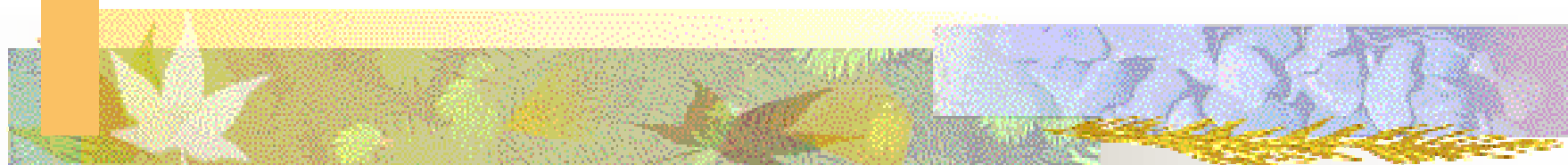


# 界面・電気化学講義



<http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/kogi/kaimen/>

E-mail: [mura@tagen.tohoku.ac.jp](mailto:mura@tagen.tohoku.ac.jp)

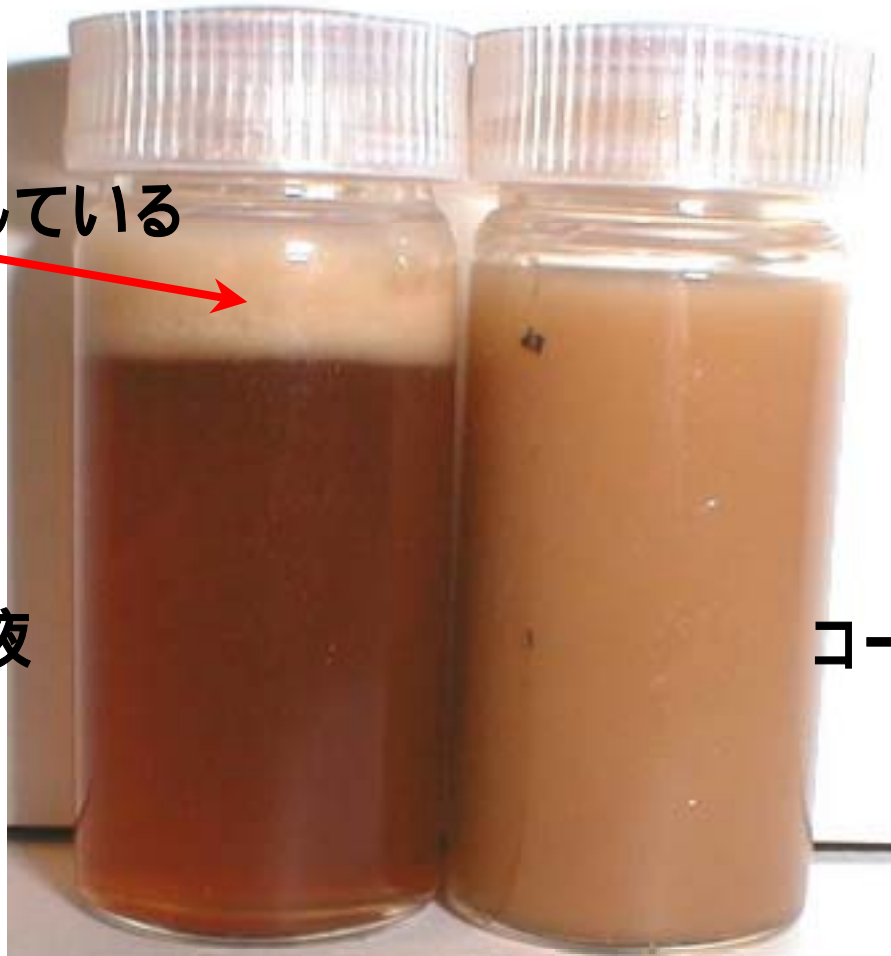
村松淳司

# 分散と凝集



# コーヒー牛乳に塩を入れる

乳脂肪が浮上している

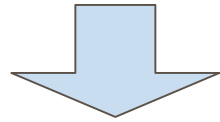


1 mol/L KCl溶液

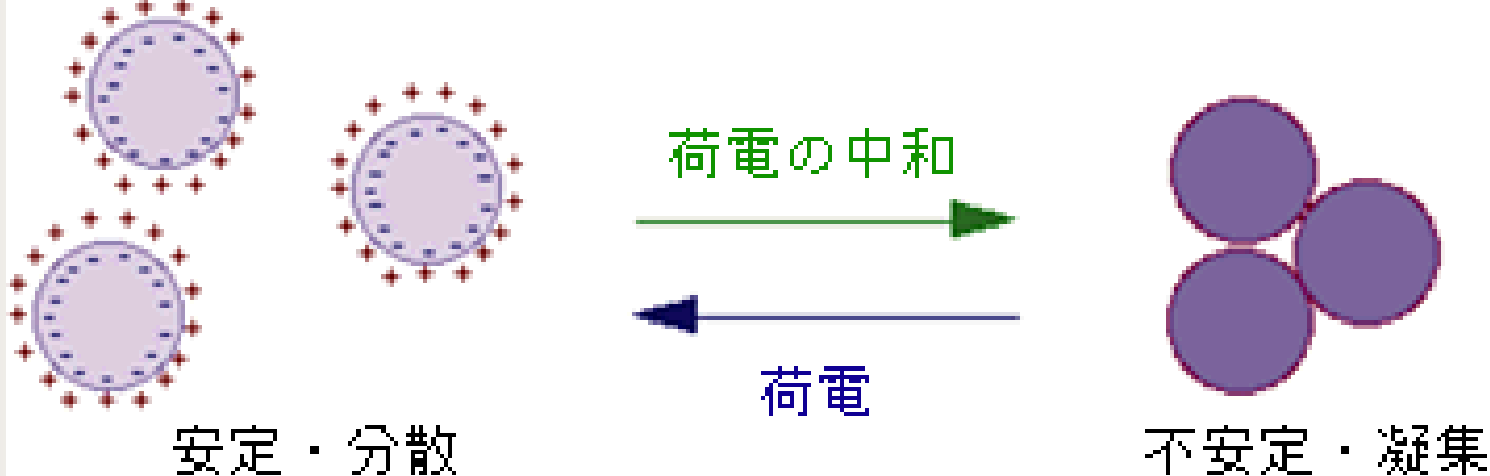
コーヒー牛乳だけ

# なぜ、乳脂肪は浮上したか？

- 乳脂肪は水よりも軽い
- 牛乳は乳脂肪が分散したもの



- 塩を入れることで「凝集」して浮上した



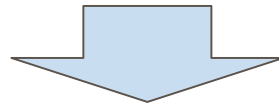
# 分散と凝集

- 分散とは何か

- 溶媒中にコロイドが凝集せずにただよっている

- 凝集とは何か

- コロイドがより集まってくる



- 物質は本来凝集するもの

- 分子間力 van der Waals力

# 分散と凝集 (平衡論的考察)

## ■ 凝集

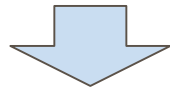
凝集

- van der Waals力による相互作用

## ■ 分散

- 静電的反発力

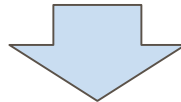
分散



- 粒子表面の電位による反発

# 分散と凝集 (速度論的考察)

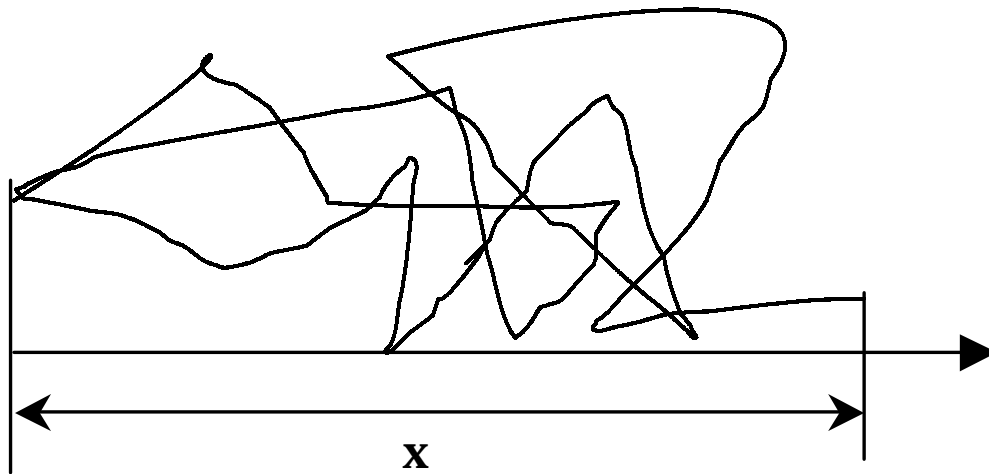
- 分散するためには
  - 平衡的に分散条件にあること
  - 速度論的に分散条件にあること



- ブラウン運動(熱運動)

# 速度論：ブラウン運動

- 分散の平衡論的な解釈は、静電的反発力であるが、水の中を漂い、空気の中に分散する、コロイド粒子の動き、つまり速度論的解釈は、ブラウン運動 Brownian motion である。



分散



# 速度論：ブラウン運動

- たとえば、20℃、蒸留水中において、粒子の1秒後の変位 $x$ を計算すると、つぎのようになる。

- 粒子半径 1秒後の変位 ( $\mu\text{m}$ )

