitaro HAYASE

The Origin of the sulphur of the sublimated sulphur deposit was considered on the basis of the solfataric gas measurement which was carried out by the writer at several mines. His inference was drawn as follows: The greater part of the sulphur that existed in such a deposit might be probably produced by the reaction of H_2S and SO_2 as shown in the equation $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$. It may be taken that H_2S gas is of magmatic origin, and SO_2 comes from Oxidation of H_2S .

(1) Being oxidized by O_2 in air, FeS_2 minerals which existed near the earth surface decompose into H_2SO_4 and FeSO_4 as shown in the following: $2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{FeSO}_4$

(2) The underground water which dissolved H_2SO_4 and FeSO_4 would go downwards and encounter with such a heat source as magma. After it was evaporated, the superheated steam would ascend toward the surface as solfataric gas.

(3) SO_2 gas and free sulphur are produced by the reaction of H_2S from lava and H_2SO_4 or FeSO_4 as shown in the following:

According to J. W. Mellor, it is reported that H_2S and SO_2 react immediately in the existence of a trace of water. But Also he says that they react slowly without water even if the superheated steam is present. Therefore, H_2S and SO_2 are spouted together from the solfataras with a greater amount of the superheated steam and the free sulphur of a minor quantity.

1. 緒 言

わが国において硫黄鉱床以外の各種鉱床に遊離硫黄を産する事は極めて稀であり、その量も微々たるものに過ぎない。逆に硫黄鉱床中に鉄以外の金属硫化物を産することも又実例に乏しい。この様な事実は各種硫黄鉱床が他の金属鉱床と異なる環境のもとで生成された事と遊離硫黄が岩漿からの直接の放散物でない事を暗示する。

それでは硫黄の根源はなんであつて、硫黄鉱床生成の環境はどんなものであろうか。

筆者は先にこれ等硫黄鉱床の成因探究の目的で硫気孔の研究を始め、すでに数度にわたりその研究結果を公表した。これらの計測結果は分析化学の観点からは完全なものとは云い難く、更に計測方法を改良しつつある現況である。しかし鉱床学的見地からは幾多の新しい事実が見出されており硫黄鉱床の成因追究の上で有効な示唆が与えられた。ここに現在までに得られた研究結果から昇華硫黄鉱床の硫黄の根源について筆者の考察を披瀝し

* 昭和29年6月16日受理、日本鉱業会昭和29年度春季講演会にて講演

** 工博、早稲田大学 助教授 第一理工学部 鉱山学科

て大方の御叱正を仰ぐ次第である。なお本研究費の一部に文部省試験研究費を充当した事を記し関係各位の御厚意を謝す。

2. 昇華硫黄鉱床の硫黄の生成

昇華硫黄の生成に際し硫黄孔から噴出する噴気から硫黄が昇華することは誰しも認めるところであるが、昇華する硫黄が果してどのような反応の結果生じたものであるかについては未だに定説がなく次の如き種々の仮説がある。

(a) 噴気に伴われて地下深所から遊離硫黄の形で運ばれ、温度降下によつて昇華するとなすもの。⁸⁾

(b) 噴気中に含まれる H_2S ガスが空気中の O_2 と化合⁹⁾して第1式の如き反応の結果硫黄を生じるとなすもの。

(c) 噴気中に含まれる H_2S ガスと SO_2 ガスが反応^{10,11)}して第2式や第3式の如く硫黄を生成するとなすもの。

(d) 噴気に含まれる SO_2 ガスと水蒸気の反応によつて生じるとなすもの。⁹⁾ ((4)式)

松原博士並びに筆者は同一の噴気孔から反応し易い H_2S と SO_2 が同時に噴出すると言う点について疑点を挟み硫黄の大部分は地底において生成され、それが噴気に伴われて上昇して来ると仮定した。事実各鉱山における計測結果は噴気に伴われて遊離硫黄が噴出ししている事を明らかにした。特に高温の噴気にはかなりの硫黄を含有しているものがあつていわゆる“火口硫黄”として回収されている。しかしその量は総噴出硫黄量の数分の1以下と見られる場合が多い。 H_2S が岩漿からの直接の放散物である事は誰もそれを信じて疑わない事であつて、それを否定する証拠もない。 H_2S が硫黄孔口附近で空気中の O_2 によつて酸化されて (1) 式の如く硫黄を生じ得る事は当然である。しかし噴気が空気中に放散されると H_2S は忽ち拡散してしまうため (1) 式の如き反応の結果多量の硫黄を生じるとは考え難い。⁸⁾

