

鉱業博物館だより

2022年
夏
第21号

国立大学法人 秋田大学大学院国際資源学研究科附属鉱業博物館

〒010-8502 秋田市手形字大沢 28 番地の 2 / TEL 018-889-2461 / FAX 018-889-2465
メールアドレス w3admin@mus.akita-u.ac.jp 公式サイト <https://www.mus.akita-u.ac.jp/>



季節や気候条件によりさまざまな表情を見せてくれる田沢湖

研究ノート 1 「田沢湖の美しいリリ色の水、ところが実はこれが大きな問題」	国際資源学研究科准教授 小川 泰正 ……2
研究ノート 2 「二液相界面電析物の作製と形態」	秋田大学名誉教授 金児 紘征 ……6
鉱業博物館活動報告 / 博物館からのお知らせ ……8	
令和 4 年度活動報告と予定	
新着標本展示 『小惑星リュウグウの欠片レプリカ』	
メディア掲載	
館長新任挨拶	

研究ノート 1

田沢湖の美しいルリ色の水、ところが実はこれが大きな問題

秋田大学大学院国際資源学研究所准教授 小川 泰正

1.はじめに

秋田県を代表する観光地のひとつが田沢湖である。その田沢湖が観光客の魅力を引き寄せる要因として、日本一深い湖(最大深度423.4メートル)であることと、秋田県公式観光サイトでも紹介されている“ルリ色の水”(図1A)が挙げられるであろう。田沢湖がある雄物川水系玉川には、同サイトで“コバルトブルーの水面”と称されている秋扇湖(図1B)や“青い溪流”と称されている抱返り溪谷(図1C)など、独特の色をした水に関わる観光地が点在している。また、一度は絶滅したと考えられていた田沢湖固有種クニマスが、山梨県西湖で生存が確認された。そのクニマスを展示している田沢湖クニマス未来館も2017年(平成29年)に開館した。

それでは、なぜクニマスが田沢湖から消えてしまったのであろうか。田沢湖の上流には酸性度(pH1.2)と一源泉からの湧出量(毎分9,000リットル)が日本一の玉川温泉がある。玉川温泉も日本各地から岩盤浴に訪れる秋田県を代表する観光地のひとつである。この玉川酸性泉が流入する河川流域ではその河川水を農業利用すると田畑を枯らすことから“玉川毒水”と恐れられていた。玉川毒水への対策は江戸時代から行われていたが大きな成果は得られなかった。1940年(昭和15年)に、電源開発と農業の振興を目的として、酸性化した玉川の河川を田沢湖に人工的に導入して酸性水の希釈が図られた。一時的には効果があったものの、田沢湖の酸性化は年々進み、クニマスを含む魚類が田沢湖から絶滅するという重大な環境問題へと進展した。現在、玉川温泉の大噴酸性泉は温泉付近の中和処理施設にて中和処

理された後に河川へ放水されているため、田沢湖の水質は改善されつつあるが、酸性水導水以前の状況にまで水質改善は至っていない。玉川毒水対策の歴史については玉川ダム管理所HPにて説明されている。

ここでは、玉川温泉の特徴、玉川温泉水の中和と環境問題についての研究の一部を紹介する。また、先に紹介した観光客を魅了するルリ色、コバルトブルーと称される水が、水質改善の妨げになっていることを高校で習う化学の視点から説明する。

2.玉川温泉について

玉川温泉を代表する源泉“大噴(おおぶき)”は、先にも述べた通り、日本一の酸性度、一源泉からの湧出量を誇る。一般的な家庭のバスタブが200~300リットルであるので、大噴の1分間当たりの湧出量は、一般家庭の30~45日分の湯量に相当する。

多くの酸性温泉は硫酸酸性型温泉(硫酸イオン SO_4^{2-} に富む温泉)であるのに対して、大噴は世界的にもめずらしい塩酸・硫酸型温泉(硫酸イオン SO_4^{2-} と塩化物イオン Cl^- に富む温泉)である。硫酸酸性型の温泉は、二酸化硫黄(SO_2)や硫化水素(H_2S)に富む火山ガスが地表付近で地下水に溶け込み、その酸化により生じた温泉である。それに対して、塩酸・硫酸型温泉は地下深くのマグマ中のマグマ水が地表に湧き出した温泉である(地表に向かう途中で雨水や硫酸酸性泉により希釈される)(松葉谷、1991)。表1に日本を代表する酸性泉(大噴、群馬県草津温泉湯畑、北海道登別温泉大湯沼)の化学組成が示されている。大噴は、他の酸性泉よりもpHが低く、有害元素(アルミニウム(Al)、ヒ

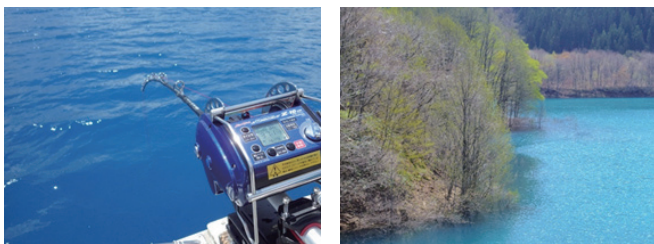


図1 独特の色の水に関わる玉川水系の観光地

表1 秋田県玉川温泉大噴、群馬県草津温泉湯畑、北海道登別温泉大湯沼の化学組成の比較

	玉川温泉 大噴	草津温泉 湯畑	登別温泉 大湯沼
pH	1.20	2.04	2.32
アルミニウム (mg/L)	250	50.8	15.1
ヒ素 (μg/L)	3310	406	250
カドミウム (μg/L)	27.0	0.686	0.023
鉛 (μg/L)	2200	12.0	0.975
インジウム (μg/L)*	5.42	0.176	0.008
ネオジウム (μg/L)**	42.9	9.56	3.08

