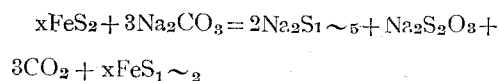


三朝温泉の化学的研究(第18報) 硫黄泉の成因に関する黄鉄鉱多硫化物説

岡山大学温泉研究所化学部

芦 沢 峻

1) 三朝温泉の約80の源泉の中で山田共同湯、中湯、中屋、花屋及び岩湯等の源泉が他の源泉と比較して特に多量の硫化水素を含有している。それについては既に報告した。^{*1)} 三朝温泉の様に花崗岩地帯から湧出する温泉には硫黄泉は稀である。三朝の多数の源泉が硫化水素を含有しないに拘らず、之等の源泉のみ比較的多量の硫化水素を含有する事はその成因を火山の硫化水素泉と同様に解釈するのに適しない。三朝温泉は単純泉ないしは弱食塩泉であり、いづれも放射能を持つ狭い区域に湧出する温泉であるのにその一部に硫黄泉が存在する事実、花崗岩を貫く半花崗岩中に肉眼で認められる程多量に初生的の黄鉄鉱を含む事実、温泉水の白濁する現象が硫化水素の酸化により遊離する硫黄による濁りよりも多硫化物から析出する硫黄に符合する事実(後述)、チオ硫酸を多量に含有しその硫化水素との比率が筆者の理論値に近似している事実、それらの事実を考える時、源を同じくする温泉水が湧出してくる途中に於て主として黄鉄鉱と接触し、温泉水中の炭酸ソーダと重炭酸ソーダの作用により多硫化物とチオ硫酸と炭酸ガスを生成したと考えると都合よく説明される。黄鉄鉱は硫黄の一部を失い磁硫鉄鉱様の硫化鉄になると考え、次の化学方程式によると推定する。



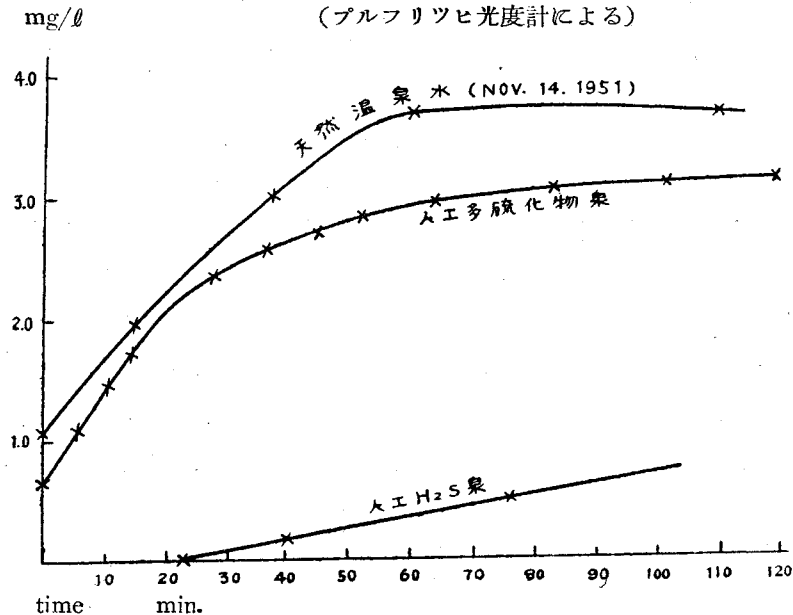
2) 山田共同湯は間歇的に硫黄のために白濁する。硫黄泉の白濁現象は現在硫化水素が空気の酸素によつて酸化され遊離した硫黄によると考えられている。或る場合には硫黄バクテリアの作用も存在するだらう。併し少くも山田共同湯に関しては多硫化物からの硫黄成生を考える方が説明に容易である。又紀州勝浦温泉にも同様に多硫化物による白濁と考えられる源泉が存在する。

かかる考に到達するもとなつた実験的事実を次にのべる。浴槽の深部から泉水を循環させて空気に接触しない様に採水しても大気中で冷却した際は5分足らずで白濁してしまう事がある。硫化水素水は空気に接していてもこの様に短時間に白濁する事は無い。この泉水は殆んど溶在酸素を含有しない。表面の泉水でも0.1mg/l以下である。