- 1 nm 20.7

- 10 nm 6.56

- 100 nm 2.07

- 1  $\mu\text{m}$  0.656

- である。



# 分散するか凝集するか

## ■ 平衡論

### ■ 静電的反発力

- コロイドの界面電位による

## ■ 速度論

- コロイド同士の衝突 熱運動と衝突確率

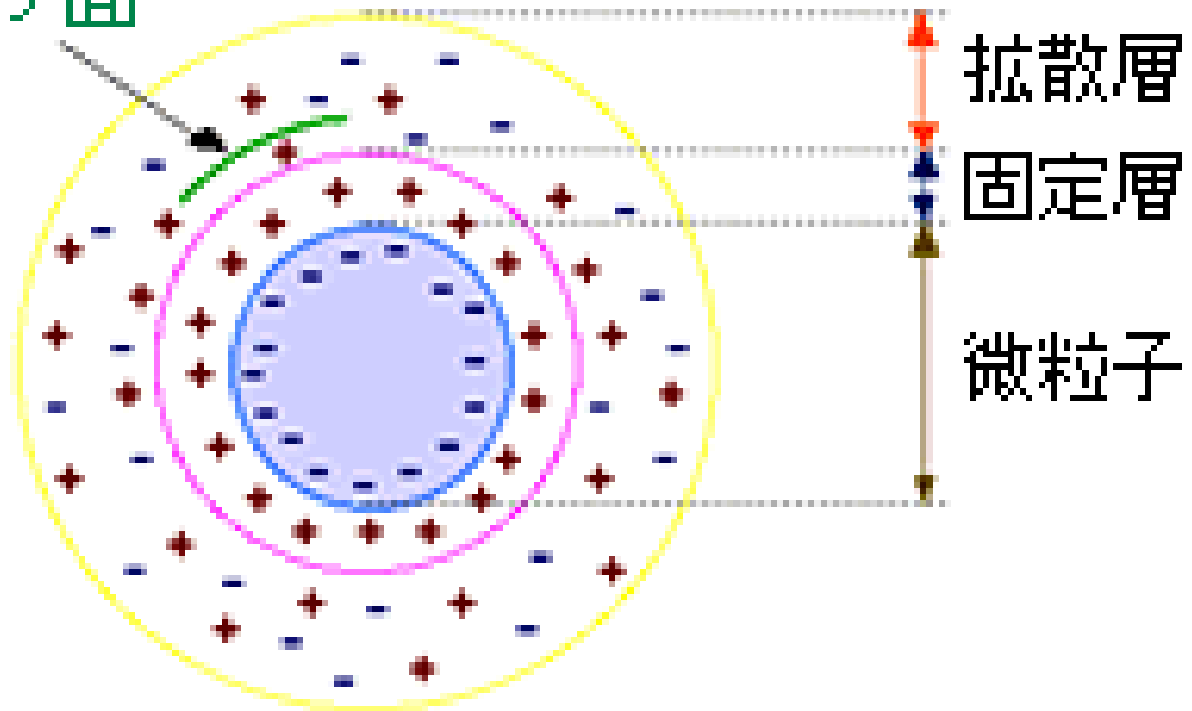


# 静電的反発力とは

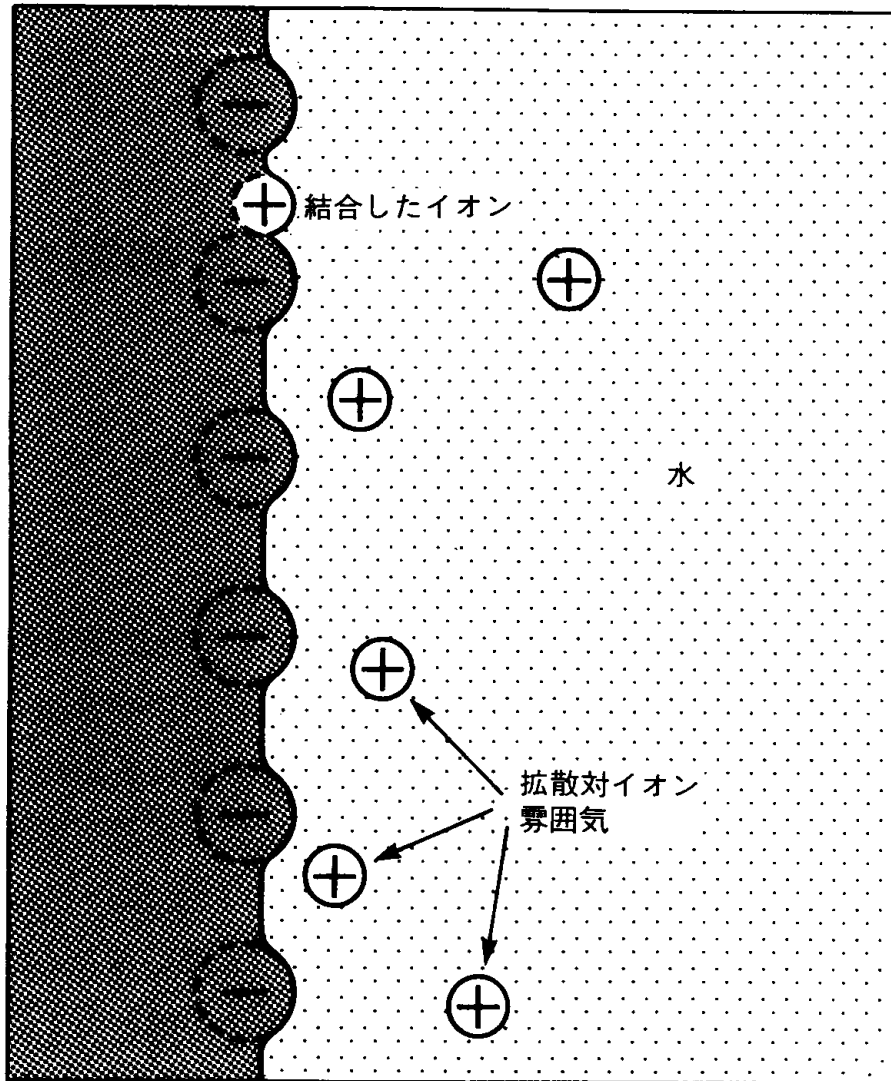
- 力の源は、粒子の表面電位
- 表面電位が絡んでいる現象
  - 電気泳動
  - 電気浸透
  - 沈降電位