筆者の各鉱山の硫黄孔に対する計測結果は松原博士並びに筆者の前記考え方をくつがえし、明らかに H_2S と SO_2 が同一硫黄孔から同時に噴出ししている事を立証した。その割合は各硫黄孔によつて異なり、あるものは H_2S が SO_2 を凌駕し、あるものは H_2S は SO_2 の数分の1と言う値を示している。両者の総和は火山ガスの60~90%に達するものが多い。(2) 式の H_2S と SO_2 の反応

は富永¹²⁾ 齊博士その他によると水滴の存在において促進されるのであつて水蒸気の分圧がその温度の最大張力より小さい程遅くなるとされている。

凝結水採取器壁に附着する遊離硫黄の生成状態を観察すると水滴の存在下において温度が低い程、硫黄の生成が速である。したがつてたとえ噴気の99%が水蒸気であつても過熱水蒸気(すなわち乾いた噴気)中では H_2S と SO_2 の反応は短い上昇時間中に完結せず両者は共存のまま噴出して来るものと考えられる。この様に H_2S と SO_2 を共存する噴気が地表に近づき岩石の空隙を通り抜ける間に温度が降下し、岩石の表面に露を結ぶに至ると H_2S と SO_2 は速やかに反応して遊離硫黄を生じこれが岩石表面に昇華附着して硫黄鉱石を作るのは想像に難くない。

H_2S と SO_2 が存在する以上 (3) 式の反応も又可能性のある事は勿論であるが、噴気中に含まれる H_2SO_4 の量は S に匹敵する程多いものは計測されていないので、もしこの反応が行われるとしても (2) 式に比し遙かに僅小と見られる。

(4) 式も (3) 式と同様に実測の結果噴気中の H_2SO_4 がさして多くない事が判明しているので重要な反応とは考えられない。

したがつて昇華硫黄鉱床の硫黄は (2) 式の反応の結果生成されるものが主であると考えるのが最も適切である。

3. S と SO_2 の生成機構

それでは噴気に含まれる S と SO_2 が如何なる機構で混在して来るものであろうか。

勿論 S や SO_2 が岩漿から直接発散されたと考える事も不可能ではない*。しかし H_2S と SO_2 が水滴の存在において急速に反応して硫黄を生じる事を考えると地下深所で生成されたと思われる熱水鉱床にほとんど遊離硫黄を産しない点を解釈し難い。又強酸性の熱水溶液の鉱化作用が著しかったと思われる鉱染硫黄鉱床の下部の母岩は中性又は微アルカリ性溶液の変質作用を被っているのが普通で、鉱化作用は地表に近づくにしたがつてアルカリ性から酸性となつた傾向が多い。そこで筆者は現在の所では SO_2 が H_2S 等から二次的に生成されたとする方が妥当と考えている。

筆者は先に噴気温度の高い硫黄孔の噴気中には H_2S が多く SO_2 に乏しい傾向があり、噴気温度の低い^{5,6)}ものには SO_2 が多く含まれる傾向のあることを指摘した。その事から O_2 を溶かし込んだ地下水が地下に浸透下降して噴気と遭遇し噴気中の H_2S を酸化して S や SO_2 を生じる一方、地下水の混入によつて噴気温度を下降せしむるのでないかと考えた。

* 昭和鉱山の噴気の如く、一応地下水の混入の少ないと考えられるものに SO_2 が含有している計測結果を得ているが、これについては色々の問題があつて、噴気ガスの全部が直接岩漿から放散された事断定出来ない現況である。