データの一部分はOgawa et al. (2018 ; 2019) より引用。

* インジウム：液晶パネル、太陽電池などに使用。

**ネオジウム：高性能モーター、スピーカーなどに使用。

素(As)、カドミウム(Cd)、鉛(Pb))やハイテク産業に欠かせないレアメタル(インジウム(In)、ネオジウム(Nd))に富んでいる。

3. 玉川温泉とその酸性泉が流入する渋黒川、玉川について

pH1.2の酸性泉である大噴泉の温泉水は人工水路により中和処理施設(図2中のT-1地点)に運ばれ、石灰石による中和処理によりpH3.5-4程度まで中和された後に渋黒川へと放水されている。T-4地点とT-5地点の間で渋黒川は本流の玉川と合流する(河川名は玉川となる)。中和処理施設より約16km下流に玉川ダムがあり、T-7、8地点はそのダム湖の宝仙湖の地点である。T-10地点は鎧畑ダムによるダム湖、秋扇湖(図1B)である。T-11地点の見附田ダムにある取水口から、玉川の河川水の大部分は発電所を通じて田沢湖(T-12地点)(図1A)へと導水される。田沢湖の湖水は、再び発電所を通して玉川へと放水される。この放水点の少し下流で生保内川と合流する。T-14(図1C)、15地点が抱返り渓谷で、中和処理施設からT-15地点までは約60 kmの距離がある。

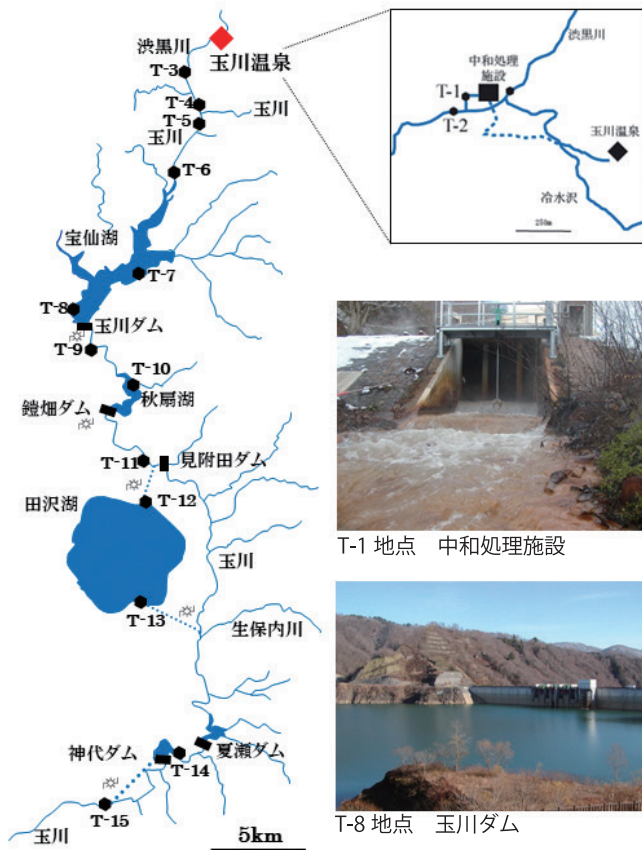


図2 玉川温泉中和処理施設(T-1地点)から抱返り渓谷(T-15地点)までの水質調査地点

4. pHの意味と水質改善に対する支流の役割

大噴泉からの温泉水は中和処理を施されても、pH3.5~4と依然として酸性度が高い(T-1地点)が、T-15地点ではpH6.3~6.7とほぼ中性となる。pHは水素イオン濃度 $[H^+]$ (単位: mol/L)により以下のように表される。

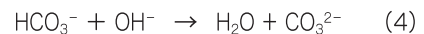
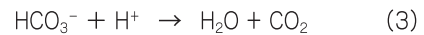
$$pH = -\log_{10} [H^+] \quad (1)$$

また、(1)式から、水素イオン濃度はpHを用いて以下のように表される。

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (2)$$

(2)式より、pH値が1異なると10倍水素イオン濃度が異なることがわかる。中和処理された大噴泉の温泉水(pH3.5)とT-15地点(簡単のためpH6.5とする)ではpH3異なるので、水素イオン濃度は1000分の1になったことがわかる。河川水が中和処理施設(T-2地点)からT-15地点までの流れ下る過程で、弱酸性から弱アルカリ性の支流河川と合流し、渋黒川、玉川の水量は増加する。すなわち、酸性の河川水はこれらの支流河川の水により希釈されることになる。しかし、中和処理された大噴泉の温泉水がT-15地点に至るまでに、中和された大噴泉が単純に1000倍の河川水で薄められたのではない。

河川水中には通常、炭酸水素イオン(HCO_3^- 、重炭酸イオンともいう)が含まれている。この炭酸水素イオンは、(3)、(4)式に示されるように水素イオンや水酸化物イオンと反応して、河川のpHを一定に保つ役割を果たしている。このpHを一定に保つ作用を緩衝作用という。(3)式に関しては、血液中のpHを一定に保つ反応(酸性化を妨げる反応)として、私たちは高校化学の教科書で学んでいる。



酸性化した渋黒川や玉川に流入する河川水中(渋黒川と合流する前の玉川も含む)にも炭酸水素イオンは含まれている。水素イオンに富む酸性河川と重炭酸イオンを含む支流が合流することで、水素イオン濃度は希釈されるだけでなく、化学反応(3)が起こり、酸性河川中の水素イオンは徐々に取り除かれ、中和される。

5. ルリ色の水、コバルトブルーの水とは?