# 表面電荷

スベリ面



負に帯電  
した表面



## 表面電位(静電的反発力の源)

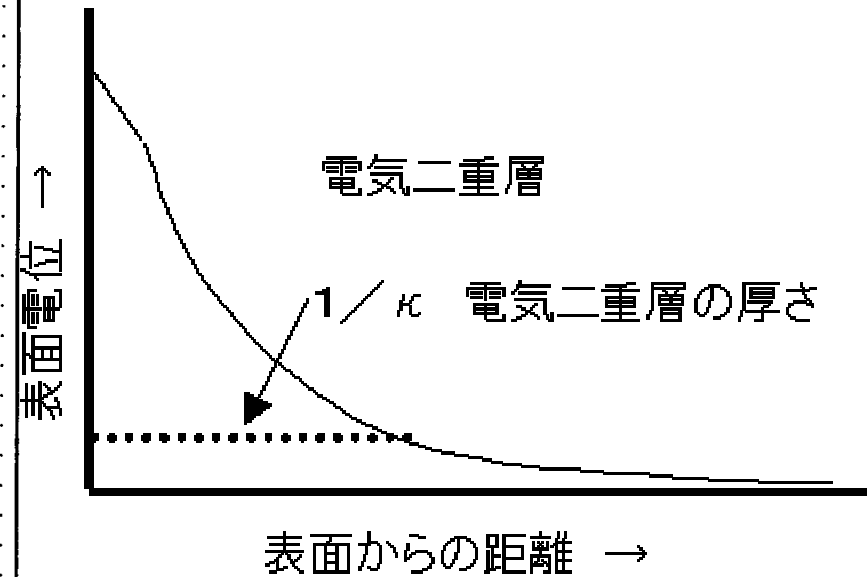
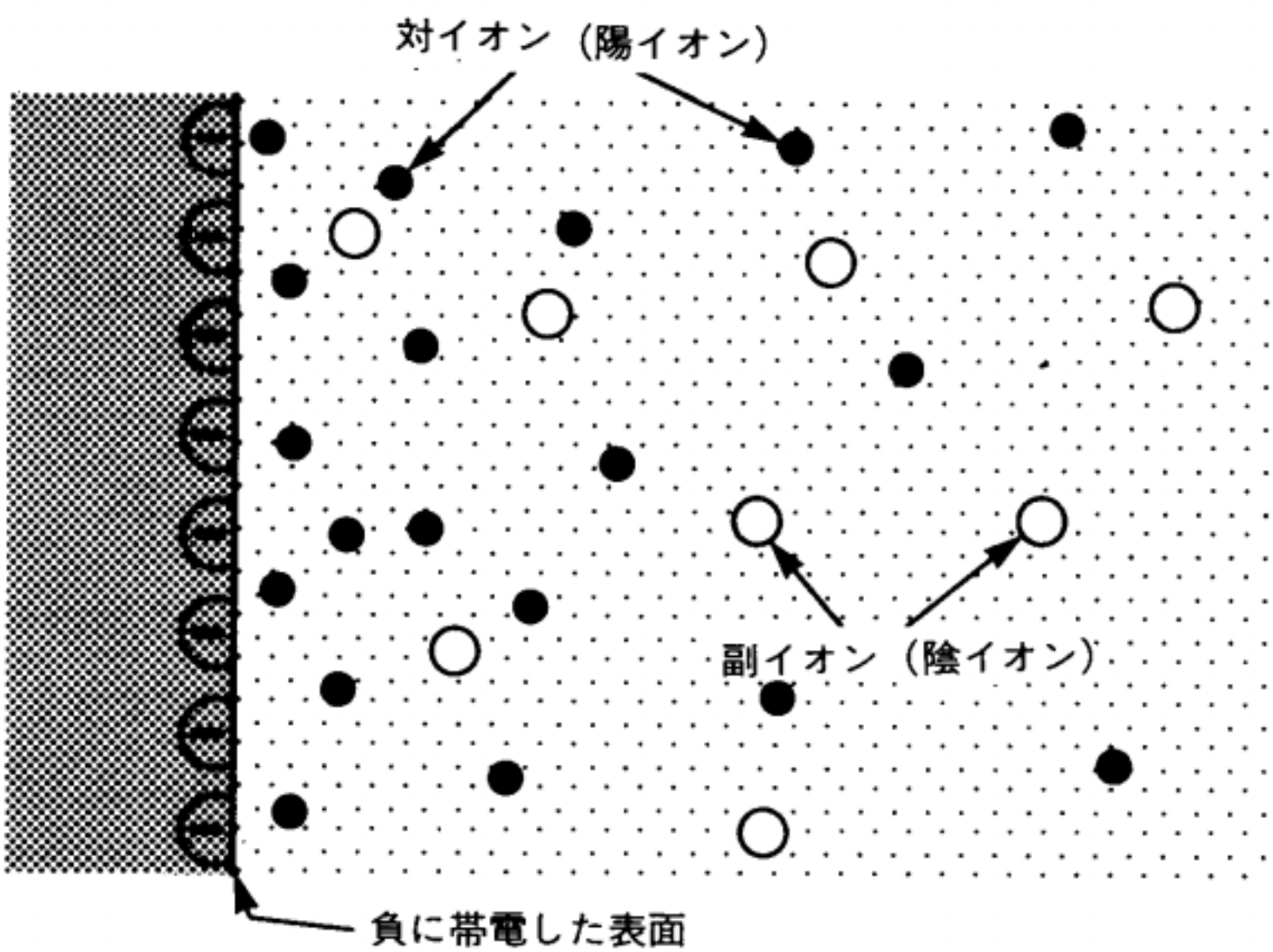
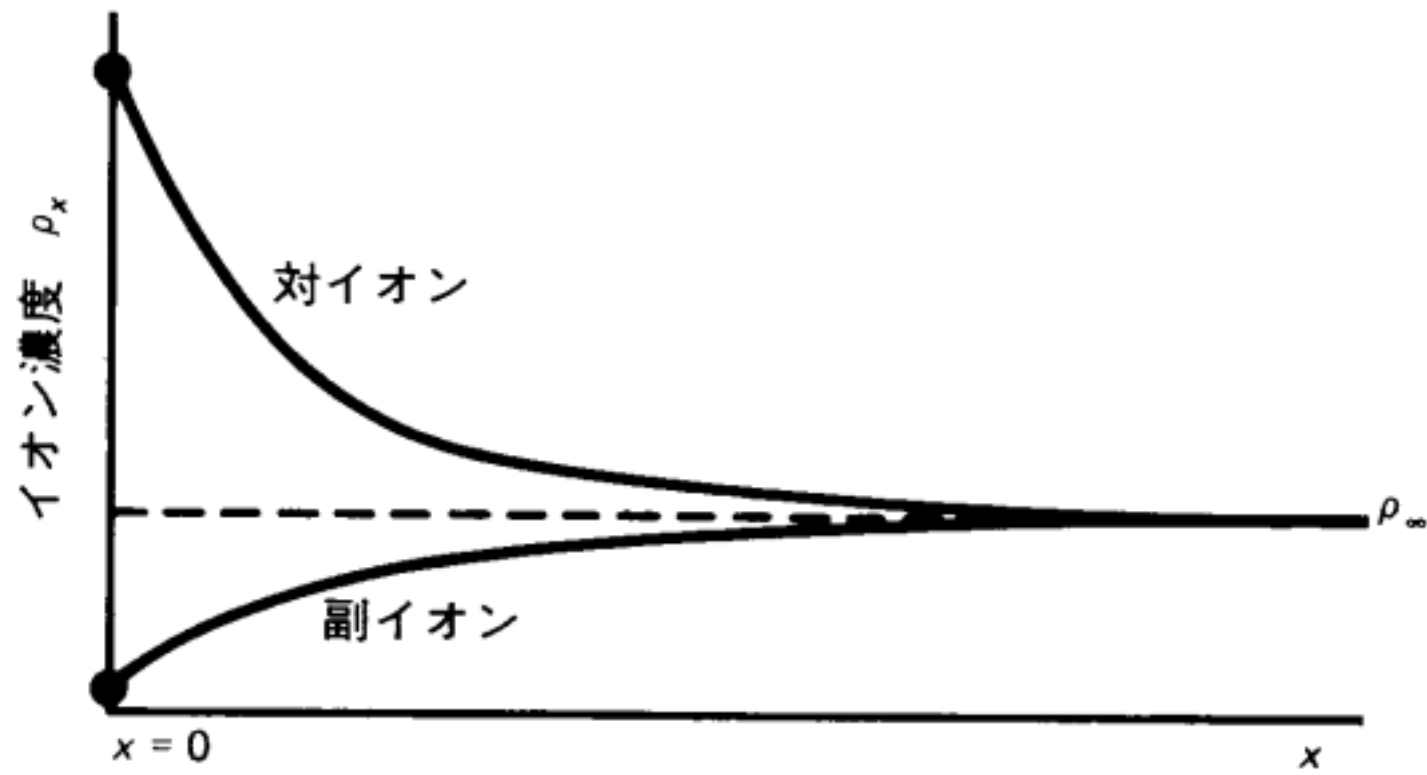


