

温泉の化学 1 「日本の温泉」

温泉と一口に言ってもいろいろありますが、世界にも温泉は多く、たとえば、アメリカには1,003、アイスランド516、イタリア149、フランス124にのぼる、温泉あるいは鉱泉地があるということです。

日本の場合、地質調査所の「日本の温泉鉱泉」によれば、2,237箇所（温泉鉱泉地数、1974年）あり、90以上の温泉は110箇所に及ぶという、一大温泉地帯だといえます。ただし、多量の塩分を有する鉱水は地下深く（たとえば、1km以上）掘れば、日本中至るところに見つけることができ、あるいは、断層に沿って湧出することが多いようです。

岡山大学温泉研究所の酒井先生によると、日本の温泉は、

- (1) 火山性温泉
 - (2) 非火山性温泉
- に分かれ、さらに後者は
- (2A) 有馬型温泉
 - (2B) グリーン・タフ型温泉
 - (2C) 海岸温泉
- に分かれるそうです。

温泉の化学 2 「有馬型温泉」

岡山大学温泉研究所の酒井先生によると、日本の温泉の中で最も特殊なのが、この有馬型温泉だそうです。

有馬温泉の温泉水は2種類に分かれます。1つは、温泉街の南端の地獄谷断層に沿って湧出する、冷炭酸泉であって、これは、地下水そのものが二酸化炭素（二酸化炭素の起源は、岩石であろう）を溶かしたものにすぎず、ここで言う「有馬型温泉」ではないそうです。もう一つは、天満宮境内に昭和24年掘削され、200mの地下から湧出する天神の湯です。この天神の湯(98)は、昭和25年の調査では、温泉水1L中に43,665mgの塩素イオンがあり、昭和48年の調査でも、38,695mg溶けています。海水の塩素イオン濃度は、19,000mg程度であるので、非常に高濃度であることが分かります。この付近に第四紀の火山はなく、古第三紀の火成岩（花崗閃緑岩-流紋岩質火山岩からなる六甲断層帯にある）が熱源だろうと推測されます。断層に沿って、宝塚、生瀬には炭酸に富む高塩泉が湧出し、有馬の西の有野町五社にも同様な鉱泉

があって、天神の湯を含むこれらの化学組成は非常に類似しているようで、これらの水の水素Hと酸素Oの同位体組成を分析した結果、同じ起源であり、しかもそれは、有馬の深部塩水であろうと推測されています。この同位体含有量は、高温火山噴気中の同位体含有量と同等で、火山のないところで、なぜ、このような塩水があるのか、という謎が謎を呼んでいるようです。#地球化学のロマンでしょう
同様な鉱泉は河内長野市の石仏鉱泉にもあり、地表水とは、明らかに起源の異なる水が日本各地で見つかっていますが、その生成メカニズム（どうやってこういう深部塩水ができるのか）も含めて、未だ、霧の中のようなようです。

温泉の化学 3 「グリーン・タフ型温泉」1

グリーン・タフとは、新第三紀中新世初期（2,400万年前）から始まった地向斜運動により、沈滞地域全体にわたって海底火山運動が行われて、厚い海底火山噴出物が泥や砂と共に堆積したものが埋設変質により形成した、緑色の粘土鉱物のことで、緑色凝灰岩です。

中新世にはこの海底堆積物に温泉が湧出し始めましたが、温泉には銅、亜鉛、金、銀などの重金属鉱物に富み、それが硫化物鉱床を形成し、東北の黒鉱が代表的なものです。この鉱床は山陰地方の一部にも見られ、黒鉱鉱床の特徴は、硫化物だけではなく、その下部かあるいは交互して、石膏(硫酸カルシウム=CaSO₄)が伴うことです。

この硫酸カルシウムは、海水が100以上に加熱された結果結晶化し、沈殿してできたものや、熱い火山物質中のカルシウムが海水中のマグネシウムなどと交換して生成したもののようです。マグネシウムは火山物質中に取り込まれ、マグネシウムシリケート(Mgケイ酸塩)となります。こうして海水中の全硫酸イオンは石膏として沈殿し、グリーン・タフ中には、こうした石膏や、ときには海水そのものが取り込まれています。

グリーン・タフが陸地化し、かつ、廻りに地熱の高い部分があると、循環水（雨水など）が温められ、かつ、石膏などが溶けるか微粉末が分散して、グリーン・タフ型の温泉になる、というわけです。この温泉の代表が、大鱈温泉、瀬波温泉、鳥取温泉です。つまり、水はその地域の現在の降水そのものですが、溶存物質の硫酸イオンは2000万年前にグリーン・タフ中に取り

込まれた太古の海水のものなのだそうです。
これもまた、ロマンを感じませんか？

次回もまた、このグリーン・タフの話をする予定です。

温泉の化学 4

「グリーン・タフ型温泉」2

引き続き、グリーン・タフ型温泉の話です。
硫酸イオンが存在し、それが太古の海水 石膏由来のものというのが特徴という話をしましたが、塩素イオン濃度を見ると、海水の1/10程度のもが多いようです。結局、グリーン・タフ型温泉中の硫酸イオンは火山活動によるものでもなければ現在の海水によるものでもなく、2000 万年前にグリーン・タフ中に取り込まれた硫酸イオンが溶けだしたものであって、大鰐温泉を例にとると、2つの水系があって1つは塩素イオンが多くもうひとつに硫酸イオンがかなり混入していて、それらが混ざり合って温泉水を形成しているという報告があります。青函トンネルの坑内水もグリーン・タフ型温泉水にその組成が類似しているとのことでした。

さて、森岳温泉もグリーン・タフ中から湧出する温泉ですが、硫酸イオンが少ないことが特徴的です。これはなぜか。硫酸還元バクテリアというバクテリアの働きで硫酸イオンが還元されて硫酸イオンが食べられちゃったということです。バクテリアは有機物が少ないと繁殖できないのですが、この地方に天然ガスが得られることから分かるように、この地方のグリーン・タフに沿って有機物が存在し、それがバクテリアの繁殖をもたらしたと考えられます。

群馬の磯部鉱泉はグリーン・タフ中から湧出する温泉であるにも関わらず、Na-Ca-Cl 型の温泉になっているのはバクテリアの食いつぶしのためだと言われています。なお、磯部鉱泉は循環水と化石海水との混合泉だそうです。この近くにある、八塩鉱泉は、グリーン・タフ中からその上の岩石層、結晶片岩中を通して湧出したために、片岩中に有機物が少ないため、バクテリアの繁殖がうまくいかず、硫酸イオンが食い尽くされなくて、残っています。
温泉の組成に微生物が関与している、っていうのも、面白い話です。

温泉の化学 5

一息入れて...

「温泉は生きている！～玉川温泉～」1

秋田の玉川温泉にスポットをあててみましょう。
火山性温泉の一つですが、非常に多い湧出量と高い酸性度の特徴があります。玉川温泉は八幡平国立公園の西に位置し、八幡平火山と焼山火山にそのエネルギーの源を求めることができます。玉川温泉の出現は、806 年の焼山火山噴火によるものといわれているそうですが、発見は江戸時代中期だったようです。この強い酸性温泉水の多量放出は、川となって下流の生活環境に著しい影響を及ぼしています。江戸時代からこれを薄めたり中和（中性にすること）したりする試みが多く行われていましたが、本格的な中和対策は1970 年代によく草津温泉で行われているような石灰岩の粉末を用いる簡易な中和プラントができました。最終的に恒久的な中和施設が1989 年10 月試験運転を開始、1991 年4 月から本運転を開始することとなって、現在に至っています。

pH1、98 で、1 分間に10,000 リットルに達する温泉水が絶え間なく、数世紀の時を越えて流れているということは驚異であり、それを処理することの困難さがわかります。

さて、玉川温泉の特徴は流出量のほかに、溶存する物質の多様性であり、含有物質が沈殿し、鉛を含む硫酸バリウムを鉱物組成とする北投石を形成しているのは有名です。火山の近くで濃度が短時間に変わる、箱根大湧谷温泉や、福島吾妻山一帯の温泉と違って、玉川の組成は変わることなく綿々と流れ続けてきた、と思われていました。

が、近年、東工大名誉教授の岩崎先生、東邦大の古池先生により玉川温泉の成分変化が報告され、やはり温泉は生きているのだ、と思うのです。この報告は最終稿が1993 年に温泉工学会誌に出されていますので、これを引用しつつ、玉川温泉を紹介することとします。

続く.... (^_^);

温泉の化学 6

「温泉は生きている！～玉川温泉～」2

玉川温泉の特徴の一つとして、溶存する塩化物イオン(Cl⁻)濃度と硫酸イオン(SO₄²⁻)濃度の関係があります。日本の大多数の温泉は、硫酸イオン濃度（モル濃度ベース）の方が、塩化物イオン濃度よりも多いのですが、玉川は逆に、塩化物イオン濃度が高いことを特徴としています。これは火山型温泉でも、新しい火山活動に影響されていることを反映しており、いわば"新鮮で若い"温泉である、と言えます（温泉の化学「火山型温泉」の時に詳細を説明しま

す)。一般的に、これらのイオンが多い酸性泉は活火山の近くに湧出するものですが、玉川の場合は、より特殊なものと言えるでしょう。さて、膨大な量の湧出量を誇る玉川の温泉水ですが、組成が非常に変化した時期があったのです。膨大なデータの中から一部分だけ拾いますと

年	Cl	SO4	SiO2	Fe	Al	Ca	Mg	B	F
1951	2180	910							
1954	2480	980		73.6	119	127	49		
1959	2980	1400	318	104	194	158	57		99
1964	3040	1220	310	89	137	173	53	33	64
1973	2960	1200	300	106	152	134	37	31	76
1974	2980	1710	300	129	173	132	37	32	87
1975	3030	2180	311	148	181	131	37	28	95
1976	2930	2500	290	151	202	135	37	24	101
1977	2990	2720	285	155	236	160	44	24	109
1978	3380	3000	286	183	287	164	47	28	130
1979	3160	2780	275	167	246	150	43	25	123
1980	3100	2540	286	144	227	142	43	24	128
1981	3130	2500	290	137	216	135	43	24	121
1982	3020	2290	289	125	195	128	38	22	119
1983	2900	2070	291	116	183	123	35	22	116
1984	2890	1920	298	106	173	122	35	21	110
1985	2730	1680	296	92	153	113	32	19	98
1986	2670	1540	297	82	147	112	32	19	95
1987	2470	1330	300	68	124	104	33	17	82
1988	2500	1220	304	62	114	102	32	18	83
1989	2440	1080	307	57	100	102	30	18	78
1990	2480	900	313	52	95	104	33	20	77

他にもいろんなイオンなどのデータがありますが、必要と思われるところだけ書きました。ご覧になってわかるように、硫酸イオンの濃度が、1973年から1987年にかけて非常に多くなってしまっていて、これに呼応するかのようになり、鉄イオンやアルミニウムイオン、カルシウムイオン、それにフッ素イオンが多くなっています。他の、塩化物イオン、マグネシウムなど（ナトリウム、カリウムイオン）の量はそれほど大きな変化はありません。このときの湧出量変化を見ると、毎分9000～11000リットル程度で大きな差はありません。

つまり、大きな火山活動上の変化があったように思われます。硫酸イオンは、マグマ中に溶存しているSや、火山性ガスの硫化水素や

亜硫酸ガスが酸化されてできるものですが、硫酸イオン以外の変化を考慮に入れると、酸化機構に変化があったわけではなく、この時期1973-1987年には、八幡平周辺の火山活動が活発化して、温泉の組成に大きな影響を与えた可能性があります。とすると、現在の玉川温泉は、1970年以前の玉川温泉とは今後違う泉質に移行していく可能性も否定できません。つまり、以前の玉川温泉が生まれる環境に変化があった可能性があるのです。

なお、フッ素イオンは、塩化物イオンと同様火山の発散物によるもので、火山性酸性泉特有のもので、蛇足ながら、火山性温泉の塩化物イオンと、非火山性温泉の塩化物イオンの元は異なりますので、ご注意ください。

