

400°C, 1000 気圧の熱水中における $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}$ 間のイオウ同位体交換反応の実験的研究*

鎌田 恵美・酒井 均・木島 宣明

(岡山大学温泉研究所 熱水地球化学部門)

(1979年12月20日受付)

序 論

イオウは地球を構成する主要な元素の一つである。イオウは、質量数32, 33, 34, 36の安定同位体を持ち、化合物の同位体組成は、原料となった物質の同位体組成や、それが作られる過程の温度・濃度・pH等の物理・化学的条件を反映している。

イオウは、鉱床の形成において重金属を硫化物として濃縮する事で重要な元素である。黒鉱などの熱水鉱床においては、硫化物の他に、硬石膏(anhydrite)、重晶石(barite)等の硫酸塩鉱物を含んでいる。又、温泉水の多くは、 SO_4^{2-} 、 H_2S 、 HS^- 等を溶液の主成分として含んでいるが、その中には鉱液としての性質を備えているものもある。

SAKAI (1968) は、溶液中のイオウの化合物と硫化鉱物間の同位体効果を理論的に導き、それらの同位体比が、温度・pHに影響されることを示した。KAJIWARA (1971) と OHMOTO (1972) はそれを発展させ、pH, f_{O_2} による同位体組成の変化を定量的に見積った。そして、更に黒鉱鉱液のイオウが、海水中の硫酸に起源を持つ可能性を指摘した。又、共生鉱物間の同位体組成より、KAJIWARA (1971) は黒鉱鉱液の温度を250°C前後と推定した。

それとは別に、海底で熱水変質を受けた basalt 中に硫化鉱物が二次的に形成されることが、野外でも(SPOONER and FYFE, 1973), 又実験的にも(HAJASH, 1975, MOTTI and HOLLAND, 1978) 確かめられている。その成因は、岩石中の Fe^{2+} が海水中の SO_4^{2-} を還元するためとされている。

従って、熱水系におけるイオウの同位体の挙動に関する研究は、イオウ自身の挙動と共に熱水系や鉱床を解明する上で、重要な手がかりを与える。

実験的には、これまで ROBINSON (1973), ROBINSON (1978), IGUMNOV (1976), IGUMNOV et al. (1977), SAKAI and DICKSON (1978) 等により、硫化物—硫酸

塩間の同位体平衡分配係数や交換速度が研究されている。しかし、ROBINSON や IGUMNOV らの実験は、溶液中に自然イオウが存在するほどの強酸性であったり、イオウの濃度が不確かであったり、pH が測定されていなかったりして、問題が多い。

本実験においては、SAKAI and DICKSON (1978) と同じ手法を用い、400°C, 1000 気圧下における硫化物—硫酸塩間の同位体平衡分配係数、及び交換速度を測定した。そして、溶液の濃度・pH と反応速度との関係を解明する事を試みた。

実 験 法

(1) 装 置

実験には、Fig. 1 に示した DICKSON type と呼ばれる熱水反応装置を用いた (DICKSON, 1977; SAKAI and DICKSON, 1978)。この装置は、ステンレススチール製の耐圧容器とその中に入れられた金製の反応容器 (容量約 120ml) から成り立っている。反応容器内の溶液は、金の毛細管 (外径 2.2mm, 内径 0.5mm)、チタンバルブを通じて外部に取り出すことができるので、反応の連続的变化を調べるのに有効である。

又、耐圧容器も圧力パイプを通じて圧力ポンプとつながっており、常に静水圧がかかっている。

試料のサンプリングは、ポンプで圧力容器と反応容器の間に水を加え、一方では反応容器とつながったバルブを開くと、金の反応容器は潰れながら外側に加えられた水と同量の試料溶液を外に出す。しかも、サンプリング中、温度と圧力は一定に保たれたままである。

圧力容器は電気炉の中に入っており、前部、中央、後部の3点に挿入したアルメルクロメル熱電対により温度を測定した。温度の制御は中央の熱電対によって行い、 $\pm 1^\circ\text{C}$ の精度で温度を400°Cに保った。又、三点の温度差は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に保った。

* 鎌田恵美が昭和54年3月岡山大学理学研究科に提出した修士論文に依る。

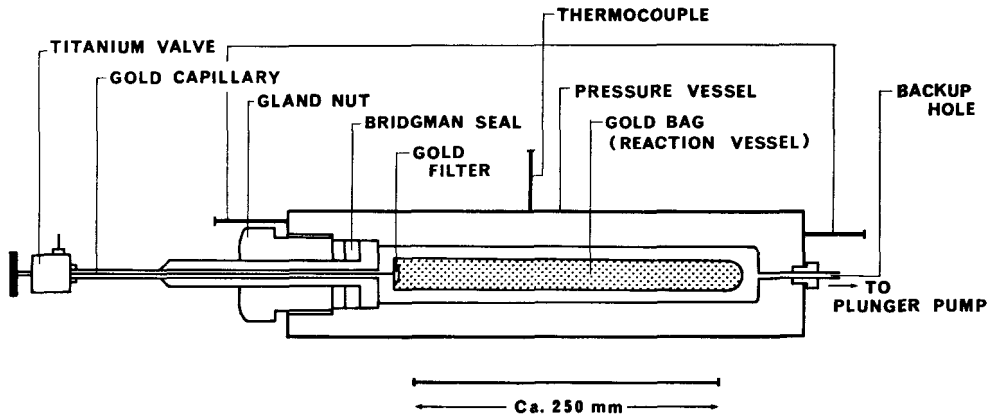


Fig. 1 Dickson gold-bag equipment.

The gold bag (reaction vessel) is made of 0.2 mm thick gold-plate.

The internal gold filter serves to keep solid from flowing out.

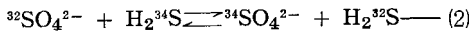
The backup hole at bottom is connected to a valve by 3mm OD pressure tubing and then to an Aminco plunger pump.

(2) 反応溶液およびその化学分析

出発溶液として0.005Mチオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 水溶液を用いた。チオ硫酸イオンは高温で速やかに加水分解し、硫酸イオンと硫化水素を1対1で作る。



チオ硫酸の分解の機構及びその時の同位体効果は、DINEGAR et al. (1951), DAVIS (1958), AGARWALA et al. (1965) に詳しく論じられている。分解した SO_4^{2-} と H_2S の間に次のような同位体交換反応がおこる。



溶液のサンプリングは次の順序で行う。

- (1) 毛細管とバルブ内を洗浄するため、先づ約0.1ml (3滴) を捨てる。
- (2) 予め過剰の0.5N CuCl_2 溶液を入れたガラス製注射器をテフロン管でバルブの口に結合し、その中に直接に試料溶液を注入させ、イオウの分析用とする。採取した試液の量は注射器の前後の重量差より求める。
- (3) pH 測定用として0.5mlを同様にしてプラスチック製注射器に取る。

ガラス製注射器内で硫化物は硫化銅の黒い沈澱を作るので、millipore filter で硫酸イオンと分離する。硫化物は HNO_3 - Br_2 (20:1容積比) で硫酸塩に酸化し、蒸発乾固した後、0.01N HCl 約5mlに溶解する。二種類の硫酸溶液は各々陽イオン交換樹脂を通して Cu^{2+} を除いたのち、過剰の0.2M BaCl_2 を加え、 BaSO_4 とし

て重量法で定量する。

pH は、常温で pH メーターで測定した。

(3) 同位体分析

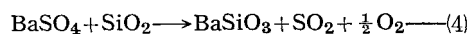
同位体の存在比は普通、標準物質に対する相対的存在度として、以下に定義される δ 値で表現される。

$$\delta^{34}\text{S} = 1000 \left(\frac{R_x}{R_{ST}} - 1 \right) \% \quad (3)$$

R は、未知試料 (X), 標準試料 (ST) の同位体比である。イオウの標準試料は、Canyon Diablo イン鉄中のトロイライト (FeS) である。

同位体比の測定は SO_2 により行われる。 SO_2 ガスの製法には従来硫化銀を酸素又は酸素-窒素混合ガス気流中で燃焼するか、或は酸化銅 (I), 或は酸化バナジウム (V) 等の金属酸化物と共に加熱して酸化する方法が取られた (酒井, 松葉谷, 1976)。これらの方法は硫化銀を作るまでの化学処理が複雑で、且つ、微量 (BaSO_4 として10mg以下) の試料には不向きである。そこで本研究では HOLT and ENGELKEMER (1971) が開発した BaSO_4 の直接熱分解法を改良して用いた。