図 表面に結合したイオンは、固く結びついているのではなく、溶液中の別のイオンと入れ替わることができる。表面上に存在する寿命は  $10^{-9}$  s のように短い場合もあれば、何時間もの長さの場合もある。

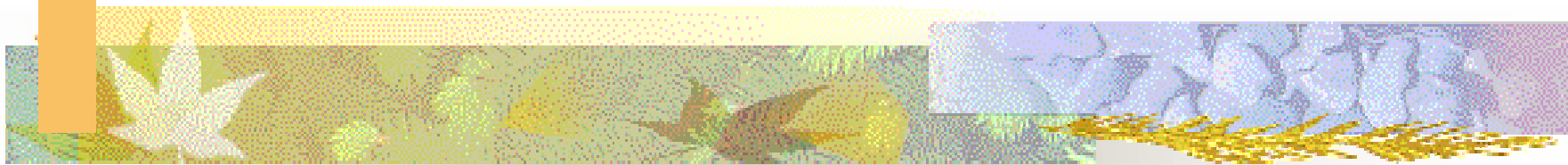






帯電表面近くでは、対イオン（表面電荷と逆符号の電荷）が蓄積し、一方副イオンは不足する。下のグラフは1-1電解質の場合である。ここで、 $\rho_\infty$ はバルク濃度である。

# 温泉



まずは、気軽に ~ ~ ~





# 温泉の正しい入り方

- かかり湯は、足など心臓に遠いところからはじめ、だんだん上の方にたっぷり湯をかけよう。
- 頭からかぶり湯をすると湯あたりが防げ、気分もリラックス！
- 熱いお湯のである湯口に遠いところから入ろう。
- まずお腹まで、温度や水圧に体を慣らしながら胸まで入る。

# 温泉の正しい入り方

- めるめの湯に30分ほどつかると、温泉の成分を吸収できる！
- 湯治の1日の入浴回数は、1～2日は1回、2～3日は2回、その後も3回までが適当。
- 食事の直前・直後の入浴は×！酔っぱらっての入浴は危険！
- 温泉は成分をそのまま体につけてでる方がGood



## 良い温泉とは。

- 1. 湯量が豊富で、湯が大量に掛け流されていること。
- 2. 湯舟が十分に深く、湯量を実感出来ること。
- 3. 湯が適温であり、湯舟が不潔で無いこと



## 飲泉のすすめ 1

- 温泉の飲泉所があったら、是非とも飲泉した方がいい。飲泉によって温泉の成分を直接体内に吸収することで、浴用以上に効能を早急に期待出来る。



## 飲泉のすすめ 2

- 飲泉所または飲用可能と明記してある所で飲むこと
- 飲泉の前後には食事や喫茶を避けること
- 飲用量が指定されている場合は従うこと
- 湯の華等の浮遊物が無いか確認し、浮遊物は極力飲まないこと

## 飲泉のすすめ 3

- 強酸性泉を飲泉する場合は薄めるか、直後に口(特に歯)をゆすぐこと
- 持ち帰った温泉は変質の恐れがあるので飲まないこと
- 卵スープのような味の温泉や柑橘系ジュースのような味の温泉、ラムネのような味の温泉がある。後者は、実際に昔ラムネ工場があったという炭酸温泉に該当する。





## 温泉分析表の確認

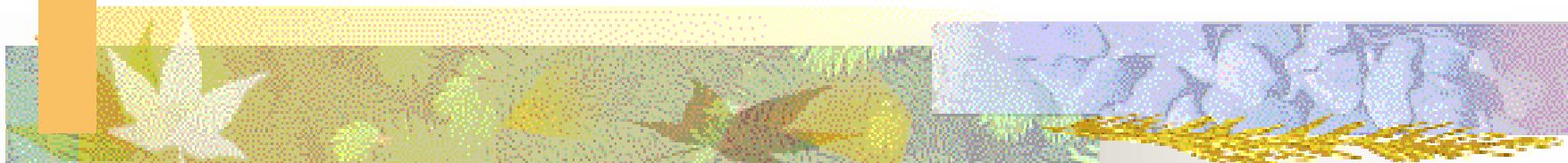
- 源泉名：固有の源泉か、混合泉か名前から分かる
- 泉温：沸かし湯か、冷やして(薄める場合あり)いるのか確認できる
- 湧出量：大旅館で200l/分、中旅館で60l/分必要
- 知覚的試験：色、味、匂いを確認し実際の湯と比較しよう

# 温泉分析表の確認

- pH: 酸性なのかアルカリ性なのか
- 分量と組成: イオンの種類と量を確認
- 溶存物質: 1g/1kg未満の場合は、25以上か指定成分が含まれるはず
- 泉質: 何泉か、また何張泉か確認
- 浴用の適応症: 特に泉質別適応症に注目
- 飲用の適応症: これが書いてあれば飲める



# 温泉の化学



# 温泉法

■ (昭二三・七・一〇 法律一二五) 平 三 法 七九

## ■ 第一章 総則

- 第一条【目的】この法律は、温泉を保護しその利用の適正を図り、公共の福祉の増進に寄与することをもつて目的とする。
- 第二条【温泉、温泉源の意義】1 この法律で「温泉」とは、地中からゆう出する温水、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。
- 2 この法律で「温泉源」とは、未だ採取されない温泉をいう

## 別表

一 温度（温泉源から採取されるときの温度とする。） 摂氏 25 以上

二 物質（下に掲げるもののうち、いずれか一）

物質名 含有量（1 kg 中） <>内は 水 1 kg = 1 l としたときの mmol dm<sup>-3</sup>

溶存物質（ガス性のものを除く。） -----総量 1000 mg 以上

遊離炭酸（CO<sub>2</sub>） -----250 mg <5.68>以上

リチウムイオン（Li<sup>+</sup>） -----1 mg <0.14>以上

ストロンチウムイオン（Sr<sup>2+</sup>） -----10 mg <0.11>以上

バリウムイオン（Ba<sup>2+</sup>） -----5 mg <0.036>以上

フェロ又はフェリイオン（Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>） -----10 mg <0.18>以上