しかしこう考えると地下水中に溶けている N_2 が火山ガス中に相当量混入して来なければならない。

常温 (15°C) 1 気圧において空気が水に溶け込む量は水 1 l につき 20.5cc である。その 34.2% は O_2 であるから O_2 は水 1 l に約 7cc 溶けており、 N_2 は 13.5cc 溶けている事となる。

引くと $*N_2$ の量が SO_2 の 3 倍に達するものではなく N_2 の量は SO_2 に比し一般に極めて小さい。

次に地下水に溶けている O_2 によって SO_2 が生じるものとするとして如何程の地下水が混入する必要があるかを計算して見よう。例えば第 1 表の平均値 17.7% の SO_2 を含む火山ガス 100cc が生じるためには 26.5cc の O_2 を溶解

第 1 表 那須鉾山硫黄孔計測値

硫 黄 孔	噴気 温度	火山ガス 含有率	火 山 ガ ス 組 成							凝結水 pH	備 考
			H_2S	SO_2	SO_3	CO_2	O_2	N_2	Cl_2		
大穴 (No.1)	121	0.33	55.6	30.2	0.3	8.5	0.7	4.2	0.5	1.6	{ 空気が混入したものとして 差引くと N_2 5.7% 同上 N_2 0.6%
大穴 (No.2)	131	0.14	27.5	3.9	0.04	14.7	10.1	43.7*	0.1	1.6	
吹	112	0.35	42.2	13.2	—	12.6	6.6	25.4*	0.02	2.2	
吹	121	0.32	55.9	24.2	0.03	12.7	1.0	6.1	0.1	2.0	
新	113	0.43	48.5	20.9	0.001	16.8	2.0	11.8	0.01	2.2	{ 空気が混入したものとして 差引くと N_2 15.7%
吹	109	0.44	57.5	21.2	0.02	16.0	1.1	4.0	0.2	2.0	
無限 (No.1)	190	0.67	57.6	23.0	0.06	9.2	0.9	8.7	0.5	1.2	
無限 (No.3)	300	0.69	22.2	5.4	0.05	1.4	11.6	59.3*	0.1	1.8	
平 均	—	0.55	45.8	17.7	—	—	—	—	—	—	

* O_2 の存在は空気が混入したものとして O_2 の 1 容につき N_2 の 3.76 容を差引くこと備考に記載した如くなる。

第 2 表 跡佐登鉾山硫黄孔計測値 (1953 年 8 月計測)

硫 黄 孔	噴気 温度	火山ガス 含有率	火 山 ガ ス 分 析 値							凝結水 pH
			H_2S	SO_2	SO_3	CO_2	O_2	N_2	Cl_2	
R No. 1	103	0.5	38.6	45.6	ナシ	7.4	0.8	7.6	ナシ	5.6
R No. 2	106	0.7	38.4	44.5	ナシ	9.4	0.6	7.1	ナシ	6.0
R No. 3	99	0.6	38.4	42.5	ナシ	12.6	0.6	6.0	ナシ	4.0
R No. 6	105	0.6	36.0	44.4	ナシ	12.3	0.6	6.7	ナシ	5.6
R No. 7	104	0.6	42.5	41.0	ナシ	9.8	0.8	6.9	ナシ	4.6
R No. 9	106	0.7	37.4	45.2	0.01	10.1	1.0	6.3	0.01	3.6
R No. 10	114	0.5	33.7	50.2	0.3	8.6	0.8	6.1	0.3	2.4
R No. 11	117	0.6	37.2	46.9	ナシ	8.1	1.2	6.4	0.2	3.0
R No. 15	112	0.6	34.7	47.7	0.005	10.2	0.8	6.4	0.2	3.0
R No. 16	118	0.7	29.6	50.7	0.01	11.4	1.4	6.7	0.2	3.0
P No. 4	102	0.7	36.3	40.8	ナシ	14.1	0.4	8.3	0.1	3.0
P No. 10	115	0.8	30.9	32.1	0.03	15.9	1.6	19.5	0.01	3.0
P No. 12	102	0.8	59.7	14.8	ナシ	0.6	1.0	23.9	0.003	5.6
ボーリング No. 1	98	0.6	28.9	48.1	ナシ	12.9	1.0	9.1	ナシ	5.6
ボーリング No. 2	99	1.2	31.3	51.4	ナシ	9.3	0.6	7.4	0.01	6.8
平 均	—	0.75	36.9	43.1	—	—	—	—	—	—