方法の詳細は鎌田 (1979) に述べたが概略次の如くである。Fig. 2 に示したように BaSO_4 約5mgを10倍の石英ガラス粉末と混合したものを外径6mmの石英ガラス管に入れ、更に少量の銅片を入れたのち、石英ガラス管を排気熔封する。試料の入った底部をトーチで石英ガラスが溶融して潰れるまで強熱する。 BaSO_4 は次の如く分解する：



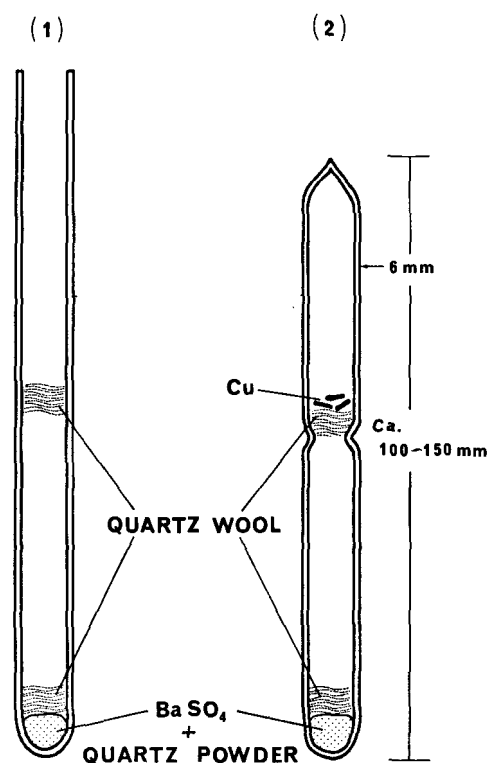
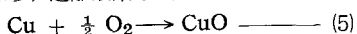


Fig. 2 Quartz tube assemblage for thermal decomposition of barium sulfate.

次いで、石英ガラス管全体を 700°C の電気炉内に約 30 分間保ち、遊離酸素を酸化銅として除く。



これは次の化学平衡を左辺に偏らせ、 SO_3 の発生を防ぐためである。



試料として BaSO_4 に石英ガラス粉末を混合したものをを用いた理由は、以下に述べるように、 SO_2 の酸素同位体比を制御するためである。

BaSO_4 が熱分解する時、軟かくなった石英との間に酸素の交換反応があり、 SO_2 ガスは元々の BaSO_4 として持っていた酸素とは違った酸素同位体比を持つようになる。又、 BaSO_4 も硫酸塩から得られたもの、硫化物からのもの、あるいは試薬の BaSO_4 等、起源により $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比がかなり違うと考えられる。ところが、質量分析計により直接測定される見掛けの同位体比 R は、 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ではなく

$$R = \frac{P_{66}}{P_{64}} = \frac{(^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2) + (^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}) + (^{32}\text{S}^{17}\text{O}_2) + (^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O})}{(^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2)} \quad (7)$$

である。ただし、 P_{66} と P_{64} は各々質量数 66 と 64 のイ

オンビームの強度を表わす。 $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ と $^{32}\text{S}^{17}\text{O}_2$ は存在度が非常に小さく無視できるが、 $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ は $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ の約 10% 近い存在度を持ち、無視できない。即ち、もし SO_2 の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比が 10% 変動すると R は約 1% の変動を示すことになる。従って、すべての SO_2 ガスの $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比を 1% 以内の精度で等しくしておくことが必要である。この点に関し、HOLT and ENGELKEMEIR (1971) も BAILY and SMITH (1972) も余り考慮していない。本研究ではこの点を検討するため次の二法を比較した。(1) BaSO_4 と石英ガラス粉を種々の割合で混合し、石英ガラス粉末と SO_2 間の酸素同位体交換により SO_2 の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比を一定に保つ；(2) BaSO_4 のみを分解し、発生した SO_2 を 800°C の Cu_2O と交換させる。後者は既に上田晃が当温泉研究所において用いている方法である。

このため $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比は等しいが、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比が著しく異なる SO_2 3 種を合成し(鎌田, 1979) 上記検討を行った。結果は Fig. 3 に示した。Fig. 3 a は縦軸に SO_2 の見掛けの同位体比 δR を、横軸に SO_2 を Cu_2O 炉を通した回数を示したもので、1 回 Cu_2O 炉を通過させることによって 3 つの SO_2 の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比が等しくなることを示している。Fig. 3 b は BaSO_4 と石英ガラスの重量混合比を横軸にとったもので、5 倍以上の石英ガラスを用いることにより SO_2 の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比を等しくすることが可能であることを示している。本研究では $\text{SiO}_2/\text{BaSO}_4$ 比として 10 を用いた。 Cu_2O 炉法に比して、 SiO_2 法は操作がより簡単である。 BaSO_4 を 2~5 mg 使用した際の SO_2 の収率は、実験を注意深く行えば 95% 以上であるが、通常 90% 以上の収率を得る。90% 以上では収率と同位体比の間に明瞭な関係は認められない。本法による同位体比の測定誤差は $\pm 0.1\%$ 以下と考えてよい。

結果及び考察

実験は約 0.005 $\text{MNa}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を用いて 3 回行った。その結果は、表 1, 2, 3, 及び Fig. 4 に示した。但し $\alpha = (\text{硫酸イオンの } ^{34}\text{S}/^{32}\text{S}) / (\text{硫化水素の } ^{34}\text{S}/^{32}\text{S})$ 。RUN 1 はチオ硫酸ナトリウム水溶液をそのまま使用した。RUN 2 と 3 では、チオ硫酸ナトリウム水溶液に、 ^{34}S を + 3370% に濃縮した 0.0328 N の H_2SO_4 を各々 0.8% と 0.3% 加えた。こうする事により、上下の方向から平衡値を得ることができる。RUN 2 は、サンプリングバルブが漏れだしたため、38 時間で中断した。

1 400°C, 1000 気圧における溶液の組成

イオウの定量は、先述のように重量法に依ったが、微量であるため誤差が数%に及ぶ。更に硫化物は常に硫酸

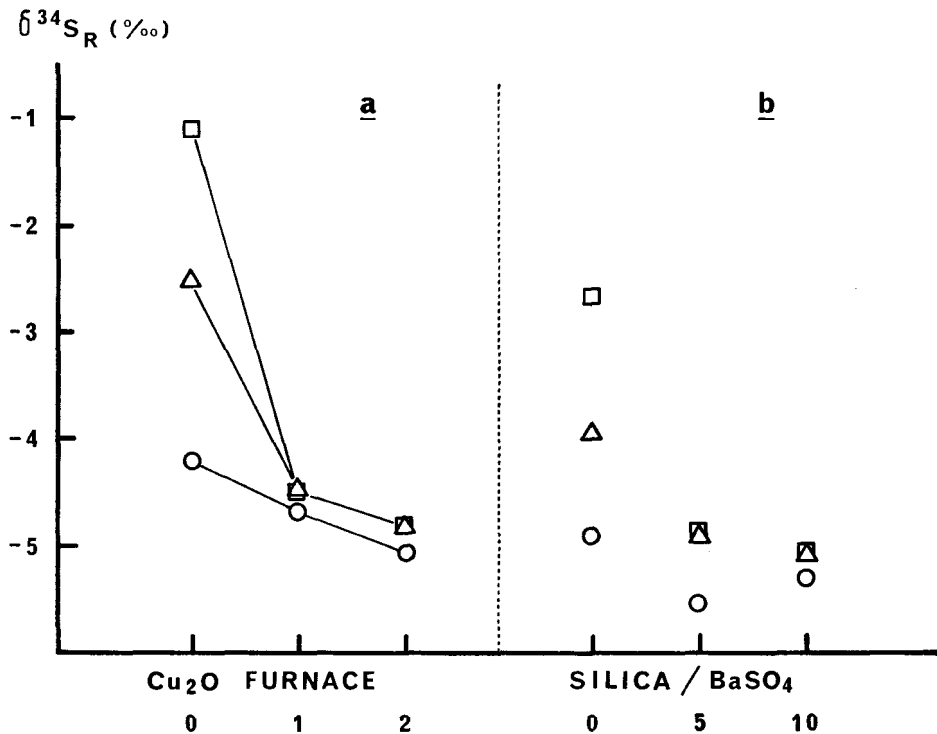
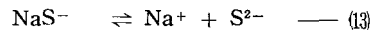
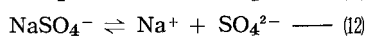
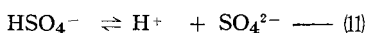
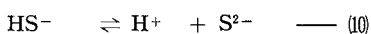
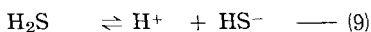
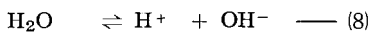


Fig. 3 Effect of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of SO_2 on measured $\delta^{34}\text{S}$.