図3には2010年7月の中和処理施設下流(T-2地点)から抱返り渓谷(T-15地点)までのpH変化を示す(図3の黄色の円形マーク)。先に説明したとおり、酸性化した渋黒川、玉川とこれらに流入する支流河川との混合により酸性水の希釈と(3)式に示した中和反応がはたらくため、下流に向けてpHが上昇する(中性側に化する)。T-7、8地点の宝仙湖で水量が大きく増加することから、T-6、7地点間で大きなpH上昇が見られた。宝仙湖から田沢湖(T-12、13地点)ではpHは緩やかに上昇し、生保内川合流点下流の抱返り渓谷(T-14地点)で再び大きなpH上昇が見られた。

大噴泉の温泉水にはアルミニウム(A1)やホウ素(B)が多量(A1: 約250 mg/L(表1)、B: 約30 mg/L、2007年のデータ)に含まれている。そのアルミニウムは渋黒川、玉川を流下する過程で、沈殿したり微細な懸濁物を形成する。その一方で、ホウ素は河川水中でほとんど沈殿しない元素である。そのような玉川温泉中和処理施設下流地点(T-2地点)から抱返り渓谷(T-15地点)までのアルミニウムの挙動を、ホウ素濃度を基準(ホウ素規格値(N_B))として図3に示す。このホウ素規格値は以下の式で定義される。

$$N_B = (A1/B)_{T-x} / (A1/B)_{T-2} \quad (5)$$

(5)式の $(A1/B)_{T-2}$ 、 $(A1/B)_{T-x}$ は、T-2地点と同地点よりも下流の

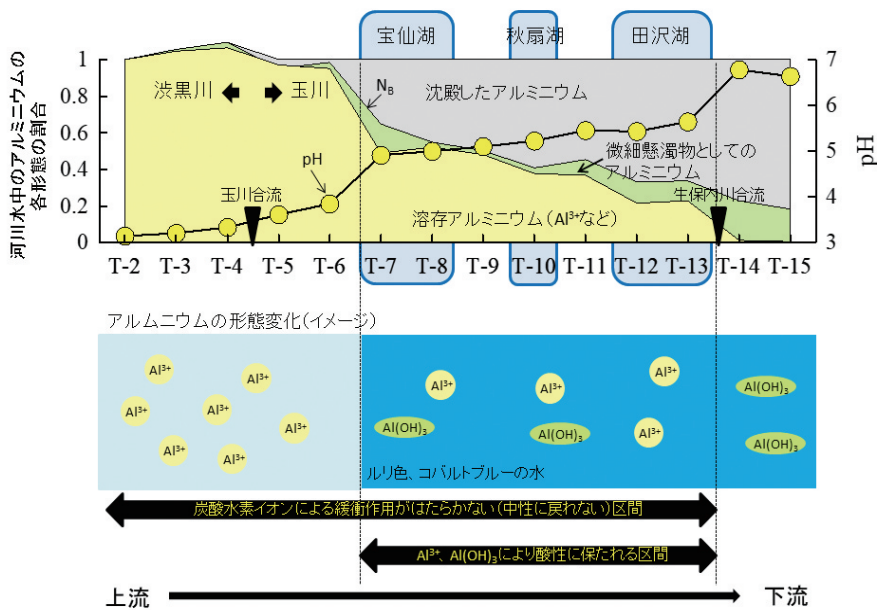


図3 玉川温泉中和処理施設下流 (T-2地点) から抱返り溪谷 (T-15地点) までのpHと玉川温泉起源のアルミニウムの変化 (調査日: 2010年7月) とそのイメージ。T-2地点のアルミニウム量を1とした時の溶存成分、微細懸濁物、河床に沈殿したアルミニウムの下流に向けての変化量の割合を示している。Ogawa et al. (2019)よりデータを引用。

任意の地点(T-X)それぞれのアルミニウム(Al)とホウ素(B)の濃度比である。アルミニウム、ホウ素を高濃度に含む渋黒川、玉川が流れ下る過程で、両元素濃度の低い支流河川と合流することで、その濃度は希釈される。もしこの2成分が沈殿をしなければ、希釈されても濃度比は常に一定で、ホウ素規格値は1となる。逆に、ホウ素は沈殿せずにアルミニウムが河床に沈殿すれば、ホウ素規格値は1以下となる。このようにして、下流に向けて流れていく河川水中のアルミニウムと河床に沈殿したアルミニウム(図3中の灰色)の量比を定量的に表すことができる。また、流下するアルミニウムに関しては、河川水採取時にろ過を行うことで、溶存アルミニウム(注1)(以下、簡単のためアルミニウムイオン(Al³⁺)のみで表現する、図3中の淡黄色)と河川水中に漂って存在しているアルミニウムを含む懸濁物(図3中の淡緑色)に分けて存在形態を表示することができる。