温泉の化学 7 「海岸温泉」

伊豆や九州で海岸に湧出する温泉が多いですね。それぞれの火山帯が太平洋と衝突して、第四紀（または第三紀）の火山岩が独特の海岸線を形成しています。ここに湧出する温泉は、高温の中性泉が多いのですが、温泉中の塩分濃度が高く、この塩分は海水由来のものが多いようです。ところが、海水中よりもカルシウム分が多く、前に述べた、グリーンタフ型の温泉水生成機構と同様な機構で、海水中のマグネシウムが岩石中のケイ酸塩と反応し消費された結果と見ることができず。また、さらに硫酸イオンとカルシウムイオンから硫酸カルシウムとして固相となって温泉水中からカルシウムイオンが除かれていく反応も起こっているようです。

この典型は、指宿、伊東、紀伊白浜、勝浦などで見られます。指宿の水を詳しく分析すると、同位体の類似性から、池田湖や鰻池の水と同じ由来の水を含んでいることがわかり、指宿の水は主体が鹿児島湾の海水であり、それに池田湖の水が混じっていると考えられています。これらの水が地下深部で温められ、温泉として湧出しているというわけです。つまり、海水と未だ地下深く高い熱を含んでいる火山岩との反応で生まれた温泉というわけです。

海岸に湧出する温泉はこのように海水を温めるという機構ですので、あまり高温（沸点まで）にならないのが特徴であり、後で述べる火山性温泉の高温食塩泉とは由来が違ふことに注意したいです。熱海の水は相模湾の海水を含んでいることが指摘されていますが、この温泉は本来、火山性温泉であったものが大量の揚水とともに、地下水位が低下して、海水の侵入を招いた結果であると考えられ、人間の過剰な温泉の使用が火山性温泉から、海岸温泉へとスタイルを変えた一例といえるかもしれません。

ところで、指宿やその周辺の特徴は、砂湯であって、以前は別府の海

岸でも天然の砂湯がありました。

鹿児島大学の田中教授によると、指宿の砂浴は、砂の粒子の間に 50～60 の温泉水があるために、温熱効果で著しい深部体温の上昇があり、一方、砂の重さによる静脈還流の増加で心拍数が上昇し、これらの相乗効果で、鎮痛および組織代謝改善効果が期待できるとされています。腰痛、神経痛、リウマチ、関節炎などの治療に効果があるそうです。日本独特の入浴スタイルである砂浴も最近では、海岸が失われ、次第に、人工的なものが増えていくのは残念なことですね。

「温泉の化学」～地熱発電と温泉～

予定していた「富士山の見えるところに温泉はない」を変更しました

悪しからず.... >> 関係者各位

地熱発電の元祖は、イタリア。高温の水蒸気をそのまま発電タービンに誘導したのが最初です。20 世紀初頭、1904 年にラルデレロ(Larderello) で、天然過熱蒸気を利用した発電に成功。1913 年には本格的な地熱発電所が作られ、250kw の地熱発電が実用化されました。日本でもすぐに、1925 年、別府で 1.12kw の試験発電が始まりました。その後、1940 年代になって伊豆熱川やオニコウベで、試験的な発電が行われ、ついに 1966 年に松川で天然過熱蒸気による 2 万 kw の地熱発電所が完成し操業しています。別府のどこでやったか。坊主地獄付近のようです。1918 年、山内万寿治氏が坊主地獄付近をボーリングし、噴気を得、1925 年 11 月、東京電灯が 1.12KW の発電に成功しました。この発電は、1927 年まで続けられ、現在の九州の地熱発電の基礎データを得ることとなりました。杉乃井ホテルもホテル用電力の一部に地熱発電を自前で行っています。

さて、地熱発電は上記のような、高温水蒸気をそのままタービンに送る、(1)過熱蒸気発電、水蒸気と熱水の混合物から水蒸気だけを分けてタービンに送る(2)フラッシュ発電（熱水からさらに水蒸気を熱交換の手法を用いて分離するダブルフラッシュ発電という手法もある）熱水の熱を熱交換によって低沸点の他の媒体（たとえば、アンモニアなど）に伝え、この蒸気によってタービンを回す、(3)バイナリー発電、や、現在研究中の熱水と水蒸気をそのままタービンに送って発電する、(4)トータルフロー発電 があります。一方、水蒸気等の熱を得る手法は、天然の水蒸気をそのまま利用するもの（蒸気卓越系）や、熱水しかでないところでは熱交換をうまく利用して水蒸気を得るもの（熱水卓越系）あるいは、水を地下に送り水蒸気を得るもの（石油採掘の手法を応用、鹿児島県の山川発電所はこれ）などがあります。

でも松川で操業が始まるといろんな問題が起きました。まずは、大きな騒音。原子力発電所にも似た、でっかいおちょこを反対にしたようなのは、サイレンサー（消音器）なのです。また、地熱開発のせいで、温泉水温と水量の低下を引き起こしたとされ、1980 年代日本の地熱開発は大

きく遅れるところとなります。一方で、シリカ系酸化物などによるパイプのつまりなどを引き起こすのでこれに対する対策や、種々の関連設備の充実など、地熱発電は熱源はほとんどタダですが、設備投資に莫大な費用がかかるので、地熱発電の全発電量に対する比はたったの、0.2%程度にとどまっています。

地熱発電で熱を失った水蒸気は熱水として元に戻されます。水蒸気や、水蒸気と熱水の混合物を得る井戸は通常 1,000～2,000m もの深さをもって水を通さない層の上部にある熱水溜まりに直接伸びていますが、戻す方も熱水溜まりの上部にある水を通さない層の下まで伸びています。こうして水を返さないと地盤沈下や突沸による火山性地震を引き起こすそうです。

シリカ系酸化物とともに得られる少量の硫黄化合物は元素硫黄として有効に使われるほか、ほとんど発生はしませんが少量のガス状硫黄化合物は通常の火力発電と同様に、脱硫塔を経て大気中にでていきますので、問題ないとされています。

未来の地熱発電技術としては、浅いところでは地下 2,000m くらいにあるマグマ溜まりに直接注水し、得られた水蒸気で発電する、マグマ発電があります。手法は石油採掘のときに、水蒸気で石油を追い出すものを応用することにより可能と言われています。

地熱発電に関するサイト

資源エネルギー庁・新エネルギー

<http://www.enecho.go.jp/ground/index.html>

東北工業技術研究所・地熱用材料データベース

<http://www.tniri.go.jp/~geomap/thinetuindex.html>

「温泉の化学」～別府いちのいで会館温泉水の青色～

いちのいで会館の温泉水、藤田さんから送って頂いた、別府いちのいで会館の温泉水の分析について報告します。
試料採取：平成 11 年 5 月
試料分析：平成 11 年 5～7 月

まず、観察結果：

- 1) 薄い青白色を呈しているが、透明に近い
- 2) 浮遊が認められますが、たぶん、有機物だろう

解析：

- (1) 遠心分離による固体と液体の分離

手順

1. 温泉水 20 ml を遠心分離機にかける
遠心分離 10,000 r.p.m. 30 min
この条件で、コロイドはすべて沈んだ
(この条件でシリカなら、20 nm 程度のものまで沈む)
2. 上澄み液（固相のない）を保存
3. 沈んだ固体（白色）に 2 段蒸留水 20 ml を入れる
4. 超音波分散

写真 1, 2

<http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/ichinoide1.jpg>

<http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/ichinoide2.jpg>

左は、温泉水そのもの

右は、遠心分離して固相を除去したもの（上澄み液）

遠心分離により、透明になった。

つまり、色がつく原因のものは固相になった

可能性 1

シリカコロイドによる着色

可能性 2

シリカコロイドに色の原因のイオンが吸着

可能性 2 は、遠心分離で得た固相の色が白色だったことから可能性が薄い。

その固相に 2 段蒸留水 20 ml を入れて、超音波分散し

た写真が

<http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/ichinoide4.jpg>

左は、温泉水そのもの

真ん中は、遠心分離して固相を除去したもの（上澄み液）

右は、固相に 2 段蒸留水 20 ml を入れて超音波分散したもの

写真では見えにくいですが、右はほぼ元の青白い色を呈している。

というわけで、可能性 1 が大です。

なお、最初見えた、浮遊物はトルエンに溶解することから、有機物であると判断しました。

このシリカコロイドは小さいためにまるで溶液のように見えたわけです。

(2) 電子顕微鏡写真

いちのいで会館の温泉水に含有されるシリカ粒子の電子顕微鏡

写真はこちら：

<http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/ichinoide6.jpg>

バックに見える、大きな孔は、電子顕微鏡サンプルを作るときに用いた、「マイクログリッド」という、膜です。

シリカコロイドは全て球形であることがわかります。

また、左下のバー（直線）は、400 nm (nano-meter) を表すスケールです。非常に小さな粒子であることがわかります。

20 nm ~ 0.2 μm くらいのシリカ粒子と思います。

結晶性と組成について：

形は球形で、アモルファス（非晶質）であることが X 線などの解析によってわかりました。

なお、FT-IR で分析したところ、シリカ組成であることがわかりました。

球形シリカ粒子は、高いアルカリ領域で加水分解により合成されますので、地下深部で高アルカリ、高温で生成したものと推測されます。

(3) pH やメタケイ酸濃度の分析

20.0 で pH 8.438

pH 標準液 6.86, 9.18 を校正用を使用。

pH メーターは東亜電波の高性能 pH メーター

ICP で Si 濃度を求めたところ、

2.706 mmol/L

でした。

これを H₂SiO₃ (分子量=78.09958) の標記に変えると

211.3 mg/L

となります。

(4) なぜ、青いのかの考察

Rayleigh 散乱の概念を導入します。

粒子によって散乱される強度 I は

$$I = \frac{8\delta^2 \alpha^2}{r^2 \epsilon^2} (1 + \cos^2 \theta)$$

で表されます。

ここで、 α は円周率、 ϵ は粒子の分極率（粒子の粒径に比例する量）、 r は粒子から散乱光測定点までの距離、 λ は光の波

長、 は散乱角（透過光を0とする） です。

このように、粒径が小さくなると短い波長、つまり青色は散乱しやすいのがわかります。

こうして、コロイドが青白くなる、って寸法で、その粒径はどのくらいか、かなり粗く見積もったところ、シリカと仮定すると、数十 nm 程度でして、電子顕微鏡の結果と合ってしまうわけです。

で、この散乱強度を紫外可視分光光度計でいわゆる、UV スペクトルをとりました。

<http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/ichinoide7.gif> は、紫外可視分光光度計による測定結果を示しています。可視光青色領域の 400 nm 以下から、紫外領域まで、散乱が観察されます。

なお、赤い方は、遠心分離でシリカコロイドを固相として分離し、蒸留水を加えて再分散したもので、元の温泉水よりも散乱効果が低いことがわかります。これは、十分に分散できなかったことを示しています。

（5）コロイド溶液の見分け方

さて、いちのいで会館の温泉水がコロイドであることを簡単に見分ける手法を説明します。

食塩の飽和溶液をたとえば、10 ml の温泉水に 1～2 ml 程度加えると、コロイドならば、凝集して沈殿します。凝集とは、分散しているコロイド粒子同士が分子間力という力で集まることで、個々は独立ながら、凝集体として大きくなります。丁度、団子を丸めて大きくした感じです。凝集体として大きくなるともはや、分散できないので、比重が水よりも大きいと沈殿します。

<http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/ichinoide5.jpg> は、左側が、温泉水。右側は、温泉水に、KCl（塩化カリウム）を混ぜて、1 mol/l KCl 溶液としたものです。2～3時間で完全に凝集体となって沈殿しました。右側の底にこずんでいるのが、そのシリカコロイド凝集体です。

以上、これまでの分析により、コロイドによる青色着色が明らかとなりました。

附記：

Roba@別府さんより知らせて頂いた、分析表

pH8.4（気温 16℃）

主成分は(mg)