- a: Three kinds of SO_2 (\square , \triangle , \circ) from three BaSO_4 having the same $\delta^{34}\text{S}$ but of different $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios were passed through Cu_2O furnace at 800°C . The number of cycles of passage through the furnace is shown on the horizontal scale.
- b: The same three BaSO_4 were decomposed with different silica glass powder to BaSO_4 ratios. The ratio is indicated on the horizontal scale.

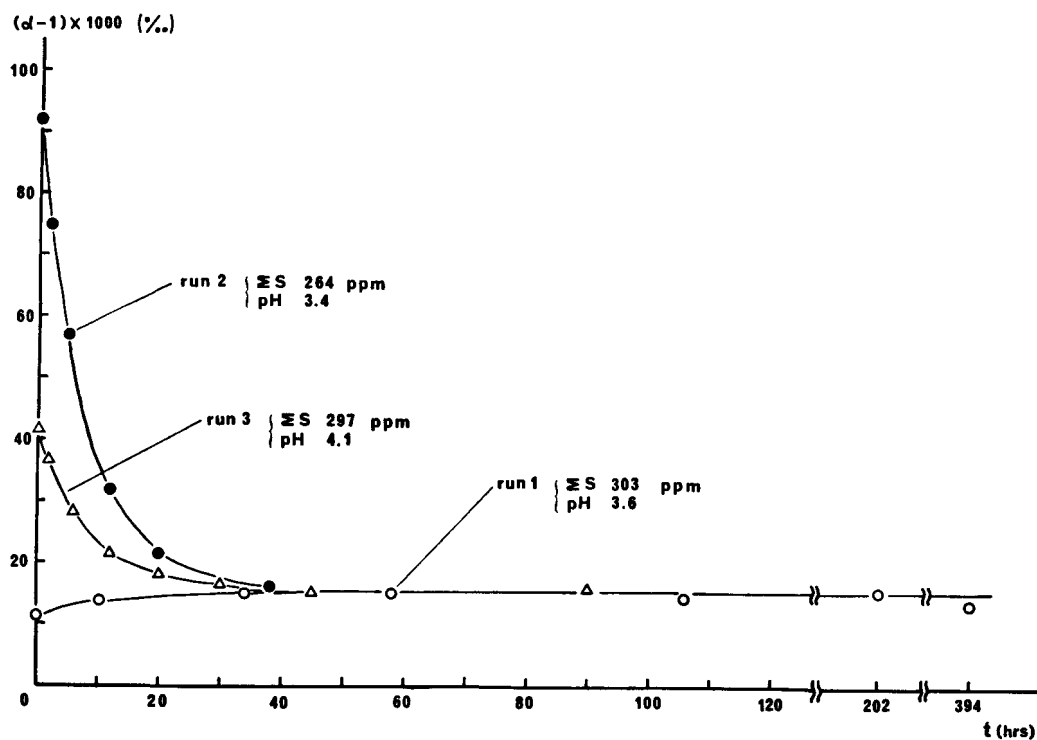
塩より低い値となる。しかし、チオ硫酸イオンの分解では、 H_2S と SO_4^{2-} は等量生成されるはずである。又、全イオウの同位体比も、実験値を用いた重みつき平均より、 H_2S と SO_4^{2-} が等量あるとして算術平均で出す方がばらつきが少ない (Tables 1~3 参照)。従って、以後の計算には H_2S は SO_4^{2-} と等量存在すると仮定し理論値を用いた。

溶液中では、以下の反応が平衡状態にあると考えられる。各々の化学種の 400°C における存在量を計算により求めた。



各反応の 400°C での解離定数は、KHARAKA and BARNES (1973) のデータより外挿した値を用いた。更に、 NaS^- の解離定数は NaSO_4^- と等しいと仮定した。計算はヒューレットパッカード社製計算機・HP 1000 により行った。結果は表 4 と 5 に示した。

400°C における pH は 25°C の pH と略等しく、又、 NaS^- の影響は非常に小さい。これは本実験の pH 領域では硫化物の大部分が H_2S として存在するためであって、pH がより高い天然溶液では NaS^- の重要性も高まるであろう。硫酸イオンの大部分は NaSO_4^- として存在する。従って、本実験で求められる平衡定数は NaSO_4^- と H_2S の間のそれである。この点は SAKAI and DICKSON (1978) と同じであるが、全硫黄濃度は彼等の実験より一桁低く、より天然の鉱液に近い条件である。

Fig. 4 Time variation of fractionation between SO_4^{2-} and H_2S in runs 1, 2 and 3.

Total sulfur concentrations and pH are indicated. For numerical data, see Tables 1 to 3.

Table 1 Numerical data of RUN 1.

No	time (hrs)	pH	Sulfur (ppm)			$\delta^{34}\text{S}$ (‰)			1000 ($\alpha-1$) (‰)
			H_2S	SO_4^{2-}	total	H_2S	SO_4^{2-}	net sulfur	
3	0	2.9	155	152	307	-4.0	+6.3	+1.2 (+1.1)*	10.3
4	10	3.9	130	157	287	-5.7	+8.0	+1.2 (+1.8)	13.8
5	34	3.9	—	154	—	-7.0	+8.1	+0.5 (-0.3)	15.2
6	58	3.7	112	142	254	-6.9	+8.4	+0.8 (+1.6)	15.4
7	106	3.5	104	153	257	-6.2	+8.4	+1.0 (+2.4)	14.6
8	202	—	77	148	225	-7.1	+8.5	+0.7 (+3.2)	15.8
9	394	—	99	134	233	-6.2	+7.5	+0.6 (+1.7)	13.8
mean			123 ± 9			+ 0.9 ± 0.1 (+ 1.6 ± 0.4)**			$\alpha_e = 1.0152$

* Weighted average of H_2S and SO_4^{2-} .

** Average of the weighted averages.

Table 2 Numerical data of RUN 2.

No	time (hrs)	pH	Sulfur (ppm)			$\delta^{34}\text{S}$ (‰)			1000 ($\alpha-1$) (‰)
			H ₂ S	SO ₄ ²⁻	total	H ₂ S	SO ₄ ²⁻	net sulfur	
5	0	3.5	—	144	—	+ 2.2	+94.6	+48.4	92.2
6	2	3.4	131	—	—	+10.6	+86.4	+48.5	75.0
7	5	3.4	123	151	274	+21.0	+79.2	+50.1 (+53.1)*	57.1
8	12	3.5	133	157	290	+33.3	+66.6	+50.0 (+51.3)	32.2
9	20	3.3	124	144	268	+38.6	+61.2	+49.9 (+50.7)	21.8
10	38	3.2	129	153	282	+42.1	+59.0	+50.6 (+51.3)	16.2
mean		3.4	128	150	278			+49.6 ± 0.4 (+51.6 ± 0.5)**	

* Weighted average of H₂S and SO₄²⁻.

** Average of the weighted averages.

Table 3 Numerical data of RUN 3.

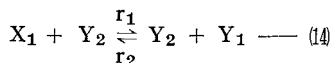
No	time (hrs)	pH	Sulfur (ppm)			$\delta^{34}\text{S}$ (‰)			1000 ($\alpha-1$) (‰)
			H ₂ S	SO ₄ ²⁻	total	H ₂ S	SO ₄ ²⁻	net sulfur	
3	0	4.3	128	166	294	- 2.8	+38.1	+17.7	41.0
4	2	4.2	141	161	302	- 0.3	+35.6	+17.7 (+18.9)*	35.9
5	6	4.2	124	142	266	+ 3.7	+31.8	+17.8 (+18.7)	28.0
6	12	4.0	121	150	271	+ 6.6	+28.8	+17.7 (+18.2)	22.0
7	20	4.0	121	150	271	+ 9.0	+27.6	+18.3 (+19.3)	18.4
8	30	4.0	136	154	290	+ 9.6	+26.3	+18.0 (+18.5)	16.5
9	45	4.0	136	157	293	+10.1	+25.9	+18.0 (+18.6)	15.6
10	90	4.0	138	153	291	+10.4	+25.9	+18.1 (+18.5)	15.4
mean		4.0	136	156	291			+17.9 ± 0.08 (+18.7 ± 0.13)**	$\alpha_c = 1.0155$

* Weighted average of H₂S and SO₄²⁻.