玉川温泉由来のアルミニウムは主としてT-6地点までアルミニウムイオン(Al³⁺)のような溶存成分として下流に流れる。T-7、8地点の宝仙湖で相当量のアルミニウムが微細懸濁物に変化して湖底に沈殿する。また、この地点から微細懸濁物としてもアルミニウムは下流に流れることになる。玉川ダムから田沢湖(T-13地点)までは、溶存成分が少し減り、懸濁物が少しずつ増えて沈殿していく。ちょうどこの区間では、河川水のpH4.9からpH5.6へと緩やかに上昇する。田沢湖より下流のT-14、15地点では、溶存成分はほぼ完全になくなり、アルミニウムは主として懸濁物として下流へ流れる。この区間ではpHはほぼ中性となる。

この図3中の懸濁物として移動するアルミニウムがルリ色、コバルトブルーの水の正体である。この懸濁物は水酸化アルミニ

ウム(恐らくはバサルミナイト(Al₄(SO₄)(OH)₁₀・4H₂O)などと考えられるが、ここでは簡単化して水酸化アルミニウムとして説明する)である。中和処理施設パンフレットによると、この微細懸濁物が光を反射しルリ色、コバルトブルーなどの独特の色を生じさせるという。この水酸化アルミニウムが河川水中で生成されることが、田沢湖の中性化を妨げる要因となっている。次の章で、この懸濁物生成と河川水のpHの関係を説明する。

6. 玉川水系におけるアルミニウムの役割

第4章で、(3)、(4)式のように、河川にはpHを中性に保つ作用があることを説明した。しかし、多量の水素イオン、水酸化物イオンが河川に流入し、炭酸水素イオンが(3)、(4)式の反応ですべてなくなってしまう、河川を中性付近に保つ作用(緩衝作用)ははたらかない。玉川酸性泉を含む渋黒川が合流する前の玉川の河川水は、炭酸水素イオンを含む典型的な河川水であったが、渋黒川河川水に含まれる多量

の水素イオンのため、渋黒川合流後の玉川の河川水中では、ほぼすべての炭酸水素イオンを失う。T-5地点からT-13地点までの玉川に流入する支流河川の河川水中の炭酸水素イオンも同様である。この玉川に炭酸水素イオンが存在できるようになるのは、pHがほぼ中性となる生保内川合流点よりも下流(T-14地点)である。すなわち、T-2地点からT-13地点は、炭酸水素イオンが存在しないため、河川水のpHを中性に戻す作用を持たない。

第5章で述べた玉川温泉由来のアルミニウムも、pHなど河川水質に対して大きな影響を与えている。アルミニウムイオンは流れ下る過程で水酸化アルミニウムなどの懸濁物や沈殿物になる(図3)。前述通り、懸濁物として存在している水酸化アルミニウムがルリ色、コバルトブルーの水を作り出している。その生成反応を以下に示す。



(5)式の右に向かう反応が水酸化アルミニウムの沈殿、左に向かう反応は水酸化アルミニウムの溶解を示している。ここでは、水酸化アルミニウムが沈殿する際に水素イオンが発生することに注目してほしい。この沈殿と溶解の反応速度が等しくなり、一見反応が止まったように見える状態を化学平衡という。この化学平衡にある化学反応の方向を決める重要な原理をルシャトリエの原理という。高校化学の教科書(化学、数研出版)では、この原理を次のように述べられている。

“ある反応が平衡状態にあるときの条件(濃度・圧力・温度など)を変化させると、その影響を緩和する方向に平衡が移動する”
この原理を簡単にいうと、“状態の変化を嫌う。だから元の状態に戻そうとする”ということである。図3に示した通り、河川水が

流れ下る過程で溶存成分のアルミニウムは懸濁物へと変化する。この時に支流との合流で炭酸水素イオンが供給されると、(3)式により玉川河川水中の水素イオンの一部が中和されてなくなる。この水素イオン濃度の減少という変化を嫌う。このとき、河川水中にアルミニウムイオンが存在すると、化学反応式(5)が右に進み、水素イオンが発生し、元の状態に戻される。すなわち、支流から玉川に炭酸水素イオンが流入し、そこでは水素イオンが減少するところを、水酸化アルミニウムが沈殿すると同時に水素イオンが新たに発生するので、pHの大きな変化が起こらない。図3において、宝仙湖(T-7地点)から田沢湖(T-13地点)の間でpHが緩やかに上昇したのは、このような緩衝作用が理由である(注2)。一方で、支流から炭酸水素イオンが供給され続けられ、(5)式は右に進み続けるのでアルミニウムイオンの減少は続く。図3から、宝仙湖(T-7地点)から田沢湖(T-13地点)でpHはほぼ一定でも、アルミニウムイオンの量は減少していることがわかる。そして、生保内川合流後のT-14地点より下流では、アルミニウムイオンはほぼすべてなくなる。アルミニウムイオンが無くなれば、支流から炭酸水素イオンが流入しても、(5)式は右に進まないで、水素イオンは発生しない。そのため、河川水は中性付近へ変化する。

7.田沢湖の水質改善はどうなる?