Li+ 6.9

Na+ 753

K+ 76

Ca2+ 31

Cl- 1190

Br- 3.9

SO42- 181

HCO3- 24

CO32- 29

HBO2 58

H2SiO3 468

源泉温 101.8

謝辞：

わざわざ温泉水を送っていただいた藤田さんに深く御礼申し上げます。

温泉の化学 復刻版

口上：

以前からたびたび、本MLや主にみちのく温泉MLで話してきた、温泉に関しての化学的な切り口について、再掲する。復刻版執筆に関しては、質問などへの回答も加味して、できるだけわかりやすいように記述した。

温泉の化学 復刻版 No.1 「pH」

まず、pHの定義から説明しましょう。

なお、^は上付、_は下付を意味します。

1. 定義

水素イオンの活量(mol/l)の逆数の常用対数 あるいは、活量の常用対数の負の値。つまり、水素イオンの活量を a とすると、

$$\text{pH} = -\log(a)$$

のような関係になります。

pH = 7 というのは、 10^{-7} mol/l の水素イオンの活量になっているということです。

2. 負の値もありうる

pH = -1 というのは、 $10^1 = 10$ mol/l の水素イオンの活量になっていると

いう意味です。pHにも負の値はありうるわけです。

3. 水素イオン活量とは

水素イオンの活量とは、希薄溶液では、水素イオンの濃度、ということばに置き換えてもかまいません。が、厳密には全く相容れない概念です。

活量とはその物質の濃度に物質がどれだけ力を発揮できるか、というパラメータ、活量係数をかけたものを指します。

その物質がその濃度における役割を100%出している場合には、活量 = 濃度となり、活量係数は1です。100%発揮するには、

純水や希薄溶液であることが条件になります。

実は、高校の化学の教科書、大学の教養の化学の教科書には、pHの定義として、この「水素イオン濃度」が使われています。実は、これは間違いなのです。このことを知らない、ど阿呆教師どもが、たくさんいて、化学をより嫌なものにしているのです。たとえば、pH=0では水素イオン濃度は、1 mol/l と思ってしまいますが、実はそうではなくて、水素イオンの活量が1 mol/l なのです。

4. 水素イオン活量と水素イオン濃度の関係とは

物理化学という分野は、ある意味、理想（理論）と現実（実際に起こっている現象）を如何に結びつけるか、ということに苦勞する学問です。水素イオン活量は現実の世界、水素イオン濃度は理想の世界の産物です。

厳密には、どのpHにしる、理想とは呼べないのですが、通常の物理化学においては、そこをうまいこと、ごまかしごまかしながら、やっています。

そのごまかしが、上で述べた、活量係数というやつです。換言すれば、理想と現実を結ぶ架け橋「活量係数」とも言えます。

これは、

$$\begin{array}{l} \text{あるイオンの活量} = \text{そのイオンの濃度} \times \text{活量係数} \\ \text{(現実)} \qquad \qquad \qquad \text{(理想)} \qquad \qquad \qquad \text{(架け橋)} \end{array}$$

という式で表せるもので、活量係数が、大体0.99 - 1.01の範囲にあると、理想 = 現実 というふうに結んでいます。

たとえば、理想溶液だと、あるイオンが、1 mol/l に匹敵する働き（エネルギー）を持っているが（このとき、1 mol/l をイオン濃度とよぶ）実はそんなに働けなくて0.8 mol/l 程度しか実力を出せない（活量）というようなことを想像してみてください。（わかんねえかしら？

（この場合の活量係数は0.8）

東北新幹線やまびこに乗車したとしてください。

東京 - 仙台 2時間の旅。席に座ってばかりはちと窮屈。ということで、足を投げ出したり、居眠りしたり、トイレにいったり...

このとき、あなたの働き = エネルギーはその車両の任意の場所に行けることだとします。

A. 自分一人しか、その車両にいないとき・・・自由！！！！

B. 席が満席のとき・・・隣の奴が立ったり座ったり、うっとしい

C. 200%乗車率でしかも、自分は立っている・・・身動きとれんわい

上記A - Cのケースを考えると、Aでは自分がやりたいようにやれますので、理想溶液に該当します。つまり、自分が行きたいところに行けます。このとき、活量係数は1となります。

C.では、身動きとれないので、自分の実力は発揮できなく、ストレスがたまったりします。この状態を濃厚溶液と呼びます。他のイオンが邪魔で自分が動きたいように動けない.. 活量係数は、1よりずっと低くなります。たとえば、0.5とか。

Bのケースが、両者の中間。

Cのケースでも、若い女の子のしかもピキニ姿の満員で、自分一人男！！というときと、サングラスをかけた怖そうな、おにいさんばっかりの満員状態を比較すると、後者の方がよっぽどストレスはたまるでしょうね。こういうように、同じ溶液濃度でも、共存するイオンの種類によって、活量係数は変わります。つまり、同じpHの温泉があったときには、共存するイオンの種類とその濃度によって、実際に液中に存在する水素イオンの濃度は異なる、ということです。玉川温泉のpH 1.0 - 1.2の温泉水は、実験室で作る塩酸溶液0.1 mol/lとは違うぞ、ってことです。

さて、pH=1あるいは13くらいでは活量係数は、0.6 - 0.8くらいだろうと予想されます。つまり、理想溶液と現実との間に20-40%程度の差ができてしまう、というわけですが、温泉の分析はあくまでも目安にすぎない、ということになると、ま、pH = 1 - 13の間は、相互に比較してもいいでしょう、と、目をつむりましょうか？

結局、温泉における分析値を相互に比較する場合は上記のことを念頭におかれませうお願いします。

（注：水素イオンに限らず、すべてのイオンは活量と濃度に関して、上記のような関係を持っています）

5. 純水における水のイオン積とは

純水や、理想溶液（上記、活量とイオン濃度が等しいとおけるときの理想溶液、といいます）では、水素イオン濃度と、水酸化物イオン濃度の積は温度が一定ならば、一定です。たとえば、25 だと、

$$\text{(水素イオン濃度)} \times \text{(水酸化物イオン濃度)} = 10^{-14} \text{ (mol/l)}^2$$

となります。

6. 任意のpHにおける水酸化物イオン濃度

つまり、どんなpHにおいても、 H^+ （水素イオン）濃度と、 OH^- （水酸化物

イオン、昔は水酸イオンと言った)濃度の積は、一定である、ということの意味しています。たとえば、pH = 4だと、希薄溶液という仮定の上で、水素イオンの活量 = 水素イオン濃度 = 10^{-4} mol/l ですので、水酸化物イオン濃度 = $10^{-14} / 10^{-4} = 10^{-10}$ になり、pH = 10だと同様に、水酸化物イオン濃度 = 10^{-4} となります。

7. アルカリ性なのに単純泉というのは変?
アルカリ性、というのは、大体 pH = 8 以上です。この pH だと、上の計算から、水酸化物イオン濃度は、 10^{-6} mol/l 程度。この温泉の比重が1だとすると、この濃度は、0.017mg/1kg 程度 という極めて希薄な溶液です。

イオンには必ず対イオンといいまして、陰イオンなら陽イオンがあるって言って、必ず同じ濃度の逆のイオンが存在します。上記の場合、 10^{-6} mol/l の OH^{-} (水酸化物イオン) ですので、これと同じ濃度の陽イオンとして、 Na^{+} などのイオンがあり、それらが、 10^{-6} mol/l 溶けているはず。たとえば、ナトリウム Na^{+} イオンが同じ濃度 10^{-6} mol/l 溶けているとしても、比重が純水と同じと仮定すると、わずかに、0.023 mg/1kg 程度の極微量になります。

まとめますと、
pH = 8 で 水酸化物イオンとナトリウムイオンの溶存質量濃度合計は
 $0.017 \text{ mg/1kg} + 0.023 \text{ mg/1kg} = 0.040 \text{ mg/1kg}$
となります。

同様な計算で、水酸化物イオンの対イオンをすべてナトリウムイオンと仮定して、

pH = 9 で、 OH^{-} : 10^{-5} mol/l (= 0.17 mg/1kg)
= Na^{+} イオン濃度 = 0.23 mg/1kg
合計 = 0.40 mg/1kg

pH = 10 で、 OH^{-} : 10^{-4} mol/l (= 1.7 mg/1kg)
= Na^{+} イオン濃度 = 2.3 mg/1kg
合計 = 4.0 mg/1kg

pH = 11 で、 OH^{-} : 10^{-3} mol/l (= 17 mg/1kg)
= Na^{+} イオン濃度 = 23 mg/1kg
合計 = 40 mg/1kg

pH = 12 で、 OH^{-} : 10^{-2} mol/l (= 0.17 g/1kg)
= Na^{+} イオン濃度 = 0.23 g/1kg
合計 = 0.40 g/1kg

pH = 13 で、 OH^{-} : 10^{-1} mol/l (= 1.7 g/1kg)
= Na^{+} イオン濃度 = 2.3 g/1kg
合計 = 4.0 g/1kg

(注: pH = 12 以上ではもう希薄溶液、つまり理想溶液とはよべないほど、理論と実験がずれてきます)
上記のように、pH = 13 でしょうやく、単純泉の範疇から出ることができるわけで、強アルカリ単純泉は、pH 的には何ら不思議はないわけですね。

なお、温泉の pH を左右する原因については、また後日説明します。

8. 温泉分析表の pH 表示は源泉温度? 温度と pH の関係は?
温度と pH の関係は、結構敏感です。25 で pH = 3 のものがあると仮定します。これを 40 で測ると、(上記の説明のように、共存イオンの種類と濃度にもよりますが) 大体、pH = 2.6 - 2.8 くらいになります。これは、素直に、水素イオンの活量(活性と呼んでもかまいません。英語では activity と呼んでいます)が温度ともに上昇するからです。つまり、源泉温度のときの pH の方が、冷めたときよりも高い可能性が大きいです。ところが、分析表の pH は常温つまり 25 の値です。なお、この温度以外の場合には、() 内に計測したときの温度が併記されています。

また、「水のイオン積」ですが、温度によって次のように変化します。共存イオンがない場合です。

0	$10^{-14.94}$
10	$10^{-14.54}$
20	$10^{-14.17}$
30	$10^{-13.83}$
40	$10^{-13.54}$
50	$10^{-13.26}$
60	$10^{-13.01}$

温度が高いと水素イオンも水酸化物イオンも興奮して活発になる、ってことですね (^^)

温泉の化学復刻版 No.2 「浸透圧」

浸透圧は、モル濃度にはほぼ比例します。電解質(陽イオンと陰イオン)を含む温泉では、ファントホッフの係数を測らないと正確には出せませんが、決して質量で定義できる物理量ではないのです。

簡略化した式: (浸透圧) = $i R T C$
 i はファントホッフの係数、 R は気体定数、 T は絶対温度
 C は溶液中の全成分のモル濃度(mol/l)

温泉の低張性~高張性は、溶存物質総量と凝固点の両方を加味することにより、極めて簡便に、かつ、単なる比較材料として提供されているにすぎません。

従って、高張性といいながら、入浴後あまり感触がないとか、低張性といいながら、成分が染みついたような感じを受けるとか、いう表記とは離れた感じを受けることもありますね。
もちろん、入浴感は浸透圧の影響だけではないのですけど。

ちなみに、鉱泉分析法指針による定義です。

	溶存物質総量	凝固点
	(g/kg)	
低張性	8 未満	-0.55 以上
等張性	8 以上 10 未満	-0.55 未満 -0.58 以上
高張性	10 以上	-0.58 未満

ここで、凝固点を判断材料にする理由は、モル凝固点降下が、やはり同様な記述（モル濃度とファントホッフの係数）で定義されるため、本来の物理化学の定義に少しでも近づけようとする意図があります。

モル凝固点降下： $T = -iK m$

i はファントホッフの係数、 K は溶媒のモル凝固点係数
 m は溶液中の全成分の重量モル濃度 (mol/kg)
(1mol/l 以下の希薄溶液では、 $m = C$ としても差し支えない)
水の場合は、 $K = 1.86$ (K kg/mol)