** Average of the weighted averages.

2 交換速度

上に述べたように厳密に云えば硫酸イオン、硫化物イオンはそれぞれいくつかの溶存状態をとっているが、しかしそれぞれのグループ内での交換（例えば、 $\text{Na}^{32}\text{SO}_4^- + \text{H}^{34}\text{SO}_4^- \rightleftharpoons \text{Na}^{34}\text{SO}_4^- + \text{H}^{32}\text{SO}_4^-$ ）は十分速いと考えられる。従ってそれぞれのグループを代表する平均的な硫酸イオン、X、と硫化物イオン、Y、を考えることができる。32S と 34S を夫々1と2で表わせばXとYの間のSの同位体交換反応を次の如く表わすことができる：



r_1 と r_2 は上の交換反応における正方向と逆方向の反応速度である。XとYの交換反応の機構がどうであれ X_2 の濃度の時間変化は次の式で表わされる (MYERS and PRESTWOOD, 1951)：

$$dx_2/dt = r_1x_1y_2 - r_2x_2y_1 \quad (15)$$

但し小文字の x_1 等は X_1 等のモル分率である ($x_1 = \text{X}_1 / (\text{X}_1 + \text{X}_2)$, $y_1 = \text{Y}_1 / (\text{Y}_1 + \text{Y}_2)$ など)。MYERS and PRESTWOOD (1951) では $r_1 = r_2$ 、即ち同位体分別はないとしているがここではより厳密な式を用いる。

r_1 , r_2 は交換に関与する物質の濃度、pH などの関数で反応機構によって定められる。充分長い時間を置いて平衡に達した時 $dx_2/dt = 0$ であるから：

Table 4 Solution chemistry at 400°C.

	Run 1		Run 2		Run 3	
T (°C)	25	400	25	400	25	400
pH	3.6	3.6	3.4	3.4	4.1	4.1
SO ₄ ²⁻ (m mol/l)	4.39	3.4E-6	4.29	3.4E-6	4.53	3.4E-6
HSO ₄ ⁻	0.06	0.004	0.10	0.007	0.02	0.001
NaSO ₄ ⁻	0.29	4.74	0.29	4.67	0.31	4.86
ΣSO ₄ ²⁻	4.75	4.75	4.68	4.68	4.86	4.86
H ₂ S	4.74	4.74	4.61	4.62	4.86	4.86
HS ⁻	0.002	2E-5	0.001	1E-5	0.008	7E-5
NaS ⁻	1E-17	7E-10	4E-18	2E-10	1E-16	9E-9
S ²⁻	2E-16	5E-16	6E-17	2E-16	2E-15	6E-15
ΣS ²⁻	4.74	4.74	4.62	4.62	4.87	4.86
Na ⁺	9.48	4.74	9.40	4.73	9.74	4.88

$r_2/r_1 = (x_2/x_1)^e / (y_2/y_1)^e$ ($t \rightarrow \infty$ のとき)を得るが、この右辺は硫酸イオンと硫化物イオンの間の³⁴Sの平衡分配定数 α_e に他ならない。 $X_1 + X_2 = X$, $Y_1 + Y_2 = Y$, $\alpha = (x_2/x_1) / (y_2/y_1)$ とすると(15)式から次式を得る:

$$\frac{d\alpha}{(X+\alpha Y)(\alpha-\alpha_e)} = -\frac{r_1}{XY} \cdot \frac{Y_1}{x_1} dt \quad (16)$$

実験に用いたイオウの³⁴S/³²S比は1より充分小さく、且つ変動幅も小さいので $y_1/x_1 = 1$ と近似して差し支えない。 $t = 0$ における α を α_0 とすると(16)式から

$$\ln \frac{\alpha_e - \alpha}{\alpha_e - \alpha_0} - \ln \frac{X + \alpha Y}{X + \alpha_0 Y} = -r_1 \frac{X + \alpha_e Y}{XY} t \quad (16')$$

を得る。これは MYERS and PRESTWOOD (1951) より厳密な解であるが実際には α も α_0 も1に非常に近い数であるから左辺の第2項は省略できるし、又 $X + \alpha_e Y \approx X + Y$ の近似も成り立つので以下の議論には MYERS and PRESTWOOD (1951) と同じ下式を用いる:

$$\ln \frac{\alpha_e - \alpha}{\alpha_e - \alpha_0} = -r_1 \frac{X + Y}{XY} t \quad (17)$$

(17)式で $(\alpha_e - \alpha) / (\alpha_e - \alpha_0) = 1 - F$ とすると

でFは $t = 0 \rightarrow \infty$ の間に0から1まで変化する量で交換率と呼ばれる。F = 0.5, 即ち交換が平衡値までの半分まで進むに要する時間を半減期と称し、 $t_{1/2}$ で表わす。Fig. 5は(17)式の関係を用いて本実験における $t_{1/2}$ を求めたもので Run 1, 2, 3 で夫々 5.8, 5.5, 6.1 時間が得られた。

硫酸イオンと硫化物イオンの間のSの交換反応が夫々のイオンについて一次反応であれば r_1 はXとYの積に比例する。IGUMNOV (1976)は反応速度は水素イオンの

活動度 (a_{H^+}) に比例するとしている。しかし本研究や SAKAI and DICKSON (1978)でも水素イオン濃度の影響はそんなに大きいとは考えられない。そこで r_1 は次の関係式で表わされると考える。

$$r_1 = k_1 XY (a_{H^+})^\beta \quad (\beta < 1) \quad (18)$$

ここで k_1 は反応速度定数である。この関係より交換率と時間の間に次の関係が得られる。

$$\ln(1-F) = -k_1 (X+Y) \cdot (a_{H^+})^\beta \cdot t \quad (19)$$

1 - F = 0.5, $t = t_{1/2}$ を代入し、且つ $X + Y = \Sigma S$ とすると

$$-\log t_{1/2} - \log \Sigma S = -\beta \cdot \text{pH} + \log k_1 + 0.16 \quad (20)$$

を得る。SAKAI and DICKSON (1978)と本実験の結果を用いて(20)式の間を Fig. 6 にプロットした。

グラフ上の $\text{pH} = 0$, つまり直線の切片は、

$$\log k_1 + 0.16 = -\log t_{1/2} - \log \Sigma S \quad (21)$$

となり、 $t_{1/2}$ に対する濃度の影響を補正した速度定数 k_1 の値を表わす。又、直線の傾きは β を表わす。400°Cにおける β は0.075, 300°Cでは0.29である。 β が何を意味するのか今のところ良く判らない。(19)式がpHの広い領域で成立するという保証もない。従って以下の議論もごく定性的な性質のものである。

速度定数 k_1 は、アレニウス式により、次のように温度のみの関数として表わすことができる。

$$k_1 = A \cdot \exp(-E/RT) \quad (22)$$

$$\text{又は、} \log k_1 = \log A - \frac{E}{2.303R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (23)$$