図4に1989年、2015年の田沢湖のpH、水温の変化を示す。先に説明したとおり、現在、玉川温泉の大噴泉は中和処理された後に渋黒川へと放水されている。中和処理が行われるようになり26年経過してpH4.7からpH5.2に改善した。田沢湖湖水のpHが上昇したのは、明らかに大噴泉の中和によるものであろう。このまま中和処理を継続すれば、何十年後にはさらなる水質改善を期待する人もいるだろう。しかし、現在と同程度の玉川温泉の火山活動に伴う酸性温泉活動が続く限り、そのようなことは起こらないと考えられる。その理由は、第4章で説明した通り、通常の河川には(3)、(4)式のような河川を中性に保つ緩衝作用が存在す

るが、宝仙湖(T-7地点)から田沢湖(T-13地点)の間では、そのような作用がはたらかないことに加え、アルミニウムイオン、水酸化アルミニウムによる河川水を酸性に保とうとする緩衝作用があるために、クニマスが生息できるような水質環境への改善は難しいと考えられる(図3)。田沢湖はこのような特殊な水質環境下にあることを理解しなければならない。すなわち、玉川の河川水中のアルミニウムイオン濃度が、玉川に流入する支流河川と同程度にならなければ田沢湖の中性化は起こり得ない。

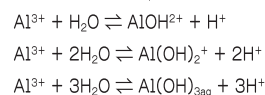
現在、資源開発に伴う河川水質の悪化が世界的な問題となっている。資源開発により汚染された河川でも、同様の事象は起こり得る。田沢湖で起こっていることは、一度破壊してしまった自然環境を元に戻すことがいかに難しいかを示している。田沢湖の水質改善に向けた研究から、主として資源生産国で起こっている鉱山開発により破壊された環境修復のためのヒントが得られると考えられ、研究を進めている。

参考文献

秋田県公式観光サイト: <https://akita-fun.jp/spots>
 中和処理施設パンフレット“玉川酸性泉対策 玉川中和処理の概要 いま甦る命の源”
 組谷均, 小林裕, 片野登, 泉博克, 高橋浩, 小玉幹生, 神馬諭, 菅雅春, 鈴木雄二, 山田雅春(1989) 秋田県環境技術センター年報, No. 17, 120-129.
 松葉谷治(1991) 熱水の地球化学, 裳華房
 Ogawa, Y., Ishiyama, D., Shikazono, N., Iwane, K., Hoshino, T., Kajiwara, M., Tsuchiya N., Saini-Eidukat B., Wood, S. A. (2019) Geochim. Cosmochim. Acta, 249, 247-262.
 Ogawa, Y., Ishiyama, D., Shikazono, N., Suto, K., Inoue, C., Tsuchiya, N., Saini-Eidukat, B., Wood, S. A. (2018) Aquat. Geochem. 24, 5-25.
 仙北市環境情報: <https://www.city.semboku.akita.jp/sightseeing/>
 玉川ダム管理所: <https://www.thr.mlit.go.jp/tamagawa/index.html>
 辰巳敬ほか16名(2020) 高等学校理科用 化学(改訂版), 第2編 物質の変化, 第4章 化学平衡, 数研出版

注1: 溶存アルミニウムについて

渋黒川、玉川では、アルミニウムイオンが水と反応し水酸化物錯体($AlOH^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$)やイオンペア($Al(OH)_3^{aq}$)を形成する。その化学反応式を以下に示す。



これらが形成される過程でも、水素イオンが発生するため、河川を酸性に保とうとする緩衝作用は働く。また、アルミニウムイオンは硫酸イオン(SO_4^{2-})やフッ化物イオン(F^-)と反応して、 $AlSO_4^+$ 、 AlF^{2+} といった錯体も形成する。

注2: 緩衝作用について

もし宝仙湖(T-7地点)から田沢湖(T-13地点)の間で水素イオンが供給されるようなことがあれば、(5)式の反応が左に進み、水素イオン増加という変化を元の状態に戻す。そのため、急激な酸性化も起こらない。この緩衝作用は、水酸化アルミニウムが無くなるまで続く。

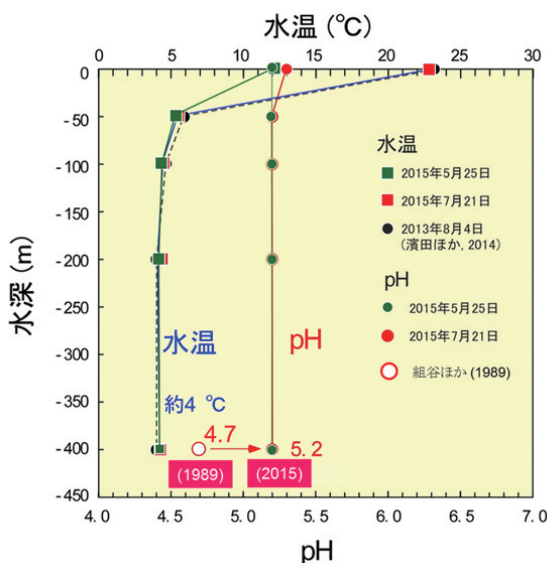


図4 1989年、2015年の田沢湖のpHと水温

研究ノート 2

二液相界面電析物の作製と形態

秋田大学名誉教授 金児 紘征

研究のきっかけ

水溶液の上にそれと混じらない有機液体を垂らして、その界面に電極を設置してマイナス極にして電析を試みると界面に沿って電析物が成長する現象がある。電析ではマイナス極からプラス極に向かって電析物は成長するはずであるから、これは実に不思議である。私はこれを、「二液相界面電析法」と呼んでいる。今ではこの現象はよく知られていて、中学校の理科実験などでも行われている。私が所属した研究室でも大学公開したが、図解すれば、図1のようになる。この現象の詳細については私の解説⁽¹⁾を参照されたい。

