

地質学セミナー

日時: 6月 20日(水) 17時より
場所: 総合研究棟B棟 110 教室

生命環境科学・地球進化・鉱物学分野2年

大島 一憲

【はじめに】

方鉛鉱の酸化溶解実験は、鉱石の製錬や鉱山排水の処理を目的として頻繁に行われてきた(e.g. De Giudici et al., 2007; Cama et al., 2005)。研究手法の一つとして、溶解反応による鉱物表面の形状変化を正確に理解するために、溶解時間ごとの定点観察(fixed point observation)が行われている(De Giudici and Zuddas, 2001; Higgins and Hamers, 1996)。しかし、過去の研究は AFM(原子間力顕微鏡)と STM(走査型トンネル顕微鏡)を使用したものに限定されるため、形状変化と化学組成を同時に得ることができていない。そのため、溶解反応における化学ゾーニングの影響についての情報は、いまだに得られていない。他元素の混入は結晶構造に欠陥を生じさせ、エネルギー的に不安定になるため、溶解組織が形成され易くなることが推測できる。実際に天然の方鉛鉱には、Ag が 5.9 wt%、Sb が 7.2 wt% など他元素を固溶するものがある(Lueth et al., 2000)。

そこで本研究の目的は、次の三つを設定した。(1)純粋な化学組成である方鉛鉱と、純粋な化学組成ではない方鉛鉱を用いて溶解実験を行うこと。(2)形状

変化と化学組成が同時に観察・分析可能な SEM-EDS を用いて定点観察を行なうこと。(3)その結果から酸化溶解反応で生じる方鉛鉱表面の形状変化と、化学組成の関係性について考察することである。

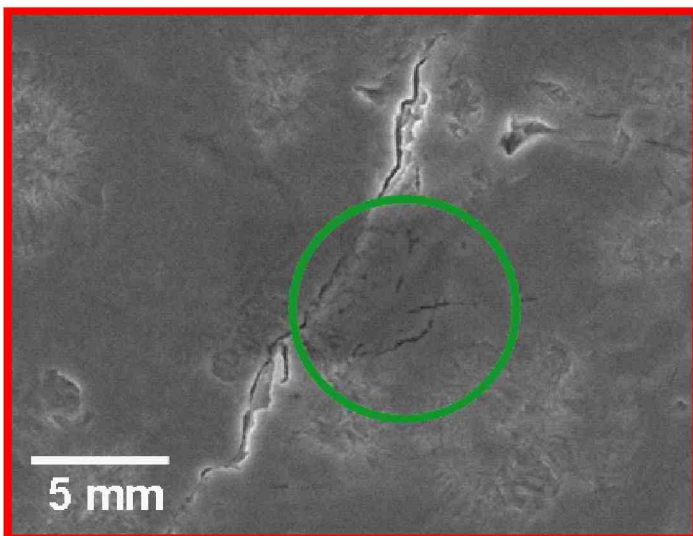
【実験方法】

SEM-EDS を用いて非導電物質である鉱物試料を観察する場合は、試料の表面のチャージアップを防ぐために導電性物質を約 10nm の厚さでコーティングする必要がある。これらのコーティング剤には、一般にカーボンや白金、金、パラジウム合金が用いられる。しかし、これらの物質は酸に対して不溶あるいは難溶であるため、一度試料表面をコーティングすると、溶解実験では試料表面がコーティング剤で守られてしまうため酸に対する反応がその時点で停止する。つまり、汎用のコーティング剤を使用する SEM 観察では、溶解過程の定点観察はできない。また、試料表面を無蒸着で観察する方法では、チャージアップを防ぐために低加速電圧での測定が余儀なくされ、高倍率での観察が不可能になる。そこで、本研究では、酸に対して可溶な金属アルミニウムをコーティング剤に使用した。

本研究ではまず、純粋な化学組成を持つ方鉛鉱を用いて実験を行った。実験試料には、神岡鉱山産の方鉛鉱を用いた。EPMA の結果、方鉛鉱は純粋な PbS であることが分かった。結晶の大きさが約 0.5mm の結晶面が発達している自形結晶を実験に使用した。試料は表面を十分に洗浄し、カーボンテープでスライドガラスに固定した。溶解実験には pH 2 の HCl 溶液(0.01 mol%/l, 500ml)を使用した。溶解実験を始める前に結晶表面を SEM 観察し、その後 HCl 溶液のポリ瓶に試料を沈めて蓋をし、27°C のウォーターバスに投入した。一定時間経過後に試料を取り出し、500ml 蒸留水で数回の震とう洗浄を行い、乾燥窒素を吹き付けて結晶表面を十分に乾燥させた。その後、試料表面を金属アルミニウムでコーティングし、溶解実験前と同一ポイントを SEM 観察した。このサイクルを繰り返して、方鉛鉱の結晶表面の溶解プロセスを追跡した。今回使用した試料の数は三つで、それぞれトータルで 80 h、120 h、160 h の溶解実験を行った。

【結果と今後の課題】

すべての試料において、Higgins and Hamers (1996)等の過去の研究で観察された(110)方向に平行な菱形のエッチピットは観察されなかった。このことは、De Giudici and Zuddas (2001)では、本研究より濃い塩酸(pH 1)を用いているため溶解反応の速度が速いというため。また、Higgins and Hamers (1996)では、観察されたエッチピットは SEM で観察することのできない大きさ(100 nm 以下)であるためと思われる。しかし一方で、(001)面の様々な個所で直線状のクラックが多数発生している様子が確認された。また、このクラックは、(100)、(010)方向だけでなく、その中間方向のものも多数観察された。今後は、不純物を含む方鉛鉱を用いて同じ条件で実験を行うこと。そして、純粋な化学組成の方鉛鉱と観察結果を比較し、形状変化と化学ゾーニングの関係について調べることが課題である。(座長: 小澤 佳奈)



溶解実験後(計120時間)の方鉛鉱のSEM写真

SEMの定点観察法を用いた方鉛鉱(001)面の溶解反応メカニズム