ただし、Rは気体定数、AとEは反応に固有な定数で、度数因子と活性化エネルギーである。

IGUMNOV (1976)は、彼の実験における ($\log t_{1/2} - \text{pH}$) をアレニウスプロットし、直線の傾きから活性化

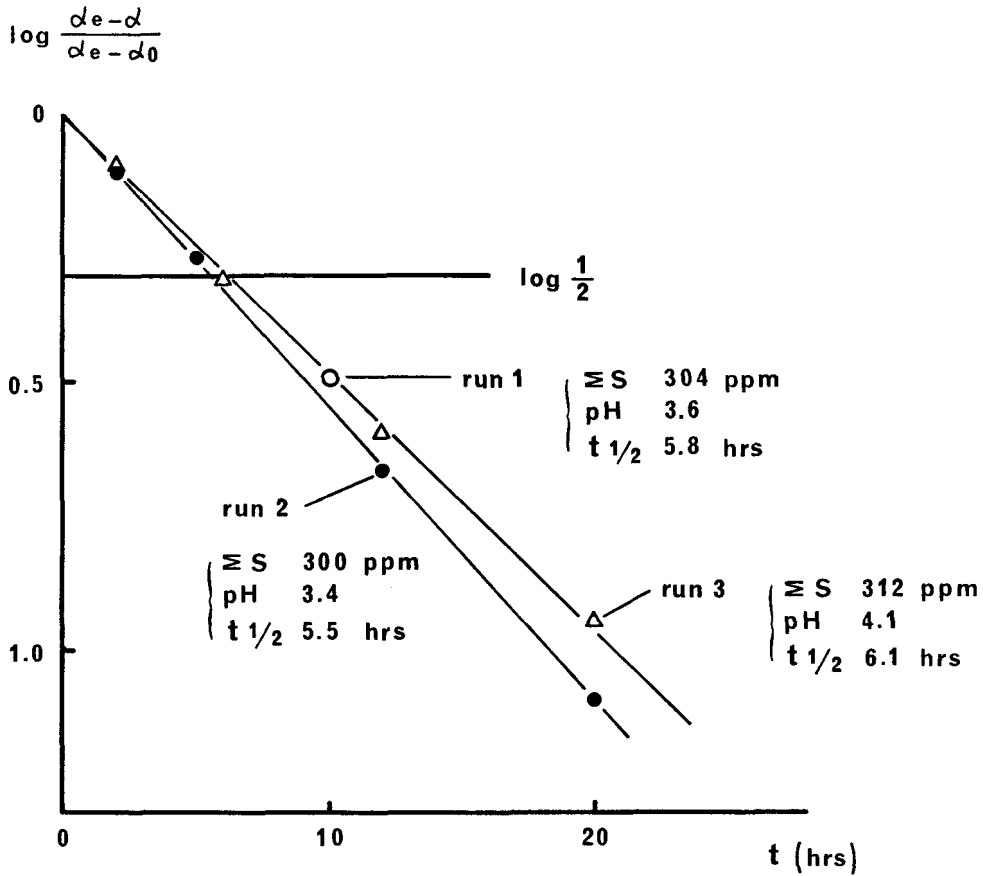


Fig. 5 Graphical determination of the half-time of $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}$ exchange reaction.

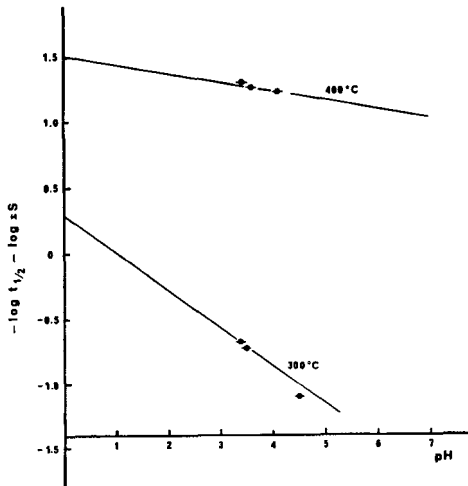


Fig. 6 The plot of pH versus $-\log t_{1/2} - \log \Sigma S$ in the exchange study at 400°C (this work) and at 300°C (Sakai and Dickson, 1978). See equation(20) in the text.

エネルギーとして 55kcal/mol を得た。しかし、この方法では濃度の速度への影響が考慮されていない。(20)式および図6より得られた 300°C および 400°C の $\log K$ を用いると活性化エネルギーとして 22kcal/mol が得られる。この値を用い(20)式を(20)式に代入し、整理すると、

$$\log t_{1/2} \text{ (hrs)} = \frac{4810}{T} + \beta \cdot \text{pH} - \log \Sigma S + C \quad (24)$$

ただし、 C は定数で Fig. 6 の縦軸の切片 (400°C で 1.5 、 300°C で 0.3) を用いると、 300°C では -8.7 、 400°C では -12.6 である。温度を 300°C 、 400°C に固定した時の(24)式の関係が Fig. 7 である。又、 $\beta \cdot \text{pH} - \log \Sigma S = D$ とし、 D 、 T 、 $t_{1/2}$ の関係を示したものが図8である。図8は、あらゆる温度、濃度、 pH における $t_{1/2}$ が推定できるはずであるが、現在のところ β が温度や溶液の化学組成によってどう変化するかわからないので、天然の様々な溶液にそのまま適用することはできない。

$t_{1/2}$ を、温度、 pH 、濃度、そして β のわかっている溶液について推定する例として、様々な岩石と海水との相互作用によってできる溶液について考えてみよう。

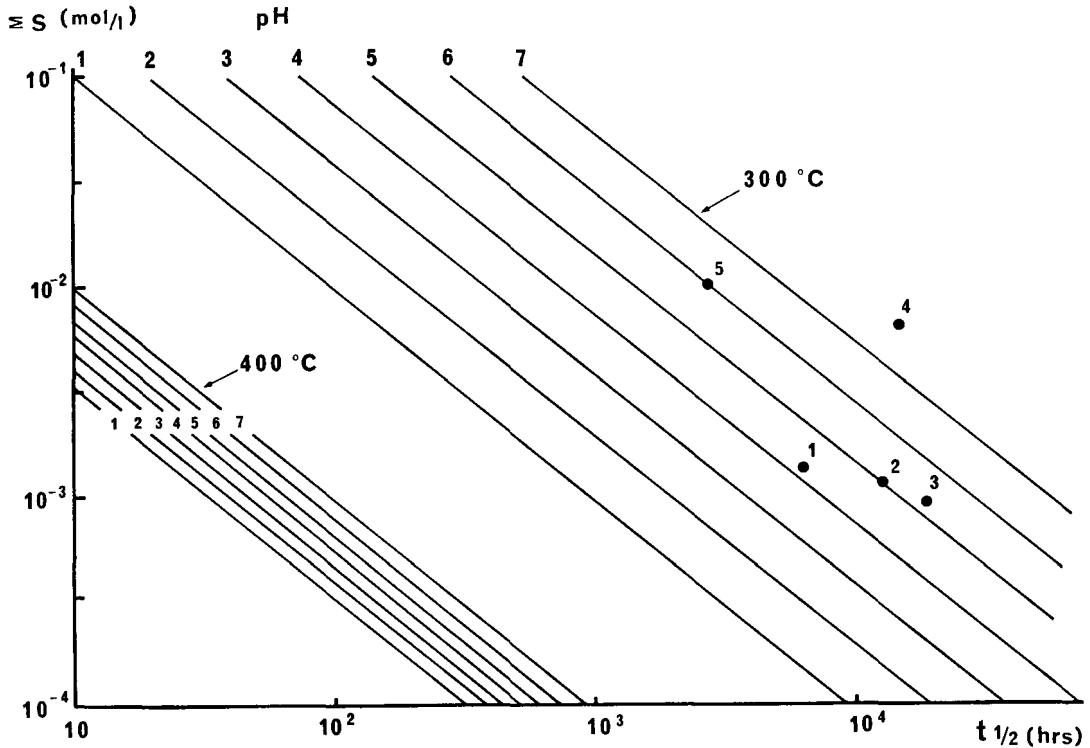


Fig. 7 Graph showing the relationship between the half-time of SO_4^{2-} - H_2S exchange, pH and total sulfur concentration at 300°C based on the data by Sakai and Dickson (1978) and equation (24) and at 400°C by this work and the same equation.

Numbered circles are solutions obtained by seawater-rock interactions at 300°C, 1000 bars and with solution to rock ratios of ca. 3(w/w). Rocks are, 1: rhyolite (Shiraki, 1979), 2: andesite (Endo, M., personal communication), 3: basalts (Mottl and Holand, 1978), 4: peridotite (Tsutsumi, 1979), 5: Kuroko solutions.