たとえば重金属ばかりを含む温泉で溶存物質総量が 10 g/kg 以上になって高張性の範疇に入る場合でも、モル濃度で見るとそんなに大きくなくて、凝固点が -0.58 未満である場合があります。その場合は、等張性以下になってしまいます。

温泉の化学復刻版 No.4 「イオンの話」

温泉の分析表や温泉の解説書、案内などには、イオンという文字が使われることが多いのですが、一体イオンとはなんのことでしょうか？ というのが今回お話しする主題です。

簡単のために食塩泉 = ナトリウム - 塩化物泉を例にとりましょう。
家庭で料理のときに使う食塩は精製塩が多いのですが、その主成分は、塩化ナトリウム NaCl というものです。この塩辛さを感じる要因は、舌の味蕾へのナトリウムイオンと塩化物イオンの吸着（ひっつくこと）によるものと言われていますが、驚くべきことに未だそのメカニズムは明かではありません。同じように塩辛さを感じるものに、塩化リチウム LiCl があります。蛇足ながらこちらは、原始の海を体内に再現している人間の細胞液には相容れないものであることから、排出しようとして強い嘔吐を促しますが、味蕾で感じる味は、まさしく塩化ナトリウム NaCl と同じです。

NaCl は水に溶かすと、ただちに解離して、ナトリウムイオン Na^+ と塩化物イオン Cl^- になります。溶かす前はどうかだったかという、イオン結合という緩やかな化学結合で結びついたものでしかないので。対比されるのは、砂糖でこちらは、ショ糖 $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ が主成分ですが、水に溶かしても、イオンができるわけではなく、分子状と言われる状態で溶けています。つまり、水に溶けるのは、イオンと分子、両方で、それぞれの状態は異なっています。

NaCl は Na^+ と Cl^- に分離して溶けていますが、全体の数は同じで、電氣的に中性を保っています。じゃあ、どっちかが多くなったらどうなるんだ、ってとき、たとえば、 Cl^- が多くなったら、電氣的な中性は保てないじゃないか、ってことになりませんが、いえいえそうではなくて、水 H_2O が若干解離してできている、 H^+ が電氣的な中性を保つように、多くなります。このとき、先に「pH」のときにお話した、水のイオン積（25 の理想溶液では、 10^{-14} ）を保つように、 H^+ イオンの増加と共に、 OH^- は少なくなります。つまり、水素イオン濃度が大きくなるので、結果的に pH は下がります。

このように、陽イオン (+ をもつもの) と陰イオン (- をもつもの) は厳密に同じ数になるように、溶液の中で起こっているのです。これを専門的には、酸塩基平衡とかいいます。

さて、イオンとは何でしょうか？

ナトリウム原子の構造は、陽子（プロトン）とよばれる + 電荷を持つ核子（原子核を構成するもの）が 11 個、通常中性子（ニュートロン）とよばれる電荷を持たない核子が 12 個（この数が違うものも多少あるが、それは同位体とよばれる）で構成される、原子核と、その周りを定まった距離を置いて飛び回っている（正確には飛んでいるわけではない）電子（エレクトロン、- 電荷を有し、その電荷は電気素量と呼ばれる値に等しく、また、陽子 1 個分に正確に等しい）11 個から、成り立っています。

原子核はいわば、太陽で、電子は火星、地球のような太陽系の惑星と考えてもいいでしょう。

電子は規則配置されていて、古典的な解釈（現在はかなり違うが）では、内側の軌道から、2 個、8 個などと決まった数で収まっていきます。そうすると、1 個が一番外の軌道にぼつんと一つだけ存在する（最外殻電子と呼びます）ので、収まりが悪くて、この一番外の電子は離れていきやすいのです。これが離れると、Na 原子はイオン化されて、 Na^+ となる、と表現されます。一方、塩素は詳しい説明は省きますが、最外殻電子が 7 つで、もう 1 つあると、収まりがいいので、電子をどっかから 1 つ頂きたい、と常に思っています。塩化ナトリウムはこうした、利害関係が一致したもの同士が、電子を 1 個ずつ交換して、仲良くなった化学結合でできています。

それが、水に溶けると、自由に水の中を泳ぐようになり、これが解離、という現象です。この状態では、もはやお互いのしがらみはないので、全くの自由です。

食塩 = 塩化ナトリウムを溶かした水に、ちょっとだけ石膏 = CaSO_4 を入れてみましょう。

石膏も水の中で解離して、カルシウムイオン Ca^{2+} と硫酸イオン SO_4^{2-} になります（硫酸イオンの詳しい話はまた次の機会です）。そうすると、水の中には、ナトリウムイオン Na^+ 、塩化物イオン Cl^- と、カルシウムイオン Ca^{2+} 、硫酸イオン SO_4^{2-} の 4 種のイオンが存在します。え、これだけ？ いえいえ、あと、水素イオン H^+ と水酸化物イオン OH^- が存在します。以上、6 つのイオンができますが、これを分けることはできません。なぜならそれぞれ自由に泳ぎ回っているのですから。

蒸発させるとどうなるか、水素イオン H^+ と水酸化物イオン OH^- はひっついて水として蒸発してしましますが、残りのイオンはまた、互いに結びついて、塩になります。が、元の塩化ナトリウムと石膏にはもどれません。なぜなら、ナトリウムイオン Na^+ が、硫酸イオン SO_4^{2-} と仲良しになって、硫酸ナトリウムを作るわけでもなく、4 つが一緒になった、塩ができます（正確には、イオン化傾向とかいう物理化学的なファクターに左右されますので、全くの混合物になるわけではなくて、塩化ナトリウムと石膏の混合物のような感じにはなりません）ので、もはや塩化ナトリウムと石膏を分けることは、困難になります。

話を元に戻して、水の中に上の 6 つのイオンがあったときには、それぞれのイオンが自由に泳いでいる状態ですので、もはや、溶かす前の状態である、食塩と石膏という固体の性質はひきずっていませんので、食塩泉とか石膏泉とかいうのは、実はナンセンスなのです。そこで、温泉の新しい分類名で、食塩泉が、ナトリウム - 塩化物泉などと表記されるように、できるだけ、水に溶けている状態を反映して名付けようということになったわけです。この名前が必ずしも浸透していないのは、やはり食塩泉は飲むと塩辛いから、ああ、これは食塩水に似ていると、人間の感覚に近いからでしょう。

また、上の 6 つのイオンの混合物を飲んだ場合は、単独の水溶液を飲んだ場合とかなり違う感じを持つかもしれませんが、それが温泉それぞれの特徴であると考えた方がいいでしょう。

以上のように、温泉水に含まれているイオンは多種多様ですが、それぞれのイオンは自由に泳ぎ回り、それが固体となった状態とは、全く違う世界を作っているのです。

さらに、温泉水にはコロイドと呼ばれる非常に小さな固体も存在し、実はそれは、砂糖（ショ糖）の延長線なのです、という話は、またいずれ。

温泉の化学 「硫黄七変化」その 1

硫黄泉、石膏泉、芒硝泉、明礬泉など、硫黄がからむ温泉は多いのですが、みんな同じ硫黄なんですか？今回はそれについて化学的に考えてみましょう。

まず、硫黄の酸化状態について考察してみましょう。

酸化状態、といきなり難しい言葉が出てきましたが、これは、ある元素が金属なのか、酸化物などの化合物なのか、ということに関連しています。たとえば、鉄は溶鉱炉でできますが、原料は、ヘマタイト $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ という酸化鉄です。これを石炭で還元（金属にすること）して、鉄を作っています。この場合、ヘマタイト中に含まれる鉄 Fe は、 $3+$ （電子が 3 つ少ない状態といえます）で、作った鉄は金属で 0 価となります。つまり、各原子の中の陽子と電子の数が合ったとき、金属状態の 0 価、電子の数が不足した場合は、 $1+$, $2+$, $3+$ のようになり、電子の数が多いと、 $1-$, $2-$, $3-$ のようになります。

厳密には価数は、 $+1$, $+2$, $+3$, -1 , -2 , -3 のように表記します。

たとえば、食塩は水中で、 Na^+ と Cl^- になってイオンの状態にいますが、ナトリウムは、 $+1$ 、塩素は -1 の状態なのです。

話を元に戻して、硫黄は、下記のように酸化されて、酸化数が増えます（）内は酸化数です

$\text{S}(2-) \rightarrow \text{S}(0) \rightarrow \text{S}(2+) \rightarrow \text{S}(4+) \rightarrow \text{S}(6+)$

それぞれ該当する化合物は、

$\text{S}(2-) = \text{H}_2\text{S}$ （硫化水素）、 FeS （硫化鉄）、 CuS （硫化銅）など

$\text{S}(0) =$ 単体硫黄 < 元素硫黄 > （黄色）

$\text{S}(2+) = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ （次亜硫酸ナトリウム）

$\text{S}(4+) = \text{SO}_2$ （亜硫酸ガス）、 Na_2SO_3 （亜硫酸ナトリウム）など

$\text{S}(6+) = \text{H}_2\text{SO}_4$ （硫酸）、 Na_2SO_4 （硫酸ナトリウム、芒硝）、石膏、明礬など、です

鉱物では通常は、硫黄は $\text{S}(0)$, $(2-)$ の状態にあります。

空気に触れるとか、高温下で水に接触すると、硫黄は徐々に酸化され、 $\text{S}(4+)$, $\text{S}(6+)$ になります。

硫化物鉱物が固体状態でアルカリ水溶液にふれると、徐々に鉱物中の硫黄が酸化される、ということも知られています。地下でアルカリ性の高温水が鉱物、たとえば CuS （硫化銅）に作用すると、S が酸化されて溶けだしてきます。同時に Cu も Cu^{2+} となって溶けだします。

このように、硫黄は、硫化水素から硫酸イオンまで、いろんな酸化状態をとりまますので、いわば、七変化と言えるでしょう。

(続く)

温泉の化学「硫黄七変化」その2

温泉というと、色、感触などの他に、重要な要素として、臭い(におい)っていうのがあります。

臭いがするしない、は、温泉の pH に大きく依存しますが、どんなに pH を変えても臭いのしない温泉といえば、芒硝泉(芒硝=硫酸ナトリウム以外は存在しない場合)でしょう。

逆に、硫化水素泉の臭いはすごいですし、火山の近くの通称、地獄、と呼ばれるところでは、その臭いが立ちこめています。

一般に、臭さの順も

$S(2-) > S(0) > S(2+) > S(4+) > S(6+)$

と言えるのでは、と、思います。

つまり、

硫化水素 > 単体硫黄 > .. > 亜硫酸ガス > ..

と。亜硫酸ガスも相当に臭いですが、臭いよりも酸化性気体独特の、目にしみる、っていうのがあります。

さて、このうち、水に溶けるのは、単体硫黄(Sは0価)以外ですので、工業用硫黄を買ってきて、家の風呂釜を壊すだけで、何の得にもならないものと思われまます。

天然の湯ノ花は、その点、硫黄以外の硫黄化合物をたくさん含んでいまずので、温泉と同じ効果は得られないものの、風呂でお湯に溶けて、効果を発することが期待できますね。

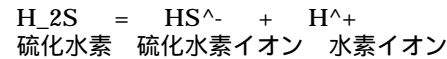
注意したいのは、風呂釜です。硫黄は、水に溶けず、かつ、疎水性ですので、大抵は表面に浮かぶのですが、小さい粒子はコロイドとなって、風呂水中に分散します。湯ノ花風呂をやったあとは、すぐに釜を水ですすぎましょう!