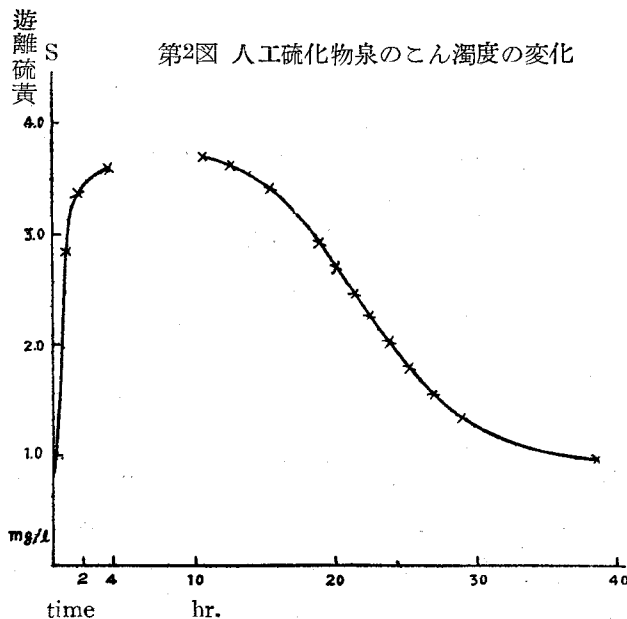
白濁した温泉水は放置すると次第に透明になつてくる。透明な温泉水が白濁してくる現象と人工多硫化物泉と人工硫化水素泉の白濁してくる現象について第一図に示した。人工多硫化物泉は硫化ナトリウム10mgと硫黄0.1gから作り、重炭酸ナトリウムと塩酸を用いて泉水に近くPH6.5~7.0に調節した。人工硫化水素泉は天然温泉よりも数十倍多量の硫化水素を含有する様にした。

図に示す様に人工硫化水素泉の白濁は緩慢で弱い。又外観も異なる。温泉水の白濁現象の

Liberated sulfur

第1図 天然並に人工硫黄泉の白濁経過
(プルフリツヒ光度計による)

第2図 人工硫化物泉のこん濁度の変化



がわかる。実際に浴槽水の白濁するのもこの程度の時間である。浴槽水は透明で多硫化物を含む時と、既に湧出した時は硫黄を遊離して白濁している時とが存在する。多硫化物は温度に鋭敏に左右され温度が低下すると硫黄を容易に析出する。又重曹アルカリ性では安定であるがPH8.0より酸性になると急激に硫黄を遊

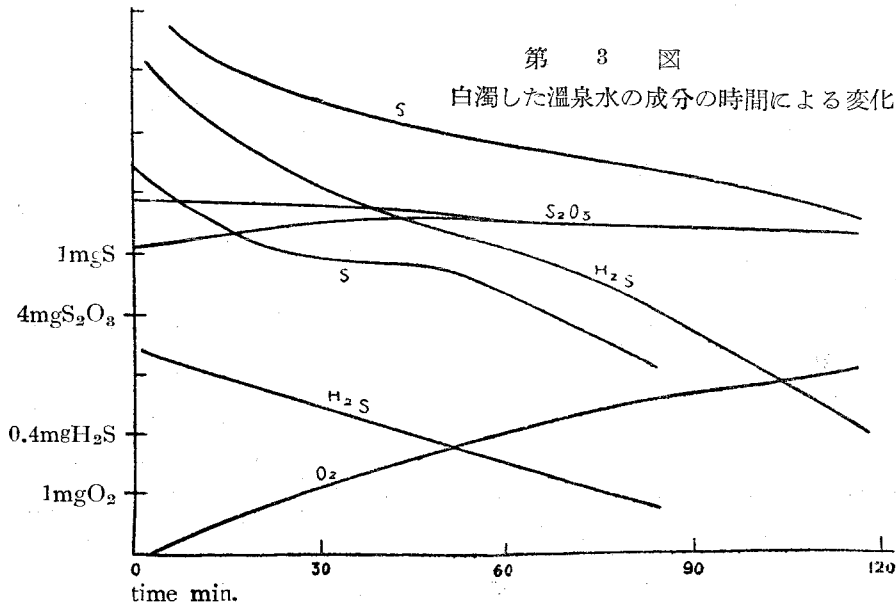
離して白濁する。そこで間歇的に白濁する事はPHや泉温の間歇的な変化で説明できるであろう。PH7.0では5秒後に、PH7.5では20秒後に白濁が認められる。その白濁は最初透明なのが第一図に示す様に時間を追って強くなってくる。白濁した温泉水を放置しておく事