している地下水が混入する必要がある。その地下水の量は 3.8 l である。1g の水は 100°C、1 気圧で 598cc の容積の水蒸気になるから 3.8 l の水は 2,280 l の水蒸気となる。岩漿からの発散ガスが火山ガスのみで水蒸気を含まないものとしても、この様に多量の地下水の混入によって火山ガス含有率はほぼ 0.004% となり、第 1 表第 2 表の平均値より遙かに小さい。したがって、この様な仮定は妥当でない事を示す。

(6) 式による SO_2 ガスの生成も考える事が出来る。

筆者の分析法では火山ガス中に含まれる H_2 は N_2 として計算される。第 1 表、第 2 表で N_2 の値が SO_2 の 3 倍と言う値を持つものは見出されていない**。

岩石中に含まれる 3 価の鉄が 2 価となる一方 SO_2 が生じる事も考えられる。

この FeO は緑泥石等の 1 成分となるものとも考えられるが、 SO_2 に比し多量の FeO が生じそのために莫大な緑泥石等が生成されねばならないわけで、硫黄に伴う SO_2 の成因としては受とり難い。

筆者は先に岩漿より放散された Cl_2 又は HCl の作用で遊離硫黄を生じるものと考えたが、同様に SO_2 を生じる

したがって SO_2 のすべてが地下水中の O_2 によって (5) 式の如く生じたものとして SO_2 が 1 容生じる毎に約 1.5 容の O_2 を必要とするし、同時に約 3 容の N_2 が噴気中に混入する事となる。

第 1 表は那須鉾山の計測値、第 2 表は跡佐登鉾山の計測値である。

第 1 表には相当量の N_2 を含有しているものがあるが、その様なものは常にかんりの O_2 を含み*、サンプリングに際し空気が混入したものと考えられる故それを差

* N_2 の量は O_2 のほんぞう 4 倍に当たっているものが多いのは、空気の混入を意味するのであろう。

** O_2 の量の 3.76 倍の N_2 を混入空気の成分として差引く事、前の計算と同様。

と考える事も出来る。

しかし、両式共に多量の塩化鉄が生じる事となるが、その様な事実は見出された事はなく、これ又妥当な仮説とも思われない。

それでは S や SO_2 の根源をどの様に考えたら良いであろうか。

筆者はここに次の如く S や SO_2 の生成機構を考えて見た。

(1) 噴気や熱水溶液によつて滲透を受けると岩石中に含まれる Fe は噴気や熱水溶液に伴われて上昇して来た H_2S と化合して FeS_2 を生じる事は広く知られている事柄である。

多くの熱水鉱床はその種類に関係なく、多量の FeS_2 を伴う事が多い。硫黄鉱床特に鉱染鉱床のすべては多少の硫化鉄が共存し、あるものはその量が硫黄に匹敵するものも少なくない。跡佐登、雌阿寒、恵山、焼山、九重山、岩木山、白鳥、那須等の各昇華硫黄鉱床においても硫化鉄に富むため灰黒色を呈する鉱石が見出されているし、附近の岩石中にも硫化鉄の散点するものは珍らしくない。

Ferdinand Bernauer¹⁴⁾ はイタリアの Insel 火山において海辺に噴出する H_2S を含む噴気に現に黄鉄鉱を生成しつつある事を報じている。

(2) この様にして地表近くに生じた FeS_2 は空気中の O_2 と適当な水分によつて酸化されて、 FeSO_4 と H_2SO_4 を生じる。

(3) FeSO_4 と H_2SO_4 を溶解した天水** は地下深く浸透する。

(4) これが火山下底に存在する熔岩等の熱源に遭遇すると忽ち気化して、熔岩から放散された火山ガスと混り合う。

(5) 火山ガス中の H_2S は地下水中に溶けていた H_2SO_4 と反応して SO_2 と S を生じる。この反応は A. Geuther や J. W. Dölcereiner, A. Uohel¹³⁾ 等によつて確められており、その反応式は次の如くである。