さらに、風呂水の温度が下がると、沈殿する傾向にもあります。風呂桶の底にざらざらと硫黄が残ってしまいます。

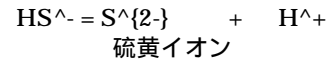
さて、このうち、硫化水素に着目しますと、硫化水素は水に溶けますので、下記のようなイオンの解離反応を起こします。

イオンの解離反応とは、食塩が水に溶けて、 $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ となるような反応を指します。

#_は下付、^は上付を意味しています



さらに、硫化水素イオンは



のように水中で解離反応を起こします。

水素イオン濃度が高い(=pHが低い)と、反応式の右辺のイオン量が多くなりますので、上の反応は左の方向に向かいます。

#ル・シャトリエの平衡の法則、といいます

一方、

硫化水素は水に溶けることのできる量(溶解度)が温度で決まっていますので、温度が上がると、硫化水素は出やすいのです。

結局、硫化水素が含まれている温泉では、酸性が強く、温度が高い温泉ほど、臭い、ということになります。また、療養泉として、硫黄イオン S^{2-} の効果を得るためには、アルカリ性泉の方がいい、ということもわかります。

なお、

鉱泉分析法指針における、総硫黄は、硫化水素イオン(HS^- 、 $S(2-)$)と次亜硫酸イオン(チオ硫酸イオンが実は正しい、 $S_2O_3^{2-}$ 、 $S(2+)$)と、硫化水素(H_2S 、 $S(2-)$)の総和を指し、温泉水 1 kg 中に、2 mg 以上含有されていると、硫黄泉と言います。

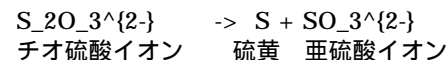
(続く)

温泉の化学「硫黄七変化」その3

硫化水素の発生は、温度と pH に依存しますが、亜硫酸ガス SO_2 はどうかってことが、主題です。

温泉分析表(分析表の見方は別稿参照)をよく見ると、チオ硫酸イオン $S_2O_3^{2-}$ (今回も、_は下付、^は上付です)が明示されていることがあります。

このチオ硫酸イオンは、硫黄イオン S^{2-} が酸化されてできたものですが、これは下記のように分解する性質があります。



温泉の総硫黄にチオ硫酸イオンを含めるのはこの分解反応を想定しているわけで、チオ硫酸イオンは単体硫黄を生成する元とも言えるからです。もう一方の亜硫酸イオンはどうなるのでしょうか。

水中では
$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_3^-$$

亜硫酸イオン 水素イオン 亜硫酸水素イオン
$$\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$$

亜硫酸水素イオン 水素イオン 亜硫酸
という反応を起こしています。さらに、

$$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

亜硫酸 亜硫酸ガス 水
という反応で、亜硫酸ガスを発生させます。

硫化水素と同じように、亜硫酸ガスは温度が高いと溶解できずに、外に出てきます。また、酸性が強い(=pHが低い)と亜硫酸ガスが発生しやすいこともわかると思います。

亜硫酸ガスは四日市喘息などの原因ともなったもので、ちまたには結構あふれているもので、酸性雨の原因の一つにもなっており、特に中国では深刻です。石炭中には多くの硫黄を含むのですが、燃やすときに亜硫酸ガスが発生するわけです。

ただ、温泉の場合は地上に出てくるときに、出るべき亜硫酸ガスは出尽くしているのです、大丈夫でしょうし、水中ではそれほど安定ではないです。

また、チオ硫酸イオンが含まれている温泉水はpHが高いので、それが分解することもあまりないですが、これに酸を入れると結構面白い現象が見られるものと思います。つまり、硫黄の析出と亜硫酸ガスの発生です。

しかし、強い酸(pHが1程度)になると、
$$\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-}$$

水 チオ硫酸イオン 硫化水素 硫酸イオン

となる反応も進行し、研究者の中には、硫酸イオンの生成はこの反応によるものとする人も多いです。

(続く)

温泉の化学「硫黄七変化」その4

前回までに、硫黄の酸化数の変化についてお話ししましたが、今回は、酸性泉に多く含まれる、硫酸のお話です。
秋田の玉川温泉は強酸性で知られていますが、温泉の化学・玉川温

泉のところでもお話ししたように、その特徴の一つとして、溶存する塩化物イオン(Cl⁻)濃度と硫酸イオン(SO₄²⁻)濃度の関係があります。日本の大多数の温泉は、硫酸イオン濃度(モル濃度ベース)の方が、塩化物イオン濃度よりも多いのですが、玉川は逆に、塩化物イオン濃度が高いことを特徴としています。これは火山型温泉(別の項でお話しします)でも、新しい火山活動に影響されていることを反映しており、いわば"新鮮で若い"温泉である、と言えます。その硫酸の起源とは何か、が今回お話しする内容です。硫黄島の火山ガスの成分を調べると、1リットル中に980mlの水蒸気を含み、残りは二酸化炭素3~5ml、二酸化硫黄6~9ml、硫化水素0.5~2ml、塩化水素5~7ml、フッ化水素0.2~0.4ml、水素その他~1mlからなっているそうです。(S. Matsuo et al., Geochem.8, 165 (1975)) 二酸化硫黄はマグマに含まれる硫化水素等の硫黄成分が高温水蒸気と地下の高圧下で、酸化されてできたもので、これが地下の水面で水脈と接触し、硫酸泉となったと考えられています。以前お話ししたグリーンタフ系の温泉の硫酸イオンが海水に起源していたのに対し、こうした火山性の温泉の硫酸イオンは、マグマから直接上がってきた硫化水素等の硫黄成分のものであって、まさしく地球のエネルギーをまざまざと感じさせる、若い温泉と言えましょう。

こうした酸性泉で多く、硫黄が見られるのは、前にお話ししたように、硫化水素が地上に噴出した際に酸化されてできたものであって、お湯に含まれる硫酸イオンと同じ起源なのです。

じゃあ、なぜ酸性になるのでしょうか。
簡単のため、酸素による酸化反応を見て下さい。

$$2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$$

のように酸素と硫化水素が反応して硫酸になるからです。

硫黄の七変化、お楽しみ頂けましたでしょうか？
皆様のご質問、ご批判など、お待ちしております。

温泉の化学「火山性温泉」

酸性泉は一度入ったら病みつきになるくらい、温泉の特徴がはっきりした温泉と言え、多くの温泉愛好家は泉質と硫黄の香りを求めて歩きます。この酸性泉こそ、火山性温泉の代表選手です。ホント？が、火山性温泉の代表選手は実は食塩泉と言ったらどういう反応を示されるでしょうか。今回はこのお話です。
火山性温泉とは火山活動の熱エネルギーが直接温泉の熱源となっている場合を指します。溶存物質を比較検討することで、火山性温泉と火山に関係のない非火山性温泉を分けることは実は難しいのです。たとえば、硫酸イオンを含む温泉は、酸性泉、正苦味泉、石膏泉、

明礬泉、緑礬泉などいろいろとありますが、非火山性温泉のグリーンタフ温泉でお話したように、海水起源のものもあって、一筋縄ではいかないのです。

箱根火山を熱源にする温泉を例にとりましょう。

箱根火山の海拔0mでの地中温度構造(酒井,大木, 科学, 48, 41 (1978))を見ると、早雲山中心の120を最高に、ここを中心として山麓に向かうにつれ温度が低下し、湯本、金時山、芦ノ湖付近では30程度になります。湯河原の西の広河原にも70程度の高温帯が存在します。一方、泉質はどのように変化するか、3種の陰イオン、塩化物イオン Cl^- 、硫酸イオン SO_4^{2-} 、炭酸水素イオン HCO_3^- に着目して4種の泉質、酸性硫酸塩泉、重炭酸塩硫酸塩泉、食塩泉、混合型に分ける(酒井,大木, 科学, 48, 41 (1978))ことができます。

深さ数十mから湧出する酸性硫酸塩泉は、駒ヶ岳東側・芦ノ湯付近を中心とする地帯と大湧谷を中心とする地帯にあり、比較的高温の温泉群です。

重炭酸塩硫酸塩泉は深さ数百mの地下に貯留されている温泉で早雲山を中心に直径約4kmの円内に位置しており、カルデラの深層地下水と考えられ、泉温はせいぜい数十程度です。なお、これは酸性硫酸塩泉の地帯を含んでいます。

高温の食塩泉は中央火口丘神山東側山腹の早雲地獄の地下約300mから湧出し、地下水の流れとともに、早川溪谷に流れ出ています。混合型はカルデラ東側に発達し、高温食塩泉などと地下水が混合してできたものと考えられています。

さて、注目すべきは食塩泉で、火山深部の熱水系では食塩泉がまずできるものと考えられています。生成メカニズムはまだ不明な点もあるのですが、マグマ溜まりから高温高圧蒸気が NaCl とともに供給されているようです。吹き出たところに地下水等により水の供給が容易なところでは、 NaCl が優先的に溶け、硫化水素等は溶けにくいので、高温食塩泉となり(熱水卓越系)水の供給源に乏しいと、噴出時の圧力と温度の低下により、 NaCl の水蒸気中への溶解度が下がり、 NaCl が抜け、硫化水素等が残り、硫化水素の酸化によって酸性硫酸塩泉が形成される(蒸気卓越系)との説が有力のようです。前者の熱水卓越系の場合は、ケイ酸塩、炭酸塩の沈殿物が析出し、熱水を通じる通路を閉塞する現象が起こるようで、その場合は蒸気だけが通じて、高温食塩泉から酸性硫酸塩泉に変化するとされているようで、大湧谷の場合はこれに該当するのでは、と考えられているようです。

同様に高温食塩泉が見られるのは、雲仙(小浜)や登別が挙げられます。

さて、酸性泉では、硫酸と塩酸の両方が含まれていることが多いのですが、これはこの高温食塩泉由来の塩化物イオンと、硫化水素の

酸化によって生じた硫酸が共存している、と見るべきでしょう。玉川温泉の場合は特に塩酸の含有量が多く、いわゆる蒸気卓越系だけでは考えられないものを暗示しているように思います。ともあれ、同じ食塩泉でも、有馬温泉のようなタイプ、海水を起源とする海岸温泉型、など、いろいろあって、奥が深いですね。

温泉の化学「冷却と加水」その1

今日は温泉水の冷却と加水をテーマに、加水によって何の影響があるのかについて化学的に考えていきたいと思います。

源泉の温度が高い場合には、人が入浴できる温度に下げのために、空気による温度降下(冷ます)と、加水による温度降下の2つの方法があります。後者の方法ですと、容易に考えられるのは、温泉の成分が薄まる、ってことです。成分が薄まる、ってことはどういうことか、まず考えましょう。

例として、酸性泉の温泉水100、 $\text{pH}1$ を加水によって薄めるとどうなるでしょうか。人が入浴できる温度に下げのために、約4倍くらい水を入れることとなります。当然ながら、温泉水は薄くなり1:4で水を混ぜると、成分は1/5になる、というのが、単なる数学的な扱いです。

ところが、温泉はそう簡単ではありません。

まず、加水による効果を2つに分けてみましょう。

(1)希薄化 (2)温度降下

の2つの効果が考えられます。(2)の温度降下は、人が入浴するためにはどうしても避けられない問題ですので、別途議論するとして、(1)の希薄化をまず考えましょう。

酸性の希薄化がまずあります。 $\text{pH}1$ の温泉水を4倍の水で薄めると、 pH があがり、酸性が弱くなります(たぶん、 $\text{pH}1.8$ 程度には薄くなります)。もし硫黄が含まれていた場合には、硫黄全体の濃度も1/5になるほか、「硫黄の七変化」でもお話ししましたように、



の反応で、酸性が薄まる= pH が上がる=水素イオン濃度が下がるので、上記の反応の平衡は左に移動します。したがって、 S^{2-} 、 HS^- 、 H_2S 各成分の比が変わります。

全体が薄まった効果に加えて、こういう成分変動が pH の変化に伴って起こるので、源泉を分析したもとはかけ離れたものになってしまいます。さらに、 pH の変動で溶けていたものが沈殿してしまうという効果もあります。鉄イオンは pH が上がると沈殿しやすいのです。また、二価鉄(Fe^{2+} イオン)が含まれている源泉では、加水によって水に含まれる酸素が鉄を酸化し三価鉄(Fe^{3+} イオン)