第一マンガンイオン（Mn<sup>2+</sup>） -----10 mg <0.18>以上

水素イオン（H<sup>+</sup>） -----1 mg <0.99>以上

臭素イオン（Br<sup>-</sup>） -----5 mg <0.063>以上

沃素イオン（I<sup>-</sup>） -----1 mg <0.0079>以上

ふつ素イオン（F<sup>-</sup>） -----2 mg <0.11>以上

ヒドロヒ酸イオン（HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>） -----1.3 mg 以上

総硫黄（S）〔HS<sup>-</sup> + S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>S に対応するもの〕 1 mg <0.031>以上

メタほう酸（HBO<sub>2</sub>） -----5 mg <0.11>以上

メタけい酸（H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>） -----50 mg <0.64>以上

重炭酸そうだ（NaHCO<sub>3</sub>） -----340 mg <4.0>以上

ラドン（Rn） -----20 ナノキュリー単位以上

ラヂウム塩（Ra として） 10 ng（ナノグラム）以上

# 温泉数

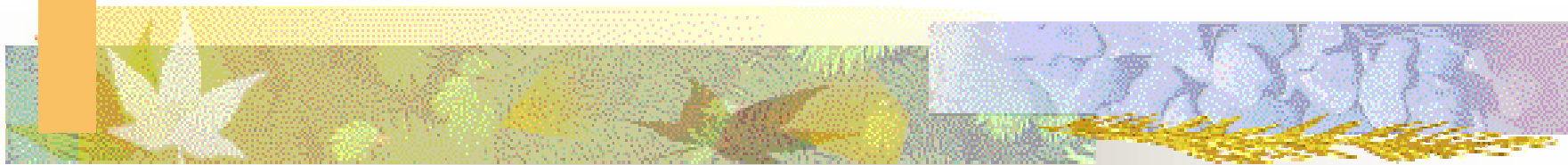
- アメリカ:1,003、アイスランド:516
- イタリア:149, フランス:124
- 日本:2,237箇所 (温泉鉱泉地数、1974年)
- 90 以上の温泉: 110箇所
- 1km以上)掘れば、日本中至るところに見つけることができ、あるいは、断層に沿って湧出することが多い



# 温泉の分類

- (1) 火山性温泉
- (2) 非火山性温泉
  - (2A) 有馬型温泉
  - (2B) グリーン・タフ型温泉
  - (2C) 海岸温泉
    - 岡山大学温泉研究所の酒井先生による

# 有馬型温泉



海より濃い塩分の源とは？

# 有馬型温泉 ～ 日本で最も特殊

- 有馬温泉の温泉水：2種類
  - 南端の地獄谷断層に沿って湧出する冷炭酸泉
    - 地下水そのものが二酸化炭素(二酸化炭素の起源、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
  - 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



# 有馬温泉 ～ 天神の湯 ( 9 8 )

## ■ 温泉水 1 L 中

- 43,665 mg の塩素イオン 昭和 2 5 年調査
- 38,695 mg 昭和 4 8 年の調査
- 海水の塩素イオン濃度は、19,000 mg



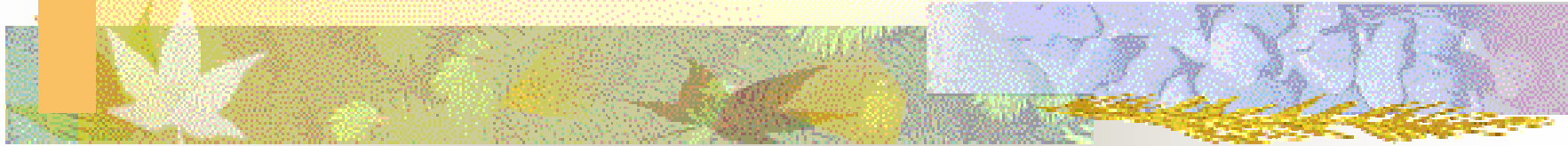
# 有馬温泉の不思議

- 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。
- 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。
- 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る。

# 有馬温泉の不思議

- 温泉水の同位体含有量は、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。
- 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るが、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。

# グリーンタフ型温泉



硫酸イオンの起源とは？  
そこに生命体が絡むと。。。。

# グリーンタフ型温泉

- **グリーン・タフ**： 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、緑色凝灰岩をさす。

# グリーンタフ型温泉

- 中新世にはこの海底堆積物に温泉が湧出し始めたが、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。
- 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  $=\text{CaSO}_4$ )が伴うこと。

# グリーンタフ型温泉

- 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。
- 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)となる。
- 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入り込んでいる。



# グリーンタフ型温泉

- 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・タフ型の温泉になった。
- この温泉の代表が、大鰐温泉、瀬波温泉、鳥取温泉。
- 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。



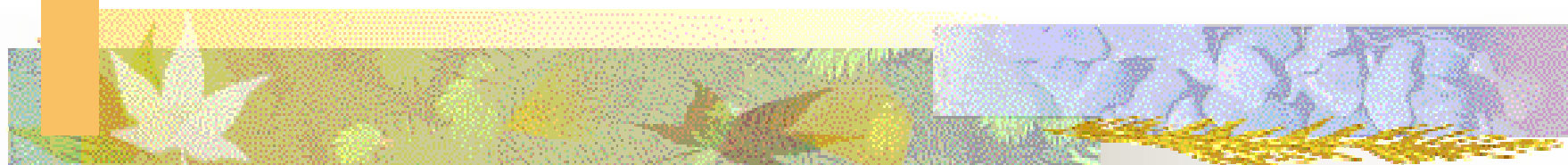
## グリーンタフ型温泉 その2

- 森岳温泉もグリーン・タフ中から湧出する温泉
- 硫酸イオンが少ないことが特徴的。
- 硫酸還元細菌という細菌の働きで硫酸イオンが還元されて硫酸イオンがなくなった。
- 細菌は有機物が少ないと繁殖できないが、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、それが細菌の繁殖をもたらしたと考えられる。

## グリーンタフ型温泉 その2

- 群馬の磯部鉍泉はグリーン・タフ中から湧出する温泉であるにも関わらず、Na-Ca-Cl型の温泉であるが、これもバクテリアの食いつぶしによる
- 磯部鉍泉は循環水と化石海水との混合泉
- 八塩鉍泉は、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、残っている。

# 火山性温泉 ~ 玉川温泉



温泉は生きている.....