300°C, 1000気圧での rhyolite - seawater interaction では、溶液は $\text{pH}=4.2$, ΣS は $10^{-2.90}\text{mmol/l}$ となる (SHIRAKI, 1979). この場合、その同位体交換反応の $t_{1/2}$ は図7より260日である。又、andesite と seawater の同条件下の反応では、 $\text{pH}=5.0$, ΣS = $10^{-2.96}\text{mmol/l}$ であって (遠藤私信), $t_{1/2}$ は540日となる。又、300°C, 600気圧における basalt-seawater 系の反応溶液では $\text{pH}=5.3$, ΣS = $10^{-3.07}\text{mmol/l}$ (MOTTL and HOLLAND, 1978) で、 $t_{1/2}$ は790日となる。更に、peridotite-seawater 間の、300°C, 1000気圧における反応では、 $\text{pH}=7.8$, ΣS = $10^{-2.23}\text{mmol/l}$ (堤, 1979) で $t_{1/2}$ は670日と推定される。更に、黒鉱液では、鉱液の温度を300°C, $\text{pH}=6$, ΣS = $10^{-2.23}\text{mmol/l}$ と仮定すると、 $t_{1/2}$ は110日、ほぼ平衡に達するのに $t_{1/2}$ の5倍の時間がかかるとして、550日で平衡になると推定できる。鉱床の形成には、これよりはる

かに長い時間を要する。従って、黒鉱鉱床中の硫酸塩と硫化物の間に同位体平衡が成立していても不思議ではない。

一般に、海水と火成岩の反応によってできる溶液では、水/岩石比が大きい程 pH が低く、 SO_4^{2-} 濃度が高くなる傾向がある。従って又、 SO_4^{2-} - H_2S 間の同位体交換平衡が達成される機会もそのような溶液程高い。このように、同位体平衡を論じる場合、溶液の化学組成と反応速度について検討してみる事は重要であり、今後、更に詳しく速度と温度、濃度、 pH との関係を調べ、より正確な相関図を作ることが望まれる。

3 平衡分配係数の温度依存性

本研究により得られた400°Cにおける硫酸イオンと硫化水素間の同位体交換平衡定数 α の上下二方向からの平均値は $1.0153 (\pm 0.0002)$ であり、これは IGUMNOV

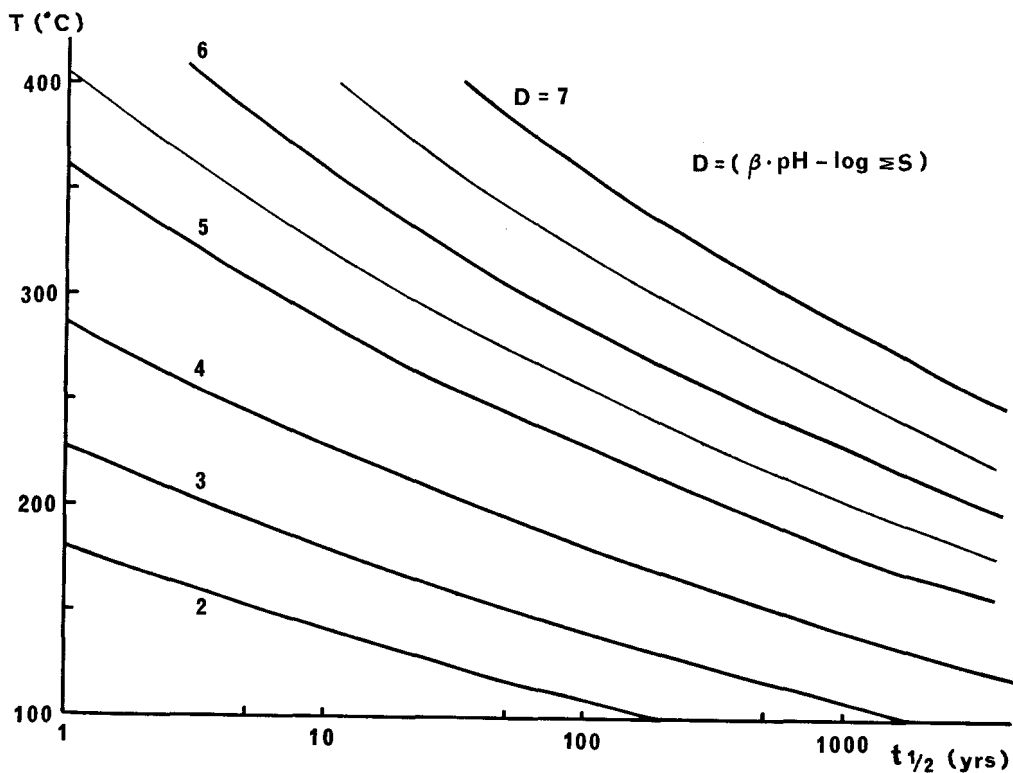


Fig. 8 Graph showing the effect of temperature, pH and total sulfur contents on the half-time of exchange reaction. For further explanation, see text.

Table 5 Observed and calculated vibrational frequencies (cm^{-1}) of SO_4^{2-} .

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Observed frequencies I Nakamoto (1971)	983	1105	611	450
Calculated frequencies				
^{32}S	982.951	1104.70	611.313	449.574
^{34}S	982.951	1089.12	607.787	449.574
$\Delta\nu$	0.000	15.58	3.526	0.000
Observed frequencies II Heath, Linnett (1964)	981	1104	613	451
Calculated frequencies				
^{32}S	980.978	1103.87	613.130	450.774
^{34}S	980.977	1088.23	609.637	450.774
$\Delta\nu$	0.001	15.64	3.493	0.000

et al. (1977) の 400°C での値 1.0151 と良く一致する。

同位体交換反応 (2) の平衡分配定数 (α_e) は理論的には硫酸と硫化水素の換算分配関数比 (Reduced Parti-

tion Function Ratios) の比, $\alpha_e = f_{\text{SO}_4^{2-}}/f_{\text{H}_2\text{S}}$, として求められる (UREY, 1947; BIGELEISEN and MAYER, 1947). 或る分子の換算分配関数比, f , は, その分子の分子内振動が調和振動であると仮定される

Table 6 R.P.F.R. (1000 ln f %) of SO₄²⁻ and H₂S and fractionation factor (1000 ln α) between them.

T(°K)	SO ₄ ²⁻		Mean	H ₂ S**	1000 ln α _e
	(1)*	(2)*			
300	81.53	81.70	81.62	10.99	70.63
400	51.22	51.32	51.27	7.61	43.66
500	34.86	34.93	34.90	5.63	29.27
600	25.12	25.17	25.14	4.33	20.81
700	18.90	18.94	18.92	3.43	15.49
800	14.70	14.73	14.72	2.78	11.94
900	11.75	11.77	11.76	2.30	9.46
1000	9.60	9.62	9.61	1.92	7.69
1100	7.98	8.00	7.99	1.63	6.36
1200	6.74	6.75	6.74	1.43	5.31
1300	5.76	5.77	5.76	1.21	4.55

* Based on (1) Nakamoto (1971), (2) Heath and Linnett (1947).

** After Thode et al. (1971).

とき、次式の如く振動数のみの関数として表わされる
UREY, 1947; BIGELEISEN and MAYER, 1947) :

$$f = \frac{\sigma_1 \Pi_i \mu_{2i}}{\sigma_2 \mu_{1i}} \frac{\exp(-\mu_{2i}/2)}{1 - \exp(-\mu_{2i})} \cdot \frac{1 - \exp(-\mu_{1i})}{\exp(-\mu_{1i}/2)}$$

ただし、 $\mu_i = hc \nu_i / kT$ で h はプランク定数、 c は光速、 ν_i は i 番目の基準振動の波数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 σ は各分子の対称数、1 と 2 は軽分子と重分子を示す。SO₄²⁻ と H₂S の換算分配関数比は

SAKAI (1968), VOJTA and KOCH (1964), THODE et al. (1971) により求められ、 α の理論値が得られている。Fig. 9 に SAKAI (1968) により得られた α の理論値を実験値と比較したが、両者の一致は良くない。

SAKAI (1968) の計算では、硫酸イオンの分子内力場として UREY and BRADLEY (1931) によるものを使用しているが、これは正四面体分子の振動数を計算する力場としては、余り精度の高いものではない。今回は HEATH and LINNETT (1947) による orbital force field を適用し、又、振動数としても、HEATH and LINNETT (1947) と NAKAMOTO (1971) によって測定された二種の振動数を用い、SO₄²⁻ の R.P.F.R. を新たに計算し直した。使用した振動数と計算結果を表5と6に示した。H₂S の R.P.F.R. は THODE et al. (1971) による新しい計算結果を用いた。これも表6に示してある。

Table 6 には更に、上述の R.P.F.R. から求めた SO₄²⁻ と H₂S 間の同位体分配定数の各温度における値を示した。このような理論計算における誤差の推定は容易でないが、表5に示したような観測者による振動数の

差のみを考慮した場合、表6に与えた 1000 ln α に対して、300°K では約 0.4%、700°K で 0.1%、1000°K で 0.05% 程度である。