になり、沈殿しやすくなることもあります。酸性泉でなくても、アルカリ性泉に加水すると逆にpHが下がってしまいます。ただ、中性泉では加水による問題は成分の希薄化だけと考えると良さそうです。

このように加水による温度降下はいろいろな問題を引き起こすので、加水されている温泉は源泉とは別物である、という認識が必要でしょう。

実際、温泉地に行くといろいろと源泉井戸はありますが、井戸によって成分濃度やpHが違うのはなぜでしょうか。

もちろん、元々の水脈が違う場合もありますが、多くは地下水の混入により、温度降下を起こし、成分希薄化&成分比変化があったからなのです。

続く

温泉の化学「冷却と加水」その2

加水による温泉の冷却には、分量や成分比の変化をもたらすことがわかりましたが、では、空気冷却による効果は何があるのでしょうか。

今回は、“冷ます”ことを考えて行きましょう。

地下では高温高压状態になっている温泉が地上に噴きだしたとき、すでに成分変化が終わっているのですが、それでもまだ、変化は進行中のことがあります。

たとえば、鉄を含有する温泉は元々は二価鉄 (Fe^{2+}) だったものが、空気酸化により、三価鉄 (Fe^{3+}) になったものが多いのです。鉱物として得られる鉄化合物のうち、温泉水に入りやすいのは、二価鉄イオンです。三価の鉄イオンは、元々水には溶けにくいのですが、この話はまた別の日にでもやります。二価鉄イオンが溶けだしてくると、温泉に硫黄分が混じっている場合には、温泉水は「還元性」なので、二価鉄は酸化されにくいのです。地上に噴出したとき、空気に触れて、酸化されるわけで、冷ますという行為は、この酸化を手助けしている、とも言えます。ですので、冷ますためなら、酸素のない条件で冷ます方が温泉にはいいのですが、現実にはなかなか難しいでしょう。

じゃあ、酸素のない条件で冷ました、とします。特に酸化反応なども起こらないので、温泉水には何の影響もないのでしょうか？

いえいえ、温泉水の温度が低下するために、溶けていたものが析出してることがあります。昔、中学校かどこかで実験をさ

れた方もおられるでしょうが、温度低下による、再析出現象というものです。食塩溶液が何かでやったと思いますがいかがですか？

別府の海地獄の青色も実は酸化ケイ素（シリカ）コロイドによるものであろうと推測されていますが、これも地上に出て、温度が下がり、溶けにくくなって、コロイドという固体の粒子となって析出したものです。

硫酸カルシウムなどの難溶性硫酸塩なども沈殿しやすくなります。

温度が低下したときに変化するのは固体だけではありません。溶液の中身も変化します。pHの話をしたときに、活量という話をしましたが、温度変化により、この活量も変化しますし、の変化の程度は各イオンによりまちまちですので、成分比の変化もありますし、pHも断然変わってしまいます。ただ、鉱泉の分析自体が常温でのデータですので、入浴時とあまり変わらないので意識しなくてもいいのですが、噴出したときの高温状態とは異なる、と理解してください。

さて、空気による「冷まし」で、あと一つ問題になるものがあります。それは、空気中の炭酸ガスです。

ガスの溶解度は一般に温度が下がると大きくなりますので、空気で冷やすと空気中の炭酸ガスが溶け込みます。

もし、カルシウムイオン Ca^{2+} があると、炭酸ガス CO_2 と水中で結びついて、炭酸カルシウム CaCO_3 を生成し、沈殿を起こします。二価鉄イオンがあると、やはり難溶性の炭酸鉄 FeCO_3 の沈殿を起こしますが、すぐに酸素により還元されて、赤い水酸化鉄の沈殿に変わります。

というわけで、単に「冷ます」ってことでも、温泉は変化します。まさに、温泉は生きている、ってことでしょうか。

源泉温度が高いためにやむを得ず、冷却しないとイケないわけですが、もし地下で地下水に触れることなく冷却可能な状態であれば、地上に出てから冷ますよりは空気に触れることがないだけ、まし、ということになります。

また、地上で空気冷却するときにはできるだけ短時間にやった方がいい、ってことも言えますね。温泉水と冷却水を直接触れさせずに、熱交換によって冷却する手法は、冷ます時間が短くなるだけ有効だと思います。

源泉温度が高いのもまた、頭痛の種、ですね。

（注）

なお、一般的に温度が高くなると溶解度も大きくなるのですが、

水酸化カルシウムのような、温度が低下すると溶けやすくなるものもあります。

温泉の化学「分析表の見方(1)」

温泉に浸かる前に、もし分析表があったら、それを見て入りたいと思うのは、自然でしょう。分析表の見方について、化学的な側面で解説していきたいと思います。

まず、温泉分析書が申請者によって公的機関に依頼され作成されますが、それ自体がいわゆる「分析表」になるわけではないです。また、温泉分析書も鉱泉分析法指針で行われた分析全てを網羅しているとは限りません。もっと言えば、鉱泉分析法指針に書かれた分析全てを公的機関が行っているわけではないのです。

この点を注意して、公衆浴場や宿の風呂場に貼ってある、分析表を眺めましょう。温泉法第13条によれば、

第13条

[温泉の成分等の掲示] 温泉を公共の浴用又は飲用に供しようとする者は、施設内の見やすい場所に、総理府令の定めるところにより、温泉の成分、禁忌症及び入浴又は飲用上の注意を掲示しなければならない。

とあり、総理府令がどのようなものかによって変わりますが、最低限、分析年月日、泉温、pH、成分と、成分から自動的に決定される、適応症・禁忌症について掲示することとなっています。

#温泉の化学「適応症禁忌症の資料」をご覧ください。

今回は、日付にまず注目します。日付がない分析表は重大な欠陥ですから、いきなり評価には値しません。温泉は経時変化しますので、あんまり古い分析結果は信用できません。特に火山性温泉の場合は成分変化が大きいので注意を要します。では何年前くらいのは信用できるのか、ですが、ケースバイケースですので、一概には言えませんが、私は10年以上も前の分析だと、眉に唾をつけながら入浴しています(笑)。

次は泉温。泉温はあくまでも湧出地における調査結果に基づいているもので、風呂のそれとは違うことに注意します。この値が、45を下回るものでしたら、風呂のお湯は沸かし湯である可能性が高いです(もちろん、冷泉にそのまま浸かる場合は除きます)。また、泉温は分析した気温によって左右される可能性がありますので、分析書には必ず外気温が記入されています。夏暑いときに40という泉温だと冬はそんなない可能性が高い、と判断しましょう。

(続く)

泉温で注意したいことは、泉温が概ね60以上ある場合には、風呂桶での自然冷却が難しいので、加水が熱交換などの手法で冷却されていることです。

「冷却と加水」については前にお話ししましたが、加水されていると、源泉とは全く違う温泉と考えていいわけで、60以上の場合、分析表の成分などのデータは実際の浴感と違うかもしれない、と考えて入浴した方がいいと思います。泉温を覚えておいて、風呂桶への温泉水の供給口に行きます。それが、泉温と同じ様な感じだったら、冷却されてないことがわかる、と思います。

次は、源泉名。温泉分析書は源泉毎に作ることが慣例ですし、温泉法を素直に理解すると、源泉毎の申請でないとおかしいわけです。源泉名に混合泉が書かれている場合は、混合後に別途分析した、と考えるべきですが、それもしない温泉もあるようです(実際に、体験しました)。

成分の違う源泉を2つ同じ量だけ足したとき、成分は平均化されるか、ということそうではないのです。成分で言えば、どちらか濃い方が、薄い方で薄められた、と考えた方がよく、加水と同じ様な影響があります。ですので、疑問をもたれたら必ず、混合した後、分析されたかどうかを尋ねた方がいいでしょう。また、源泉の所在地も気になりますね。それがかなり遠い場合は、途中での冷却をどのように防止しても泉温は下がってしまいますね。

次は、pH。ペーハーと読む人が多いようですが、間違いとはいえないまでも、外人には通じませんし、学会では、ピーえいちと発音する方が多いです。分析表のpHは、温泉水を25に急冷、あるいは加温して測定したものです。pHは以前お話ししたように、温度によっても変わるものですから、浴感とのずれがかなり出ます。また、急冷、加温という操作を行っているために、成分比などが変わり、溶存成分が出るなどの現象があったあとに測定されるものである、ってことも念頭においておきます。さらに、正確なpHの測定には30分~1時間程度かかりますから(みちのく温泉MLのオフ会で私が実演しました) その間に空気中の成分が溶け込むこともあります。

pHの詳細は以前の「温泉の化学」をご覧くださいとして、入浴前にチェックしておきたいことは上記の他、

1. pHが3以下だと雑菌などは含まれない酸性泉で、その代わり

皮膚の弱い人は注意が必要です。また、粘膜、特に目や耳などに刺激があります。また、石けんは使えず、タオルなど衣類も使用後きちんと洗わないとおかされる危険があります。なお、食酢の pH は 3.5 程度。イチゴやパイナップルもそのくらいです。ちなみに、一般細菌の最適 pH は pH7.0 付近、pH4.5 以下になると殆ど生育しません。カビの最適 pH は、pH4 付近であり pH3.0 以下では生育が抑制されます。食中毒の原因のボツリヌス菌・ブドウ球菌・サルモネラ菌・ウエルシ菌等は pH4.5 ~ 5.0 で生育し、毒素出します。

2 . pH が 10 以上ですと、皮膚を侵します。つるつる感はこのためですが、皮膚の弱い人は酸性泉以上に注意を要します。酸性泉の場合は、皮膚を侵しているわけではなく刺激として伝わっているのに対して、アルカリ性泉では皮膚に決定的なダメージを加えているからです。

(続く)

温泉の化学「分析表の見方(3)」成分分析

前回は泉温と源泉名、pH についての話でした。pH について補足しますと、水素イオン濃度(正しくは水素イオンの活量が大いとき) が大きいとき、すなわち、pH が低いときには皮膚が損傷を受けることはない、としましたが、たとえば、フッ酸のような酸では酸化ケイ素をも溶かすもので、pH が低いときに中に入っているイオンでその作用は変わりますので、注意が必要です。これについては、各成分の記述のとき書きます。

さて今回は、各成分の見方について説明します。

温泉の成分は湧出地現地だけで測るものとして、遊離硫酸があればその定量、現地処理しても変化する可能性のある、遊離炭酸ガス・炭酸イオン・炭酸水素イオンの定量(試験室に持ち帰って補正します) 鉄の 2 価イオンの定性定量試験(鉄 3 価イオンは試験室でも可能。2 価イオンは酸素ですぐ酸化されてしまうので)、要請があれば、IM 泉効計によるラドンの定量があります。ラドンは現地処理して試験室に持ち帰り液体シンチレーションカウンターによる定量もあわせて行います(後述のラジウムも同じ)。

さらに、ガス発生や硫化水素の有無を調べ(二酸化炭素と硫化水素以外のガス定量化しなくてもいい。硫化水素は現地処理して、できるだけ現地で定量するが、試験室でも定量し、値を補正することになっている) また、遊離硫黄の状況を調べることになっています。

この他、pH 測定、温度測定、湧出量測定と知覚試験も同時に行います。分析表に記入されていないかもしれませんが、これらは必ず現地でやることになっています。

また、試験室までの輸送途中に変化する可能性のある、アンモニア、バリウム、鉄、アルミニウム、マンガン、銅、亜鉛、鉛、リン酸、水銀、チオ硫酸、硫酸、砒素、炭酸水素、炭酸の各イオン、硫化水素、全硫黄、二酸化炭素、ラジウムについては、現地で鉱泉分析法指針に基づいた、現地処理を行ってから試験室に運搬し、分析をします。成分の分析で最も時間がかかるのはラジウムで、平衡状態で待つために、30 日以上必要となります。

他のイオンの分析は個々に指針にのっとって行われますが、成分表ができるまで少なくとも 1 ヶ月はかかるわけです。成分表を見ると、各成分はあつという間に分析が終了し、しかも同時に分析されたもののように思えますが、そうではないことをまず覚えておいてください。