又次の如き反応の存在も推測される。

同様に H_2S は地下水に溶けていた FeSO_4 と作用して FeS_2 や S と共に SO_2 を生じる事が考えられる。

(6) S や SO_2 は噴気中に混入し、余分の H_2S と共に硫黄孔から噴出するものと考えられる。この際噴気が過熱状態であり、かつ上昇速度が速かであるため H_2S と SO_2 は反応を完結する事なく両者が共存のまま地表に達するのである。

(7) 噴気中の H_2S と SO_2 は地表に至り、岩石の表面に凝結した水滴の存在のもとで反応が促進して硫黄を生じ、噴気中に含まれて上昇して来た遊離硫黄と共に岩石表面に昇華する。

(8) この様に S や SO_2 を作るものが、地下水に溶けて地下に運ばれた H_2SO_4 や FeSO_4 であると***すると、噴気に混入する地下水の量が火山ガス中の SO_2 の量を支配する傾向を生じ、温度の低い硫黄孔の火山ガス中に SO_2 が多く含まれるという傾向を裏書きする事となる。

4. 結 論

(1) 昇華硫黄鉱床の硫黄の大部分は、噴気中に含まれる H_2S と SO_2 の反応によつて生成して昇華したものである。

(2) H_2S は岩漿からの直接の発散物と考えられるが、 SO_2 は H_2S から二次的に生成されたものである。

(3) SO_2 は種々の理由から地下水に溶解した O_2 の酸化によつて生じたものが大部分とは考えられない。

(4) SO_2 の多くは地表近くの FeS_2 の酸化によつて生じた H_2SO_4 と FeSO_4 が地下水に溶解して下降し、噴気中の H_2S と反応して生じたものと考えるのが最も妥当である。

(5) 噴気温度の低い噴気に SO_2 の含有が多いという傾向もこの仮説によつて理解される。

参 考 文 献

- 1) 渡辺万次郎：岩石礦物礦床学会誌 3 巻 3 号 (昭 5)
- 2) 渡辺万次郎：岩石礦物礦床学会誌 30 巻 2 号 (昭 18)
- 3) 早瀬喜太郎：早大鉱山学研究報告第 40 号
- 4) 早瀬喜太郎：鉱山地質学会誌 2 巻 6 号 (昭 27)
- 5) 早瀬喜太郎：早大鉱山学研究報告 2 巻 53 号 (昭 28)
- 6) 早瀬喜太郎：日本鉱業会誌 70 巻 787 号 (昭 29)
- 7) 早瀬喜太郎：早大鉱山学研究報告 3 巻 55 号 (昭 28)
- 8) 早瀬喜太郎：日本鉱業会誌 70 巻 791 号 (昭 29)
- 9) 松原 厚：地質学雑誌 48 巻 576 号 pp. 448~456 (昭 16)
- 10) 小藤文次郎：地質学雑誌 24 巻 291 号 (大正 6)
- 11) E. G. Zies: The Valley of Ten Thousand Smokes (1929)
- 12) 渡瀬正三郎：地質学雑誌 45 巻 537 号 (昭 13)
- 13) 富永齊、虎石成美：日本化学会誌 50 巻 11 号 pp. 699~705 (昭 4)
- 14) J. W. Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. X
- 15) Ferdinand Bernauer: Rezente Erzbildung auf der Insel Vulcano; Neues Jahrbuch für Mineralogie u. s. w. Beil.-Bd. 69 Abt. A 1934 S. 60~92

* 酸化が更に進むと $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を生じ、加水分解の結果 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を沈澱する事勿論である。しかし、硫酸酸性液となつている場合 (pH, 4~5 位でも) は加水分解は進行しないと考へて良いと思はれる。

** FeSO_4 の水への溶解度は 264g/l である。

*** この他 MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2SO_4 等も生じて同様な反応にあずかる事もあり得る。