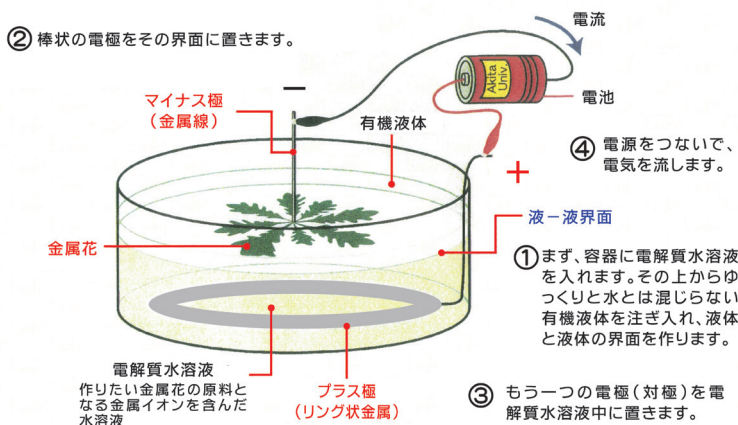


図1 金属葉、金属花はどうやって作るの？ (大学公開説明図)

私がこの現象を知ったのは今から40年余り前の1979年である。文部省内地研究員として滞在した理化学研究所で指導を受けた玉虫伶太主任研究員からこれは面白いと思わないかと言って、実演してもらったのを見学したことによる。先生は1910年に刊行されたドイツの電気化学雑誌に載った論文⁽²⁾を読んで、試しに実験してみたとのことだった。さらに原典は1894年にドイツの物理化学雑誌に掲載された論文⁽³⁾であった。彼らがどのようにしてその現象を見つけたのか、きっかけが面白い。電析実験をしていた時に何か電析物が水溶液界面に浮かぶことをたまたま確認した。彼らはこれは水溶液界面が何かの油で汚れているせいではないかと推測した。そこで意図的に身近にある菜種油のような食用油を注いで実験するとよりのやすく界面に電析物が生成することを発見した。その形状が木の葉に似ていることから金属葉(Metallblätter, metal-leaf)と呼ばれた。先生に実験する度にできる電析物の形態が違うんだよと言われた時、まさか先生、それは適当に実験しているからではないですかと生意気なことを言ってしまった。先生から詳しく調べてくれないかと言わ

れたので、行きがかり上自分もやってみますと返事して以来、研究を続けることになった。この研究は玉虫先生が再検証するまで世界中で忘れられていた。調べてみると、昔に知られていた知見が忘れられて埋もれてしまうのは世の常であるが、また日の目を見たのは意義深かった。後に、銅の電解精錬をしている技術者に水溶液界面が汚れて油が浮いていたりすれば、同様の現象が起こるのではないかと聞いたら、ぱちぱちと音を立てて木の葉状の電析物が浮くことがあるとのことであった。

研究の経緯

この現象に興味を持ったが、それではどのように取りかかるか思案した。原典ではまだ合成有機液体の入手はままならず、身近な食用油を用いていたが、今なら、手あたり次第に有機液体で実験することも可能である。二液相界面での電析であるから、界面を形成する必要があり、水溶液と混じりやすい液体は使えない。だからと言って水と油のたとえ話があるが、全く混じり合わないシリコン油のようなものはまた不適であることがわかった。水溶液と空気との界面も二相界面であるが、水溶液に対して有機液体は空気とは明らかに違う働きをしているに違いない。多くの有機液体で予備実験した結果、わずかに相互溶解する有機液体が有効であることがわかり、酢酸ブチルが金属葉の成長に最も適した有機液体であることがわかった。手あたり次第に多くの金属で試み、亜鉛で最も界面成長しやすいことを確認し、この研究に最も適した実験条件を提示した⁽⁴⁾。これ以降、多くの研究者は玉虫先生と私が提示した実験条件で実験を行っている。なお、実験の成功のコツはいかに正確に界面に電極を設置するかである。少しでも水溶液中に電極が入り込むと、対極に向かって成長して界面成長が抑制される。

電析物の形態

実験して一番魅せられるのは作製した金属葉の形態が美しく、装飾品のような飾り物にもできることである。針状成長するのが基本形であるが、その間に薄く膜が張るように膜状成長することを発見した。さすれば、膜状成長だけを優先的にさせることは可

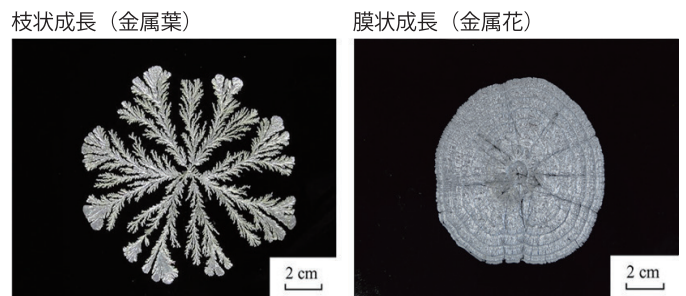


図2 Zn薄膜の成長形態 (実験条件は図3中に記載)