その上で、各成分に目を通します。

単位を見ます。試料 1 k g 中の mg (ミリグラム) 単位で出ていますが、これらはすべて、25 のときの値に直したものです。また、ミリバルとは、mval のことで、m は千分の一を指し、val はグラム当量のことを指しています。グラム当量とは、成分の質量 g を各成分の分子量で割って、さらに価数(ナトリウムイオンだと Na^{+} などで 1 , カルシウムイオンだと Ca^{2+} で 2) を掛けたものを指します。モル mol を知っている方なら、モル mol に価数を掛けたものと記憶して下さい。但しこの単位は化学の分野では使わなくなっています。ミリバルはさらに千分の一にしたものです。

たとえば、 Na^{+} が x mg あったとき、

$$x \div 23 (\text{Na の分子量}) \text{ mval}$$

となりますが、 Ca^{2+} が x mg あったときは、

$$x \div 40 (\text{Ca の分子量}) \times 2 \text{ mval}$$

となります。

イオンの価数を掛けるってことをしていますが、これは実はナンセンスです。たとえば、炭酸イオン CO_3^{2-} と炭酸水素イオン HCO_3^{-} があつたとき、前者は、2 を掛け、後者は 1 を掛けるわけです。意味がないように思えますね。(^^;;

mval は規定度という概念の延長線にあつて、イオンの価数をかけることで、イオン全体の電気的な性質を統一させよう、という試みです。陽イオンと陰イオン、それぞれ分析して、mval の総計

(sum)を出して、それがほぼ同じなら、他の溶存成分は無視できるな、という判断を下せるわけです。陽イオン、陰イオンそれぞれの mval 計が大きく(10%以上)異なっていたら、分析の失敗か、無視できない溶存イオンがいるか、どちらかです。分析表で見るチャンスがあったら、陽イオンと陰イオンそれぞれの mval 合計が一致しているかどうかチェックするのも面白いかもしれません。

なお、酸性泉で溶存物質が少ない場合は、水素イオンの活量が効いてくることがありますので、陽イオンの mval 合計が小さくなっている場合があります。

あと、mval からミリモル(mmol)を出すには、

$\text{mval} \div \text{イオンの価数}$
としてやれば出ます。

イオンの価数は、たとえば、Ca⁺⁺ とか表記されていたら、2 価ですので、+, - の数を数えて判断します。最近の分析表では、ちゃんと Ca^{2+} となっている場合があります。

また、ミリバル濃度 = 規定度とは、1kg 中の質量 mg を密度(比重)で割って、各成分の分子量で割って、さらに価数を掛けたものであります。

さらに、ミリバル% = mval% というのは、陽イオンあるいは陰イオン全体を 100 として、それを各イオンに割り付けただけの、もっと意味のない、数字です。

ま、グラム当量的に見て、どのイオンが多いのか、という目安程度のものです。

今では、グラム当量という概念は、中和滴定等電気化学の分野で用いられているに過ぎません。

(続く)

温泉の化学 外論

温泉の掘削は、いろいろな地方公共団体で行われており、今年度限りで終わりになった、ふるさと創成基金事業で多く使われてきました。日本はいろいろな火山帯に属している、地熱の高い土地柄ですので、水脈さえあれば、地下 1000m 以上の深部から 25 以上の温泉が湧き出すのは、なかば当たり前とも言えます。さて、そう考えると、温泉って何だろうかな、と。いわば力づくで掘り当てた温泉って、天然の温泉と、言えるのかいかななどと思ってしまう。

そういう力づくの温泉は、あまりいい効果を生まない例を出してみましょう。

朝日新聞 asahi.com から

<http://www.asahi.com/flash/fnational.html>

愛媛県日吉村長選、出直しのはずが無投票

村おこしの温泉開発に失敗した責任を取って村長が辞職したのに伴う愛媛県日吉村長選が 2 日告示され、新顔で元助役の山本雅之氏（69）が無投票で初当選した。村議 5 人も村長に同調する形で引責辞職したため、村議補選（被選挙数 5）も同日告示されたが、新顔 4 人しか立候補せず、欠員 1 のまま無投票となった。村民の間には「選挙でこれ以上村政を混乱させたくない」との声が聞かれた。

日吉村は 1995 年度から 1 億 2800 万円をつぎ込み、村内で温泉掘削を始めたが、湯量が思ったよりも少なく、昨年暮れに断念した。村民から「税金が無駄になった」と批判が起こり、今年 1 月 19 日に山本光男村長が辞職。村議側も「連帯責任がある」などとして、定数 10 の半数にあたる 5 人が、2 月までに相次いで辞職していた。

温泉掘りに失敗した例で、こんなのは枚挙にいとまがないでしょう。

次は折角掘り当てても、ヒ素濃度が多かった、という悲惨な話。

津和野アット情報

<http://www.iwami.or.jp/ujin/sinbun.htm>

ヒ素問題間欠泉の噴き上げ断念

津和野町長「温泉開発は進めたい」

津和野町が鷲原地区で掘り当てた間欠泉に、多量のヒ素が含まれていた問題で十八日、町議会温泉開発促進特別委員会が開かた。自

噴を引き起していたガス発生地下 1500 m 付近が、最もヒ素湧出量が多いことが報告され、同町は間欠泉の噴き上げを断念した。ただ、深度によりヒ素湧出濃度が低い場所があることも分かり、中島蔵町長は「現在の泉源を利用した温泉開発は、計画通り進めたい」と答弁した。

1997 年 3 月、温泉調査のボーリング中、自噴し始めた間欠泉で、15 ~ 20 分間隔で 50 m 以上も噴き上がり、町は日本一と PR していた。温泉成分を調査したところ、1 L 当たり 17.2 mg のメタ亜ヒ酸（ヒ素量は 12.3 mg）が検出され、水質汚濁防止法に定める排水基準 0.1 mg を大きく上回り、温泉開発計画自体も危ぶまれていた。

同委員会では、町の依頼を受け昨年十一月から調査していた温泉掘削会社・特殊プラント工業が「地下 500 m までにヒ素のほとんどない温泉積水層を確認。自噴を引き起していたが、濃度の高い 1500 m 以深を埋め、600 ~ 900 m のヒ素鉱化帯からの湧出を防げば、濃度は自噴時の十分の一以下となる」と報告。良質の温泉で浴用では人体に害はないが、排出する際に、薄めて流すことによって基準もクリアできる、と説明した。

石賀裕明・島根大助教授（地球資源環境学）は「ヒ素は有機化すると安定、無害となる特性があり、自然界では有害なものではない」とバイオ利用のヒ素除去法などを示唆した。

中島町長は「間欠泉がなくなるのは残念だが、ヒ素対策が最重点。もともと、思いがけない産物で、最初からなかったと思えばあきらめがつく。温泉開発は新しい世紀に向けての重要な事業で、ぜひ取り組みたい」と話していた。（1 月 19 日読売新聞石見読売版）

次は、もう事業化されたものの、赤字が雪だるま式に大きくなった悲惨な例。

河北新報

<http://www.kahoku.co.jp/kou/19980513k.htm>

理想郷の転落（Ⅲ）ノ計画甘く事業費肥大

「バラ色の計画だった。首都圏からお客さんと呼んで地域を活性化させるリゾートの発想だった」

「武士の商法。最初から計画が狂っていたと言われれば、その通りだろう」

南陽市が約 40 億円を投じて建設した温泉保養施設「ハイジアパーク南陽」について、事業の経緯をよく知る市の関係者が、重苦しく振り返った。

「バブル崩壊の影響が痛い」「今でも狙いは悪くはなかったと思う」。弁明の言葉も聞かれたが、「旅行代理店任せの誘客見通しが

甘かったし、事業費が思ったより膨らんだ。誤算の背景分析は冷静だった。

ハイジアパークはそもそも「温泉活用の地域おこし」を目指した山形県の「クア・アルカディア構想」のモデル事業に指定され、計画が滑り出している。

(以下略)

一方で、バラ色の未来を予想しようとする方々も多くなります。(^^; その一例を。

四国新聞社

<http://www.shikoku-np.co.jp/html/tokusyuu/setonew/setonew-18.htm>

集客の目玉

観光客減少に沈む門前町に、光が差し込んだのは8年末。町内のホテルが相次いで良質の温泉を掘り当てた。ホテルの湯を町内の旅館に配り、町全体を「こんびら温泉郷」として売り出そう - “復興”の機運は一気に盛り上がった。

温泉掘削に成功したのは琴平グランドホテル紅梅亭(近兼孝休社長)と湯元ことひら温泉琴参閣(高木真作社長)の2社。紅梅亭は総工費1億5千万円で総ひのきづくりの露天ぶろを整備。温泉目当てのリピーターが増えるなど好評を博している。一方の琴参閣は昨年末に約45億円を投入して露天ぶろを備えた新館をオープン。2月には本館の改装なども終え、グランドオープンの予定だ。

町を挙げての温泉郷づくりは、湯量が豊富な紅梅亭の湯を町が買い取り、町内の旅館に供給する。12の旅館が“分湯”を希望しており、近く配管工事にかかる予定。山下正臣町長は「明石海峡大橋が開通する4月までに体制を整え、湯煙の里をPRしたい」と意気込む。

あるいは、
四国新聞社

<http://ww2.shikoku-np.co.jp/html/keizai/1998/kai02.htm>

オリビアン= 島に初の本格温泉

土庄町のリゾートホテル「オリビアン」はこのほど、小豆島で初の温泉を引き込んだ大浴場をオープンした。

同ホテルは昨年、地下約1,900メートル掘削、湯温42.7℃、日量260トンの単純温泉を掘り当てた。湯はオリーブの葉のような薄緑色で、神経痛や慢性消化器炎痛などに効果があるという。小豆島温泉「オリビアン」の湯」と命名。既に昨年秋から旧大浴場で使用してい

たが、今回は同浴場を全面改修し、サウナやうたせ湯、あわぶるなどを設置して本格的な温泉とした。利用できるのは宿泊客だけ。

最後に、これは、本当に温泉と言えるのでは、と思いたい例(^^;;
西日本新聞社

<http://www.nishinippon.co.jp/media/news/9810/1021.html>

福岡の都心、温泉が続々 博多漁港そば3カ所 地下200 300メートルから湯量も豊富 地元「新名所に」

博多漁港に面した福岡市中央区港地区で、地下200-300mから温泉が相次いでわき出し、大都市の新たな観光資源と関係者が注目している。水産食品会社の工場跡など3カ所で豊富な湯量を確認。同地区は鮮魚市場や「長浜ラーメン」で知られる屋台街の長浜地区に隣接した福岡市のウォーターフロント整備区域。地元は「温泉をラーメンに次ぐ全国ブランドに育て、福岡の新名所にしたい」と意気込んでいる。

温泉が出たのは港一丁目のトクスイコーポレーションの食品工場跡(約400平方m)と駐車場跡(約3600平方m)。一月にオープンした港三丁目の「ホテルマリナ福岡」(九階建て)。いずれもアルカリ性単純温泉。

(以下略)

ま、かくのごとく、温泉好きな日本人は多いのですが、さりとて、温泉は、入るだけではなく、雰囲気を楽しむものでもあったり、します。温泉が出ればo k的な考えをどこかで変えて欲しいな、と思う今日この頃です。

温泉の化学 外論、これまで。おそまつでした。

温泉の化学 - 外論・温泉と微生物 - 1 . レジオネラ菌

レジオネラ菌の命名のきっかけになったのは、1976年フィラデルフィア市で開催された在米在郷軍人(Legionaire)大会の出席者229名が発症し34名が肺炎で死亡した事件で、この原因菌がそれで、この在郷軍人から Legionella (レジオネラ菌) と名付けられました。殆どの細菌は増殖するのにブドウ糖などの糖を炭素源として必要としますが、レジオネラ菌は殆どの糖が存在し無い環境でも増殖できるのが特徴で、恐らく空気中の二酸化炭素を炭素源として利用するものと考えられています。この事件では、空調冷却水等で増殖しているのが発見されており、シャワー等で出る水しぶきやその水を飲むことで感染するそうで