曲線は多硫化物の時と極めてよく類似している。ここにいう遊離硫黄とは肉眼で認められ、プルフリツヒ・フォトメーターで測定される粒子の大きさの遊離硫黄であり、対照の標準硫黄はチオ硫酸ナトリウムから作った。白濁現象は1時間すれば殆ど平衡してしまう事

数時間乃至は一夜で透明になる。この事実は人工多硫化物泉でも認められる。これは硫黄が沈降するのでなく硫黄の粒子が親水コロイドとして分散してしまうため肉眼的に透明になると解釈できる。これについては第2図に示した。白濁した温泉水を実験室に放置した時の変化を第1表と第3図に示した。

第 1 表

時間 (分)	遊離硫黄 (mg/l)	硫化水素 (mg/l)	S_2O_3 (mg/l)	S_2O_3/H_2S	O_2 (mg/l)	pH
0	1.3	0.64	5.8	9	0.0	6.4
25	1.0	—	—	—	—	—
35	1.0	—	—	—	—	—
55	0.9	—	—	—	2.0	—
85	0.6	0.14	5.4	39	3.1	6.8
0	—	1.95	5.2	2.6	—	—
10	1.8	1.60	5.4	3.3	—	—
120	1.1	0.34	5.4	16.	—	—



第一表からわかる様に温泉水は白濁又は透明になるに關せず放置すれば硫化水素含有量が常に減少していく。しかるに一般に考えらる様に白濁は常に硫化水素含有量の減弱に伴うとは限らない。即ち或る場合は増加し、或

る場合は減少する。この事実は白濁現象を硫化水素からの硫黄によるとするよりも多硫化物からの硫黄とする方につごうがよい。チオ硫酸イオンは殆ど変化しない。分解の触媒となるべき銅等は之等の源泉には存在しない。²⁾従つて硫化水素とチオ硫酸の比率は非常に変化する。1)に於て述べた黄鉄鉱と炭酸ソーダの反応の化学方程式によつて生成され

るチオ硫酸と硫化水素の重量比は1.75である。実際の温泉では岩湯では S_2O_3 6.5mg/l, H_2S 5.3mgでその比は1.23である。山田共同湯では S_2O_3 3.6mg, H_2S 2.6mg, 比は1.4; S_2O_3 5.4mg, H_2S 2.3mg, 比は2.35等であつた。

現在温泉中のチオ硫酸イオンは硫化水素の酸化過程に於て生成した二次的のものであるが、筆者はこれを初生的と考える。又火山ガスの中の亜硫酸及び硫黄の一部

も或る時はチオ硫酸から生成するだろうと考えられる。地下に於ては初生的には全ての鉱液はアルカリ性とするのが普通であらう。温泉中のチオ硫酸と硫化水素の比率は黄鉄鉱多硫化物説に一致すると見てよい。三朝附近

の地表水の溶在酸素含量はどれも7~15mg/l O_2 であり、地表水が温泉水に1/100混入すれば溶在酸素は測定されるはずであるが、降雨により泉温の低下した温泉でも溶在酸素が見出されなかつたのでこの温泉は地下水圧にのみ左右されたと考えられる。硫化水素を含む温泉の溶在酸素はピロガロール比色法によつた。

温泉水が浴槽に於て空気に接触している時、どの程度空気に影響されるかをみるために煮沸水を冷却し、200cm² の表面積にして放置して、酸素の溶解する速さを測定してみた。この際は1時間で1l中4mg, 2時間で5.2mg, 3時間で5.2mg, 4時間で5.3mgになつた。従つてこの条件で1時間放置すれば硫黄10mgが析出する事になる。析出した硫黄はアルカリ性側よりも酸性側に於て白濁する。併し硫化水素の酸化はアルカリ性の方が容易なはずである。三朝温泉には微量ながらどの源泉にも硫化水素が存在するので、地下の高温高压に於て酸素と共存して溶解している事は余り無いであろうから、どの源泉にも溶在酸素が検出されないのは当然である。