上の計算結果は Fig. 9 にプロットしたように、先に述べた実験値と理論値の差をますます広げることになってしまった。計算結果は高温領域では次式で近似されるが、

$$1000 \ln \alpha_e = \frac{7.16 \cdot 10^6}{T^2} + 0.53 \quad (500 \sim 1300^\circ K)$$

400°C では 16.33% であって、実験値よりは 1% も高い値である。実験と理論の差の原因について考えられるものを挙げてみると、

(1) 先づ、実験の誤差が挙げられる。しかし、実験値と理論値の開きは実験の誤差以上に大きい。又、理論値を超える実験値がない。以上の理由により、もっと別の理由が考えられる。

(2) 次に考えられるのは、錯イオンの同位体効果がある。表12, 13からもわかるように、溶液中では、硫酸塩及び硫化物は様々な錯イオンの形をとる。本実験においては、大部分が NaSO₄⁻ と H₂S である。IGUMNOV (1976) では、NaSO₄⁻ と H₂S であり、ROBINSON (1973) では、HSO₄⁻ と H₂S になる。

しかし、これまでの所はこれら錯イオンの同位体効果に関する研究は、理論的にも実験的にも為されていない。ただ、SIEBERT (1966) によれば、SO₄²⁻ の4つの振動が、HSO₄⁻ では6つに分かれ、振動数を若干変えることがわかっている。従って、他の錯イオンにも同じ現象があり、異なる同位体効果が表われているかもし

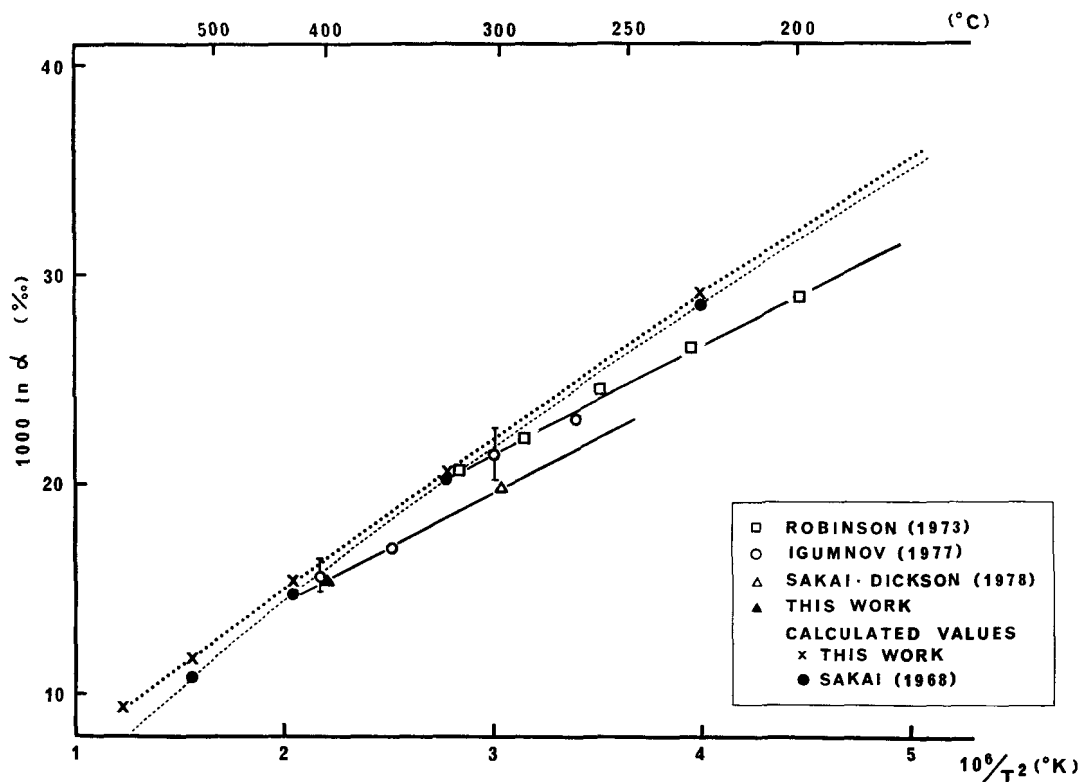


Fig. 9 Comparison between experimental and theoretical fractionation factors between SO_4^{2-} and H_2S at temperature from 170° to 650°C .

れない。

結 論

400°C における SO_4^{2-} と H_2S 間の交換反応は迅速であって、 $\text{pH} = 3 \sim 4$ 、 $\Sigma S = 0.01 \text{ mol/l}$ で $t_{1/2}$ は 5 ~ 6 時間であった。

更に、 $t_{1/2}$ と温度、濃度、 pH との間に、以下の関係が見出された。

$$-\frac{E}{2.303R} \left(\frac{1}{T} \right) = -\log t_{1/2} - \log \Sigma S + \beta \cdot \text{pH} + C \quad (4)$$

本実験と SAKAI and DICKSON (1978) の実験値より、活性化エネルギーが 22 kcal/mol と得られた。 β は、温度の関数と思われるが、現在のところはわからない。更に詳細な実験が望まれる。

400°C における $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}$ 間の同位体交換平衡定数 $1000 \ln \alpha$ は $15.3 \pm 0.2\%$ であって IGUMNOV et al. (1977) の 15.1% と良く一致した。一方、新たに計算し直した $1000 \ln \alpha$ の理論値は 400°C で 16.3% となり約 1% も高い。実験値と理論値の差に関しては良く判らないが、実験値が実際には NaSO_4^- と H_2S の間の値であ

ることと関係があるかも知れない。

謝 辞

東北大学理学部上田晃氏、当研究室の白木亮司氏、堤真氏、蔦木泰宏氏、遠藤三紀也氏には、実験の指導・協力をいただいた。高見里美氏、野儀多鶴恵氏、山浦裕子氏には技術的援助をいただいた。合わせて深く感謝致します。本研究の費用の大部分は、一般研究 B, No. 147037 および特定研究 (1) No. 311511 および 410912 によるものである。

REFERENCES

- AGARWALA, U., REES, C. E. and THODE, H. G. (1965) Sulfur isotope effects in the hydrogen ion decomposition of thiosulfate *Canad. Jour. Chem.* **43**, 2802-2811.
- BAILEY, S. A. and SMITH, J. W. (1972) Improved method for the preparation of sulfur dioxide from barium sulfate for isotope ratio studies. *Anal. Chem.* **44**, 1542-1543.
- BIGEISEN, J. and MAYER, M. G. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* **15**, 261-267.
- DAVIS, R. E. (1958) Displacement reactions at the sulfur atom I, an interpretation of the decomposition of acidified thiosulfate. *Jour. Amer. Chem. Soc.* **80**, 3565-3569.
- DICKSON, F. W. (1977) The role of rhyolite-seawater reaction in the genesis of Kuroko ore deposits. *Proc. 2nd Symp. Rock-water Interaction, Strasburg, France 1977*
- DINEGAR, R. H., SMELLIE, R. H. and LA MER, V. K. (1951) Kinetics of the acid decomposition of sodium thiosulfate in dilute solution. *Jour. Amer. Chem. Soc.* **73**, 2050-2054.
- HAJASH, A. (1975) Hydrothermal processes along Mid-Ocean-Ridges; an experimental investigation. *Contr. Mineral. Petrol.* **53**, 205-226.
- HEATH, D. F. and LINNETT, J. W. (1947) Molecular force field Part IV — the application of the orbital valence force field to tetrahedral halides. *Trans. Faraday Soc.* **44**, 878-883.
- HOLT, B. D. and ENGELKEMEIR, A. G. (1971) Thermal decomposition of barium sulfate to sulfur dioxide for mass spectrometric analysis. *Anal. Chem.* **42**, 1451-1453.
- IGUMNOV, S. A. (1976) Sulfur isotope exchange between sulfide and sulfate in hydrothermal solutions. *Geokhimiya* **4**, 497-502 (in Russian).
- IGUMNOV, S. A., Grinenko, V. A. and PONER, N. B. (1977) Temperature dependence of sulfur isotope fractionation factor between H_2S and dissolved sulfate over the range 260-400°C. *Geokhimiya* **7**, 1085-1087 (in Russian).
- KAJIWARA, Y. (1971) Sulfur isotope study of the Kuroko ores of the Shakanai No. 1 deposits, Akita Prefecture, Japan. *Geochem. Jour.* **4**, 157-181.
- KAJIWARA, Y. and DATE, J. (1971) Sulfur isotope study of Kuroko-type and Kieslagar-type strata-bound massive sulfide deposits in Japan. *Geochem. Jour.* **5**, 133-150.
- 鎌田恵美 (1979) 400°C-1000気圧における硫化物イオン-硫酸イオン間のイオウの同位体の挙動に関する研究. 岡山大学理学系研究科, 修士論文.
- KHARAKA, Y. K. and BARNES, I. (1973) *U. S. Geological Survey Rept.* No. USGS. WRD-73-002.
- MYERS, O. E. and PRESTWOOD, R. J. (1951) *Radioactivity Applied to Chemistry*. John Wiley & Sons, 6-11.
- MOTTL, M. J. and HOLLAND, H. (1978) Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by sea water-I, experimental results for major and minor components of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1103-1115.
- NAKAMOTO, K. (1971) *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons.
- OHMOTO, H. (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.* **67**, 551-578.
- ROBINSON, B. W. (1973) Sulfur isotope equilibrium during sulfur hydrolysis at high temperatures. *Earth Planet. Sci. Letters* **18**, 443-450.
- ROBINSON, B. W. (1978) Isotopic equilibria between sulfur solute species at high temperature. *Stable Isotopes in the Earth Sciences, DSIR Bulletin* **220**. pp 203-206.
- SAKAI, H. (1968) Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochem. Jour.* **2**, 29-49.
- 酒井 均, 松葉谷治 (1976) 安定同位体比の測定法. 日本化学会編「新実験化学講座」**10**, 宇宙化学, 丸善, pp. 471-510.
- SAKAI, H. and DICKSON, F. W. (1978) Experimental determination of the rate and equilibrium fractionation factor of sulfur isotopic exchange between sulfate and sulfide in slightly acid solution at 300°C and 1000 bars. *Earth Planet. Sci. Letters* **39**, 151-161.
- SHIRAKI, R. (1979) An experimental investigation