す。その後、この菌には多くの種類があることがわかり、レジオネラ属菌と言うようになったようです。自然界の土壌や淡水中に存在する自由生活菌でもあり、停滞または閉鎖腔内で循環している人工環境水に入ると自然界よりも菌数が増えることが確認されているそうです。経気道感染や創傷感染により感染すると、肺炎を発症することもあり、重症の場合は死に至る場合もあるきわめて重大な菌なのです。

日本では、1980年に長崎大の先生によってレジオネラ肺炎の患者が発見され、厚生省も調査を開始しました。

日本で1983年以降1995年までに温泉旅行後にレジオネラ肺炎を発症した患者は5例、温泉または温泉旅館が関係したのではないかとされる（灰色の）患者が5例あったそうです。その後、飲酒後に温泉に入ろうとして、浴槽の中で転倒し湯を飲んだ人がレジオネラ肺炎にかかった例があるということです。

大阪市立大学医学部教授藪内先生らは、全国の40の温泉でレジオネラ菌の検査を実施したところ、17の温泉からレジオネラ菌が検出された、と1994年に発表しています。

検査されたのは、北海道から熊本までの共同浴場や温泉旅館の浴槽で、pH領域ですと、5～8.2までの、いわゆる中性から弱アルカリ領域で検出されました。

いずれも、溜めっぱなしの湯や、循環濾過している湯で、こういう温泉には呉々も、ご注意ください！

温泉の化学 - 外論・温泉と微生物 - 1. レジオネラ菌 その2

1. 特徴と生育条件

- ・好気性グラム陰性桿菌、コイル状あるいはラセン状の極鞭毛
- ・発育至適温度35～36
- ・至適pH6.9
- ・L-システインおよび微量の鉄を必要
- ・藍藻や緑藻などの藻類やアメーバなどと共生関係
- ・藻類が光合成によって産出した有機炭素化合物をレジオネラ菌が利用し、レジオネラ菌は藻類に二酸化炭素を供給しているものと考えられる。

2. 感染

- ・人から人への感染はない「日和見感染」
- 健康な人には固有の病原性を持たない菌（例えば人に常在している微生物）
- ・藻類やアメーバの生息場所がレジオネラ菌の感染源
 - ・発症率は1-9%。不顕性感染も多い
 - ・感染リスクの高い人：
ガン・代謝障害・慢性消耗性の疾患のある人・ヘビースモーカー・アルコール中毒者・高齢者など、抵抗力の弱った人

- ・リスクファクター
喫煙、慢性閉塞性肺疾患、免疫抑制状態；ステロイド投与、臓器移植、嚥下障害
- ・温泉における感染者
飲酒後の入浴、老人など

3. 症状

- ・潜伏期間：通常2～10日
- ・初期症状：全身倦怠感・筋肉痛・頭痛
- ・悪寒を伴って40前後の高熱を発し、一日以内に乾咳・呼吸困難といった急性肺炎症状、腹痛・下痢等の胃腸炎症状、精神錯乱などの症状
- ・細胞内で増殖する

4. 症状の詳細

- ・レジオネラ症 = 肺炎型とポンティアック熱型（風邪様）
ほとんどが肺炎型

5. 肺炎型のレジオネラ症

- ・初発症状は全身倦怠、易疲労感、頭痛、食欲不振、筋肉痛など不定の症状
- ・通常、咽頭痛や鼻炎などの上気道炎症状はみられない。
- ・喀痰はほとんど出ないが、数日後に膿性痰の喀出がみられるようになる。
- ・発病3日以内に悪寒を伴って高熱を発する。
- ・精神・神経学的異常の出現は本症の特徴とされ、全経過を通じて、逆行性健忘症、言語蹉跎、傾眠、昏睡、幻覚、記憶力低下、四肢の振せん、頸部硬直、小脳失調などがみられる場合がある。
- ・高熱はステロイド剤に反応しにくく、胸部に異常陰影が出現してからは重篤感があり、適切な治療がなされないと発病から7日以内に死亡する例が多い。

6. ポンティアック熱型

- ・発熱で平均38時間の潜伏期の後、悪寒、筋肉痛、倦怠感、頭痛で発症
- ・6～12時間以内に悪寒を伴った発熱が出現し、胸部X線胸水の貯溜がみられることがあるが、肺炎像はみられない。
- ・その他の症状

悪心、下痢、腹痛、関節痛及び咽頭痛などの上気道炎症

多くの患者は5日以内に無治療で回復するが、基礎疾患を有する患者では治療が遅れ、健忘症や集中力低下などの症状が数カ月続くことがある。

- ・死亡例の報告はない。

7. 治療法

- ・抗菌薬療法が中心、細胞内寄生菌であるため、食細胞内に移行性の高い脂溶性で細胞内に入る抗生物質の投与
マクロライド系、ニューキノロン系、テトラサイクリン系、リファンピシンを使う。
軽症 クラリス 200mg 1錠 1日2回

ルリッド 150mg 1錠 1日2回
中等症～重症 注射用エリスロシン 0.5-1g 1日2-3回点滴静注
クラビット 100mg 1-2錠 1日2-3回
ミノマイシン 100mg 100-200mg 1日1回点滴静注
リファジン又はリマクタン 150mg 2-3カプセル 1日1回

8. 対策

- ・60以上の熱で死ぬ
- ・酸性溶液で死滅、塩素・酸化剤などが有効
- ・1×10²未満 CFU/100mlならOK。それ以上で管理対策が必要

詳しくは

<http://www.tokyo-eiken.go.jp/topics/legionel.html>

<http://www.iph.pref.osaka.jp/topics/Legionela/Legidex.html>

http://www.venus.dti.ne.jp/~ske/legio/main_index.html

温泉の化学復刻版 No.3「外論：適応症禁忌症の資料」

環自施第227号及び第228号をまとめたので、実際の通知書類とは体裁などが異なる。

「温泉法第十三条の運用について」

昭和五十七年五月二十五日 環境庁自然保護局長 通知

温泉の医治効用は、その温度その他の物理的因子、化学的成分、温泉地の地勢、気候、利用者の生活状態の変化その他諸般の総合作用に対する生体反応によるもので、温泉の成分のみによって各温泉の効用を確定することは困難であるが、療養泉の適応症はおおむね別表1 一般的適応症及び別表2 泉質別適応症によること。

単純泉については泉質別適応症を定めていないが、アルカリ性単純泉については伝統的適応症があることにかんがみ、適応症の決定に当たっては、この点に留意すること。

特定の源泉について別表1及び2に掲げる一般的及び泉質別適応症のほか伝統的適応症を適応症として決定する場合は、専門的知識を有する医師の意見を参考にすることが望ましい。

別表1 療養泉の一般的適応症（浴用）

神経痛、筋肉痛、関節痛、五十肩、運動麻痺、関節のこわばり、うちみ、くじき、慢性消化器病、痔疾、冷え性、病後回復期、疲労回復、健康増進

別表2 泉質別適応症

塩類泉

塩化物泉

（浴用）

きりきず、やけど、慢性皮膚病、虚弱児童、慢性婦人病

（飲用）

慢性消化器病、慢性便秘

炭酸水素塩泉

（浴用）

きりきず、やけど、慢性皮膚病

（飲用）

慢性消化器病、糖尿病、痛風、肝臓病

硫酸塩泉（鉄 - 硫酸塩泉及びアルミニウム - 硫酸塩泉を除く）

（浴用）

動脈硬化症、きりきず、やけど、慢性皮膚病

（飲用）

慢性胆嚢炎、胆石症、慢性便秘、肥満症、糖尿病、痛風

特殊成分を含む療養泉

二酸化炭素泉

（浴用）

高血圧症、動脈硬化症、きりきず、やけど

（飲用）

慢性消化器病、慢性便秘

含鉄泉・含銅 - 鉄泉

（浴用）

月経障害

（飲用）

貧血

硫黄泉

（浴用）

慢性皮膚病、慢性婦人病、きりきず、糖尿病

（硫化水素型）

高血圧症、動脈硬化症、その他は上記に準ずる

（飲用）

糖尿病、痛風、便秘

酸性泉・含アルミニウム泉

（浴用）

慢性皮膚病

（飲用）

慢性消化器病

放射能泉

（浴用）

痛風、動脈硬化症、高血圧症、慢性胆嚢炎、胆石症、慢性皮

皮膚病、慢性婦人病
(飲用)
痛風、慢性消化器病、慢性胆嚢炎、胆石症、神経痛、筋肉痛、
関節痛

別表3 温泉の一般的禁忌症

(浴用)
急性疾患(得に熱のある場合)、活動性の結核、悪性腫瘍、重い
心臓病、呼吸不全、腎不全、出血性疾患、高度の貧血、その他一
般に病勢進行中の疾患、妊娠中(特に初期と末期)

別表4 温泉の泉質別禁忌症

塩化物泉、ナトリウム - 炭酸水素塩泉、ナトリウム - 硫酸塩泉
(飲用)
腎臓病、高血圧症、その他一般にむくみのあるもの、甲状腺機
能亢進症のときはヨウ素を含有する温泉を禁忌とする
硫黄塩泉(鉄 - 硫黄塩泉及びアルミニウム - 硫黄塩泉を除く)
二酸化炭素泉
(飲用)
下痢の時
硫黄泉
(浴用)
皮膚、粘膜の過敏な人特に光線過敏症の人
(硫化水素型)
高齢者の皮膚乾燥症
(飲用)
下痢の時
酸性泉
(浴用)
皮膚、粘膜の過敏な人特に光線過敏症の人

別表5 浴用上の注意事項

1) 温泉療養を始める場合は、最初の数日の入浴回数を1日当たり
1回程度とすること。その後は1日当たり1回ないし3回までとす
ること。
2) 温泉療養のための必要期間は、おおむね2ないし3週間を適当と
すること。
3) 温泉療養開始後おおむね3日ないし1週間後に湯あたり(湯さわ
り又は浴場反応)が現われることがある。「湯あたり」の間は、入
浴回数を減じ、鉈は入浴を中止し、湯あたり症状の回復を待つこと。
4) 以上の他、入浴には次の諸点について注意すること。
ア. 入浴時間は、入浴温度により異なるが、初めは3分ないし10分

程度とし、慣れるにしたがって延長してもよい。
イ. 入浴中は、運動浴の場合は別として一般には安静を守る。
ウ. 入浴後は、身体に付着した温泉の成分を水で洗い流さない(湯
ただれを起しやすい人は逆に入浴後真水で身体を洗うか、温泉成分
を拭き取るのがよい)。
エ. 入浴後は、湯冷めに注意して一定時間の安静を守る。
オ. 次の疾患については、原則として高温浴(42℃以上)を禁忌と
する。

ア) 高度の動脈硬化症
イ) 高血圧症
ウ) 心臓病

カ. 熱い温泉に急に入るとめまい等を起すことがあるので十分注意
をする。

キ. 食事の直前・直後の入浴は避けることが望ましい。
ク. 飲酒しての入浴は特に注意する。

別表6 飲用上の注意事項

1) 飲泉療養に際しては、温泉について専門的知識を有する医師の指
導を受けることが望ましいこと。
2) 温泉飲用の一回の量は一般に100mlないし200ml程度とし、その1
日の量は、おおむね200mlないし1000mlまでとすること。
3) 強塩泉、酸性泉、含アルミニウム泉及び含鉄泉はその泉質と濃度
によって減量し、又は希釈して飲用すること。
ア. 一般には食前30分ないし1時間がよい
イ. 含鉄泉、放射能泉及びヒ素又はヨウ粗を含有する温泉は食御引用
する。含鉄泉飲用の直後には茶、コ・ヒー等を飲まない。
ウ. 夕食後から就寝前の飲用はなるべく避けることが望ましい。