黄鉄鉱と温泉水とから硫黄泉が生成するであろう事は次の実験からも推定される。研究所温泉水200ccに黄鉄鉱粉末0.1ないし1gを加え、10分間煮沸した時生成する硫化物イオンを硫化鉛比色法で測定した結果を第2表に示した。これによれば温泉水1l中硫化水素1mgに相当するものは地下の高温高压下に、酸素の存在しない条件では、容易に生成するだらう事が推定される。この生成量は空気中で煮沸する時は時間によつて非常に変化する。1lに20gの重曹を含む溶液300ccに黄鉄鉱2gを加え煮沸し、10分毎に50ccづつとり、硫

化物イオンを硫化鉛比色法で測定した結果を第3表に示した。これによると短時間の方がよい。苛性ソーダ溶液50ccと黄鉄鉱2gを90°Cに3時間加温した時の硫化物イオンとチオ硫酸の生成量を第4表に示した。

第 2 表

FeS ₂ g	200cc中の H ₂ S mg
0.1	0.10
0.5	0.03
0.5	0.10
0.5	0.12
1.0	0.12

第 3 表

時 間 (分)	50cc中 H ₂ S mg
5	0.25
10	0.20
15	0.15
30	0.05

第 4 表

NaOH	H ₂ S mg	S ₂ O ₃ mg	S ₂ O ₃ /H ₂ S
2N	1.3	22	17
1N	1.5	20	13
0.5N	2.3	15	6.5
0.1N	3.7	7	1.9

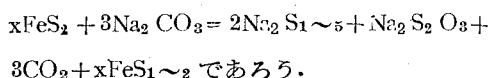
以上の実験からするも黄鉄鉱は硫黄泉の源になる可能性がある。

又温泉湧出脈の周囲のカオリン化した粘土中に屢々黄鉄鉱の結晶を認めるが、これは再び地表に近く浅熱水期鉱床の一部として生成しつつあるものと考えられる。初生的黄鉄鉱は半花崗岩中に多く、磁鉄鉱、イルメナイト、放射性鉱物等と共生する。同時に産する輝水鉛鉱は気成鉱床かペグマタイト期のものであらう。又浴室内空気の硫化水素含有量は温泉水の白濁には関係なく常に泉水面から約50cm離れた所でも1l中1±0.2γに過ぎなかつた。これは空気中のラドンが温泉水のラドンに比して極めて少ない事と同様である。

結論；三朝温泉の硫黄泉について次の結果が得られた。

(1) 硫黄泉の生成機轉を黄鉄鉱と温泉水と

の反応により説明することができた。その反応は



(2) 白濁現象を従来考えられている様な硫化水素の酸化によつて説明せず多硫化物から

PHと温度の變化により分解して遊離発生する硫黄により説明した。

(3) 硫黄泉中のチオ硫酸は従来考えられている様に、二次的な存在ではなく、逆に初生的のものであろう。

文 献

1) 芦澤峻：本誌 (3) 昭25.

2) 芦澤峻：本誌 (4) 昭26.

附記；山田湯の白濁時に泉水のPHが透明時より酸性側に動いたり又は泉温が特に低下するという事実は認められていないが、本論文は三朝における硫化水素泉の成因に關して興味のある知見を含んでいるので掲載することにした。(編集者)

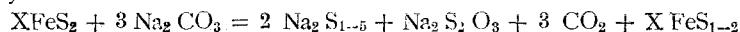
CHEMICAL STUDIES ON MISASA HOT SPRING (18) A PYRITE - POLYSULFIDE THEORY OF SULFUR SPRING

Takashi ASHIZAWA

(DIVISION OF CHEMISTRY, BALNEOLOGICAL LABORATORY,
OKAYAMA UNIVERSITY)

In Misasa there occur only few weak sulfur springs, their maximum hydrogen sulfide content being about 5mg per liter. The ground of Misasa consists of granite and there is no active volcano in the vicinity. So the author tried to explain the mechanism of the occurrence of sulfur spring in Misasa by a reaction of the primarily alkaline thermal water upon pyrite.

Namely:



Thiosulfate in sulfur spring waters should not be taken for a secondary product from hydrogen sulfide as accepted generally, but is most probably a primary product to the latter.

The phenomenon of white turbidity in sulfur spring is caused mainly by the sulfur liberated from the polysulfide decomposed by the change in pH and temperature of thermal waters and not by the sulfur liberated from the oxidation of hydrogen sulfide. Some experimental data were shown to support the theory.