- on rhyolite-seawater interaction under hydrothermal conditions. Unpublished Master's Thesis, Okayama University.
- SIEBERT, H. (1966) *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*. Springer-Verlag 67-72, 99-101.
- SPOONER, E. T. C. and FYFE, W. S. (1973) Sub-sea-floor metamorphism, heat and mass transfer. *Contr. Mineral. Petrol.* **42**, 287-304.
- THODE, H. G., CRAGG, C. B., HULSTON, J. R. and REES, C. E. (1971) Sulfur isotope exchange between sulfur dioxide and hydrogen sulfide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 35-45.
- 堤 真 (1979) ベリドタイトー海水間の反応の実験的研究. 昭和 51~53 年度総合研究 (A) 「地球深部の水に関する地質学的・岩石学的研究」報告集 pp. 21-25.
- UREY, H. C. (1947) Thermodynamic properties of isotopic substances. *Jour. Chem. Soc.* 562-581.
- UREY, H. C. and Bradley, C. A., Jr. (1931) Vibrations of pentatomic tetrahedral molecules. *Phys. Reviews* **38**, 1969-1978.
- VOJTA, V. G. and KOCH, D. (1964) Frequenzverschiebungen und Zustandssummenverhältnisse S- und O-isotope Moleküle und ihre Abhängigkeit von den Molekülkraftkonstanten. *Z. Physik. Chem.* **225**, 259-304.

EXPERIMENTAL STUDY OF SULFUR ISOTOPE EXCHANGE BETWEEN SO_4^{2-} AND H_2S (AQUEOUS) AT 400°C AND 1000 BARS WATER PRESSURE

by KAMADA, Emi, SAKAI, Hitoshi and KISHIMA, Noriaki
*Institute for Thermal Springs Research,
 Okayama University, Misasa, Tottori-Ken,
 Japan 682-02*

Experimental procedures used in this study are the same as those developed by Sakai and Dickson (1978). 0.005 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solutions were heated to 400°C under 1000 bar water pressure in a gold bag of Dickson gold-bag equipment (Fig. 1). At an elevated temperature $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ quickly and

completely decomposed into 1:1 mixture of SO_4^{2-} and H_2S (eq. (1)) and subsequent isotope exchange (eq. (2)) was monitored by consecutively withdrawing aliquots of solution for chemical and isotopic analyses at desired time intervals. For the preparation of SO_2 for isotope analyses, 2 to 5 mg BaSO_4 was thoroughly mixed with silica glass powder of 10 times the BaSO_4 in weight and heated to 1400°C or so in sealed, evacuated silica glass tubings (see Fig. 2 and equation (4)). The technique is a modification of Holt and Engelkemeir (1971). The $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of SO_2 thus formed stayed constant by exchange with silica glass powder (Fig. 3).

Numerical data of the three runs performed in this study are summarized in Tables 1 to 3. In runs 2 and 3, a small aliquot of ^{34}S -enriched H_2SO_4 was added into the starting solution and thus equilibrium was approached from above the equilibrium value (see Fig. 4).

When isotope exchange occurs between two molecules, X and Y, the reaction rate, r, is related to the extent of exchange, F, at given time, t, by equation (17), where X and Y indicate concentrations of given species, α_e , α_0 and α denote the fractionation factor at equilibrium, at time $t=0$ and at an arbitrary time t, and

$$F = \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_e - \alpha_0} \text{ or the extent of isotope exchange.}$$

Assuming the exchange rate is of the first order with respect to both X and Y and to the β^{th} power of hydrogen ion activity, a_{H^+} , eq. (17) reduces to eq. (19), where k_1 denotes the rate constant. If X, Y and pH of solution stayed constant during the run, the half-time, $t_{1/2}$, of the exchange reaction can be obtained graphically as shown in Fig. 5. The $t_{1/2}$ for runs 1, 2, and 3 are determined to be 5.8, 5.5 and 6.1 hrs, respectively.

Introducing $F=0.5$ and $t=t_{1/2}$ into eq. (19), we obtain eq. (20) which is graphically shown in Fig. 6 using the data by the present work and those by Sakai and Dickson (1978). The numerical values of $\log k_1 + 0.16$ may be obtained by extrapolating the lines to $\text{pH}=0$ and, from these

values, the rate constant, k_1 , may be calculated for temperatures of 300° and 400°C. From these two values of k_1 and from the Arrhenius plot, the activation energy of the exchange reaction was calculated to be 22 kcal/mole, a much smaller value than 55 kcal/mole obtained by Igumnov (1977). The value of β is found to be 0.29 at 300°C and 0.075 at 400°C, although the physico-chemical nature of β is not clear to the present authors.

Using these values, eq. (24), where C is a constant, is derived which would enable us to calculate the $t_{1/2}$ of any system of known ΣS and pH. However, as we do not know yet how β varies with different systems, eq. (24) is applicable only to limited systems in which temperature, total sulfur contents and pH are similar to those of the present study. Fig. 7 illustrates how $t_{1/2}$ varies with pH and total sulfur content at 300° and 400°C and predicts $t_{1/2}$ for some solutions obtainable by hydrothermal reactions of seawater with various igneous rocks.

The average equilibrium fractionation factor at 400°C obtained by this study is 1.0153, in good accord with 1.0151 given by Igumnov et al. (1977). Theoretical fractionation factors between SO_4^{2-} and H_2S have been calculated by Sakai (1968), who gives too high values compared to the

experimental data obtained by this and other researchers (Fig. 9). In the present study, the reduced partition function ratio (R.P.F.R.) of SO_4^{2-} was recalculated using two sets of the vibrational frequencies of SO_4^{2-} (shown in Table 5) and the valence force fields of Heath and Linnett (1947), which reproduces the observed frequencies of SO_4^{2-} better than Urey-Bradley force field used by Sakai (1968). The results of new calculation are shown in Table 6. This table also includes the R.P.F.R. of H_2S which was calculated by Thode et al. (1971). Using these new R.P.F.R. of SO_4^{2-} and H_2S , the fractionation factors between SO_4^{2-} and H_2S were calculated and are listed in the last column of Table 6 and plotted in Fig. 9. Fig. 9 indicates that the new calculation gives values more shifted from the experimental values than before. The major sulfate ions in our solution at 300° and 400°C exist as NaSO_4^- (Sakai and Dickson, 1978; see also Table 4 of this paper) and, therefore, the measured fractionation factors are those between NaSO_4^- and H_2S . The discrepancy between the theory and experiments may, at least, be partially explained by this fact, although other more important reasons, which are not known to us at the moment, may also exist.