## 玉川温泉 ～ 秋田県 ～

- 非常に多い湧出量と高い酸性度が特徴。
- 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る。
- 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。
- 発見は江戸時代中期。



# 玉川温泉

- 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た。
- 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たが、本格的な中和対策は1970年代にようや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。

# 玉川温泉

- pH 1、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る。
- 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。



# 玉川温泉

- 火山の近くで濃度が短時間に変わる、箱根大湧谷温泉や、福島の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。





# 玉川温泉

- この報告は最終稿が1993年に温泉工学会誌に出されているので、これを引用しつつ、玉川温泉を紹介する。

# 玉川温泉

- 玉川温泉の特徴の一つとして、溶存する塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )濃度と硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )濃度の関係がある。
- 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る。
- 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いる。



# 玉川温泉

- 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。
- 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。
- 膨大なデータの中から一部分だけ紹介する。

(mg/l)

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

# 玉川温泉

- 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いる。
- 一方、鉄イオンやアルミニウムイオン、カルシウムイオン、フッ素イオンが多くなっている。
- 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ない。
- 湧出量変化は、毎分9000～11000リットル程度で大きな差はない。



# 玉川温泉

- つまり、大きな火山活動上の変化があったと考えられる。
- 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。
- 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る。





# 玉川温泉

- 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ない。
- 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。



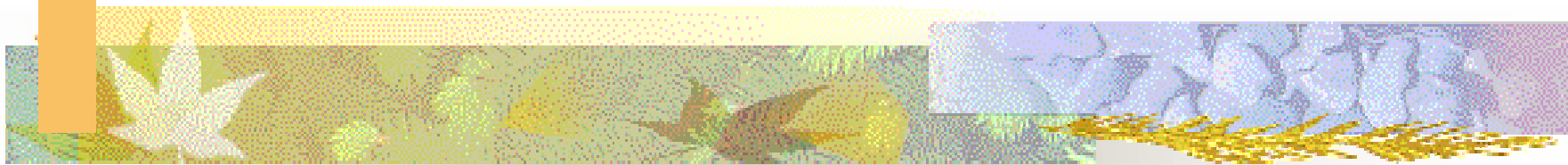


# 玉川温泉

## ■ ミニ知識：

- 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。
- 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るので、混同しないこと。

# 温泉中のコロイド



湯ノ花だけがコロイドか？



## 湯ノ花(華)

- 湯ノ花：主成分は単体硫黄
- これに、炭酸カルシウムのような難溶性塩が混じり、あるいは種々のイオンが吸着している。
- ただし、自宅の風呂に入れると、釜を傷めたりするので注意

