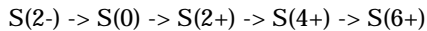


## 温泉の化学 「硫黄七変化」

**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、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  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



それぞれ該当する化合物は、  
 $\text{S}(2-) = \text{H}_2\text{S}$ （硫化水素）、 $\text{FeS}$ （硫化鉄）、 $\text{CuS}$ （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）、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ （亜硫酸ナトリウム）など  
 $\text{S}(6+) = \text{H}_2\text{SO}_4$ （硫酸）、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ （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  $\text{CuS}$ （硫化銅）に作用すると、 $\text{S}$  が酸化されて溶けだしてきます。同時に  $\text{Cu}$  も  $\text{Cu}^{2+}$  となって溶けだします。

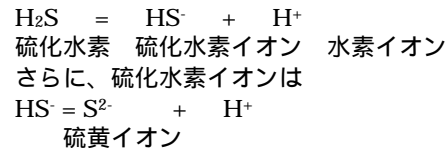
このように、硫黄は、硫化水素から硫酸イオンまで、いろんな酸化状態をとりますので、いわば、七変化と言えるでしょう。

**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  
 $\text{S}(2-) > \text{S}(0) > \text{S}(2+) > \text{S}(4+) > \text{S}(6+)$   
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（ $\text{S}$  は  $0$  価）以外ですので、工業用硫黄を買ってきても、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る。  
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すので、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、 $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  となるような反応を指します。



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。  
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。

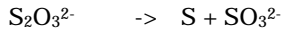
結局、硫化水素が含まれている温泉では、酸性が強く、温度が高い温泉ほど、臭い、ということになります。また、療養泉として、硫黄イオン  $\text{S}^{2-}$  の効果を得るためには、アルカリ性泉の方がいい、ということもわかります。  
なお、鉱泉分析法指針における、総硫黄は、硫化水素イオン（ $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ）と次亜硫酸イオン（チオ硫酸イオンが実は正しい、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2+}$ ）と、硫化水素（ $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ）の総和を指し、温泉水  $1 \text{ kg}$  中に、 $2 \text{ mg}$  以上含有されていると、硫黄泉と言います。

### 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> が明示されています。

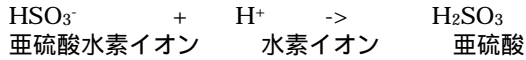
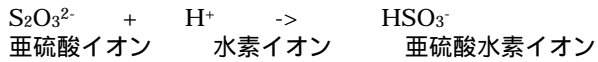
このチオ硫酸イオンは、硫黄イオン S<sup>2-</sup> が酸化されてできたものですが、これは下記のように分解する性質があります。



チオ硫酸イオン 硫黄 亜硫酸イオン

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



という反応を起こしています。さらに、



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。

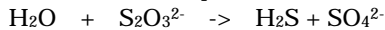
硫化水素と同じように、亜硫酸ガスは温度が高いと溶解できずに、外に出てきます。また、酸性が強い (= pH が低い) と亜硫酸ガスが発生しやすいこともわかると思います。

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、



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考える人も多いです。

### 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<sup>-</sup>) 濃度と硫酸イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 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。

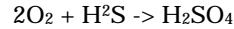
硫黄島の火山ガスの成分を調べると、1 リットル中に 9 8 0 m l の水蒸気を含み、残りは二酸化炭素 3 ~ 5 m l、二酸化硫黄 6 ~ 9 m l、硫化水素 0 . 5 ~ 2 m l、塩化水素 5 ~ 7 m l、フッ化水素 0 . 2 ~ 0 . 4 m l、水素その他 ~ 1 m l からなっているそうです。

(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。



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。

「温泉の化学」から「硫黄の七変化」だけ抽出

<http://www.onsen.or.jp/kagaku/index.html>

温泉法 第 2 条 (温泉・温泉源の意義)

この法律で「温泉」とは、地中から湧出する温水、鉱水及び水蒸気その他のガス(炭化水素を主成分とする天然ガスを除く。)、で、別表に掲げる温度又は物質を有するものをいう。

別表

1. 温度 (温泉源から採取されるとき温度とする。) 摂氏 25 度以上
2. 物質 (左に掲げるもののうち、いずれが 1 )

物質名 含有量 (1 キログラム中)

溶存物質 (ガス性のものを除く。) 総量 1,000 ミリグラム以上

遊離炭酸 250 ミリグラム以上

リチウムイオン 1 ミリグラム以上

ストロンチウムイオン 10 ミリグラム以上

バリウムイオン 5 ミリグラム

フェロ又はフェリイオン 10 ミリグラム以上

第 1 マンガンイオン 10 ミリグラム以上

水素イオン 1 ミリグラム以上

臭素イオン 5 ミリグラム以上

沃素イオン 1 ミリグラム以上

ふっ素イオン 2 ミリグラム以上

ヒドロヒ酸イオン 1.3 ミリグラム以上

メタ亜硫酸 1 ミリグラム以上

総硫黄 1 ミリグラム以上

メタほう酸 5 ミリグラム以上

メタけい酸 50 ミリグラム以上

重炭酸そうだ 340 ミリグラム以上

ラドン 20 (百億分の 1 キュリー単位) 以上

ラジウム塩 1 億分の 1 ミリグラム以上