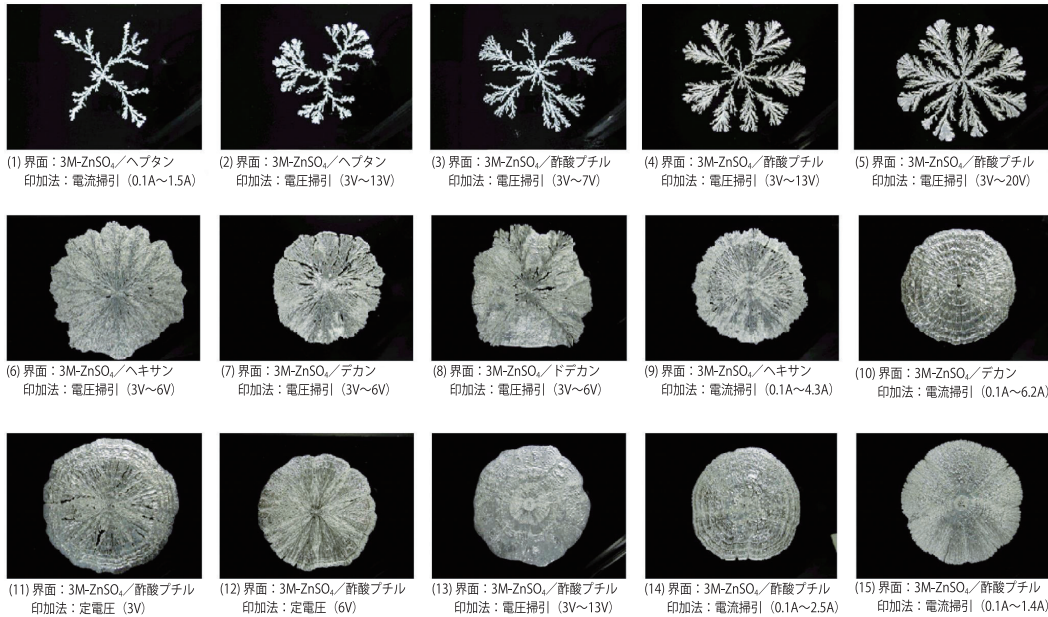


図3 鉱業博物館における展示物 (作製者: 高橋知也技術専門職員)

能だろうか。実際、それも可能であることがわかった。亜鉛の針状成長と膜状成長を図2に示す。針状電析物は金属葉の形態であるが、膜状電析物は中心から花びらのような形態だから金属花と呼んでもいいだろう。鉱業博物館で展示している電析物を図3に示す。この成長の違いは何によるのだろうか。針状成長は成長した針の先端がどんどん成長していくパターンである。簡単に言えば周りに金属イオンがいて、それをいかに手際よく電析させるかというメカニズムである。それに対して膜状成長では理想的には中心から同心円状に成長する。年輪模様が入ることがあり、それはリーゼガング現象である。中心から電流が送られるが、遠い所より近い所が早く送られるから、結局常に同じ距離になるように成長することになる。外からイオンが送り込まれるスピードと中から電流が流れるスピードの兼ね合いで形態が決まると言える。形態については概略的にはこのような説明ができるが、それではなぜ、界面に沿って成長するのかというより本質的なところはまだ明確にはわからない。当然、界面に成長しやすいということは界面に金属イオンが吸着しやすく、高濃度になっていると予想されるが、詳細は今もって未解決である。

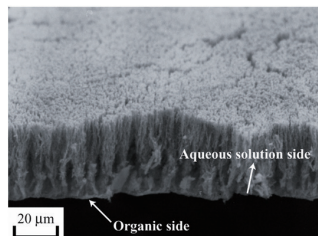


図4 銅薄膜断面⁽⁵⁾
(-1 V, 0.1 M CuSO₄)

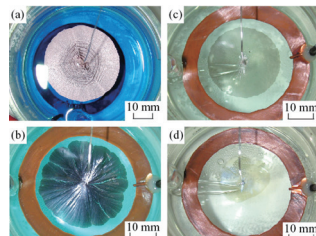


図5 銅薄膜形態⁽⁵⁾
(a) 1 M (b) 0.1 M
(c) 0.01 M CuSO₄
(a)~(c): (-1 V, 180s後)
(d) 0.01 M CuSO₄ (-1V, 600s後)

形態的には針状生成物に魅せられるが、工学的には膜状生成物に関心が湧く。銅薄膜を断面観察すると図4のように1 μm程度の薄膜とそれから水溶液中に垂直に30 μm程度に刷毛のように伸びている。その長さが揃っているのも特徴である。図5に示すように、銅薄膜では水溶液側が見えるほどの薄い薄膜も作製することができた⁽⁵⁾。