# 別府・地獄めぐり






# 別府・海地獄 = いちのいで会館



# 青い熱湯 ～ 海地獄

- 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



海地獄

遠心分離後  
の上澄み



# 青色の正体は何か？

- 遠心分離により、透明になった
  - 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。

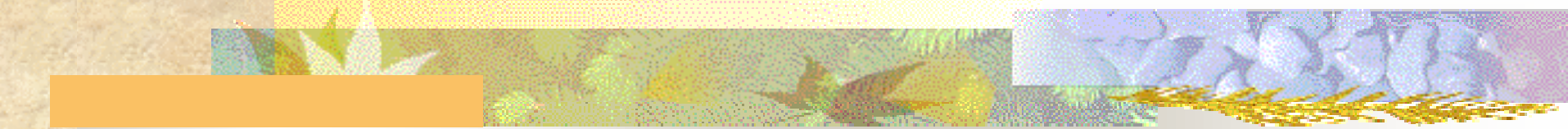


海地獄

遠心分離後  
の上澄み

再分散後

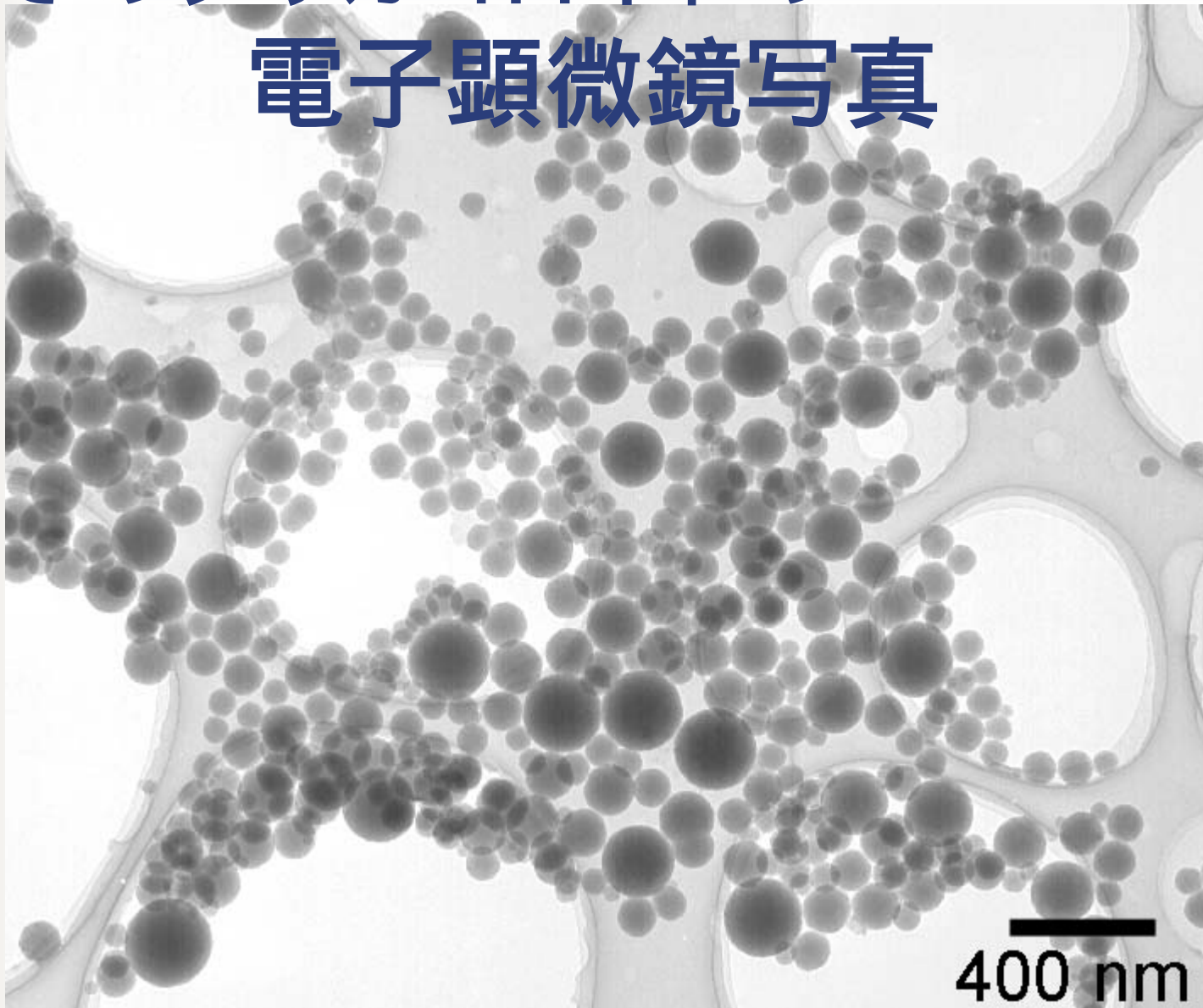
写真では見えにくいですが、右はほぼ元の青白い色を呈している。



## 青色の正体 = シリカコロイド

- 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。

# そのシリカコロイドの 電子顕微鏡写真







# シリカ微粒子

- 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った。
- 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った。
- 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るので、地下深部で高アルカリ、高温で生成したものと推測される。

# シリカ = 化学分析

- 20.0 で pH 8.438
- ICP
- Si濃度: 2.706 mmol/L
- これを  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (分子量=78.09958) の標記に変えると
- 211.3 mg/L

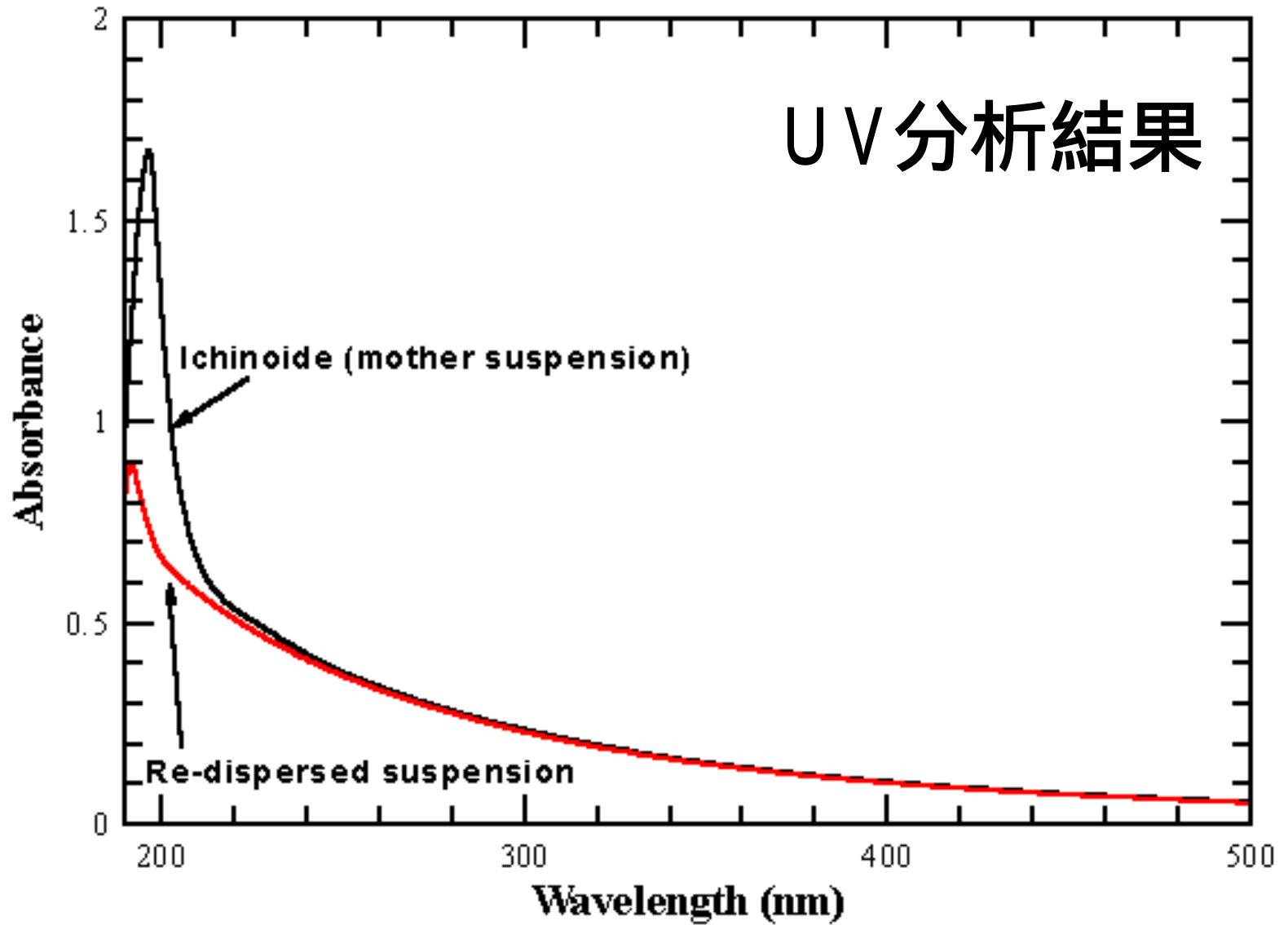
# なぜ、青いのか？

- Rayleigh散乱の概念で説明可能
- 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。
- 数十nm程度以下のシリカによって青色を散乱 懸濁液は青くなる





# UV 分析結果



# シリカコロイドの凝集・沈殿

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。