形態の制御

私は工学資源学部(現理工学部)の材料工学科に所属していた。そこで形態の観

察から、形態を制御できるか否かに関心が向いた。特に薄膜成長する現象の応用として新たな薄膜製造法にできるかにチャレンジした。界面を用いた薄膜製造では有機薄膜の製造法としてラングミュアー法がよく知られている。その場合は化学的製法であるが、電気化学的な金属薄膜製造法にできるかである。この二液相薄膜製造法の最大の利点は界面に浮かんでいるから生成した薄膜を得るにはすくいあげればよいことである。通常の電氣的薄膜製造法は金属電極に薄膜をめつきして後ではぎとる方法で、エジソンの特許になったが、極薄の薄膜を得ることは難しい。また、電極からの不純物が紛れ込むことも避けたい。しかし点電極からの等方成長したものはシート状の薄膜にはできない。工夫が必要であった。意図的に一方向に界面成長させるために線状電極を界面に浮かべ、対極のプラス極を界面に平行に並べて薄膜が成長しても電極間距離を一定に保つように対極を移動させるようにした。そして、この方法で成長した薄膜を連続的に巻き取ることが可能であることを確認した⁽⁶⁾。まだ、実用化はされていないが、薄膜製造法としていつか目の見ること期待している。

謝辞: この研究を一緒に行った材料工学科化学知能材料学研究室の仲間、三井俊明助手(現山形県工業技術センター部長)、多田英司助教授(現東京工業大学教授)、高橋知也技官(現技術専門職員)の諸氏に感謝いたします。

参考文献

- (1) 金児紘征, 日本金属学会報, **30**, (1991), 985.
- (2) H. Freundrich and W. Novikow, Z. Elektrochem., **16** (1910), 394.
- (3) F. Mylius and O. Fromm, Ann. Phys. Chem., **51** (1894), 593.
- (4) R. Tamamushi and H. Kaneko, Electrochim. Acta, **25** (1980), 391.
- (5) E. Tada, Y. Oishi and H. Kaneko, Electrochemical and Solid State Letters, **8** (2005), C26.
- (6) 金児紘征, 表面技術, **51** (2000), 59.

鉱業博物館活動報告 / 博物館からのお知らせ

令和4年度活動報告と予定

無料開放デー

- 4月23日(土)、24日(日) 科学技術週間
- 5月10日(火) 地質の日
- 5月18日(水) 国際博物館の日
- 7月30日(土) 秋田大学オープンキャンパス
- 11月3日(木) 教育・文化週間(文化の日)

行事

- 7月28日(木)、29日(金) ジュニアサイエンススクール

新着標本展示『小惑星リュウグウの欠片レプリカ』

展示室2Fの太陽系の中の地球コーナーに、JAXAの探査機「はやぶさ2」が小惑星リュウグウから採取した欠片レプリカを展示しています。レプリカは、実物大と10倍に拡大したものの2点です。動画「はやぶさ2 2195日の軌跡」(JAXA提供)も同時に公開して小惑星リュウグウの欠片レプリカ



小惑星リュウグウの欠片レプリカ

います。ぜひご覧ください。 展示協力: JAXA、相模原市

メディア掲載

秋田魁新報 すいよう学芸館 美を知る「石英が生み出す神秘」

2022年6月22日(水)の秋田魁新報に、当館展示の石英(水晶)について西川副館長が紹介した文章が掲載されました。同じ石英でも、さまざまな色があり、どのように着色されるのかなどが、わかりやすく説明されています。写真で紹介されたのは、日本式双晶、緑色を呈する水晶、紫水晶。ぜひ実物をご覧ください。



石英・日本式双晶



緑色を呈する水晶



紫水晶

新任挨拶

鉱業博物館長 渡辺 寧

令和4年度より、当館の館長に就任いたしました国際資源学研究科の渡辺 寧と申します。よろしくお願いたします。



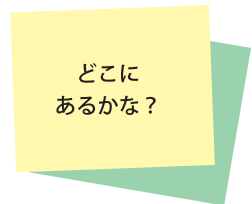
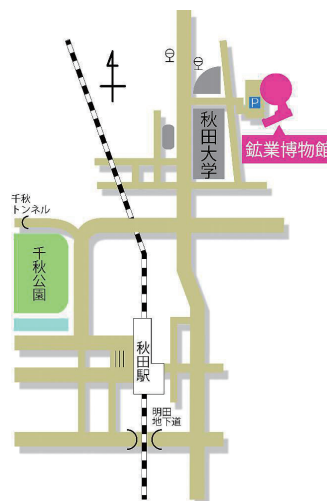
コロナ蔓延

防止のための博物館の入場制限もようやく6月20日から緩められ、皆様に御気兼ねなくご来場いただけるようになりました。様々な鉱物や岩石、鉱石を展示していますので、是非ご覧になってください。また小学生のためのジュニアサイエンススクールや博物館での対面による講演会も随時再開してまいります。普段あまり聞けないような秋田の鉱山や鉱物のできた、資源の話など盛りだくさんの企画をしたいと考えていますので皆様のご参加をお待ちしています。

◆ご利用案内◆

入館料	【大人】100円 【高校生以下】無料
開館時間	9時から16時
休館日	年末年始(12月26日~翌年1月5日)及び12月~2月の日曜日、祝日
アクセス	<p><バスでお越しの方> 秋田駅西口12番のりばから中央交通バス鉱業博物館入口下車徒歩5分</p> <p><徒歩でお越しの方> 秋田駅東口から約30分</p>
Webサイト	https://www.mus.akita-u.ac.jp/
その他	館内の案内を希望される方は事前(一週間前まで)にご連絡ください。

※開館情報は、当館 Web サイトでご確認ください。



表紙のタイトルに使用した孔雀石