

## SEMの定点観察法を用いた方鉛鉱表面の溶解反応メカニズム

## Fixed-point SEM observations of acidic dissolution mechanism of galena surfaces

# 大島 一憲 [1]; 興野 純 [2]; 八田 珠郎 [3]

# Kazunori Ohshima[1]; Atsushi Kyono[2]; Tamao Hatta[3]

[1] 筑大・生命環境・地球進化; [2] 筑波大院・生命環境・地球進化; [3] 国際農水セ(独)

[1] Life and Environ. Sciences, Univ. of Tsukuba; [2] Earth Evolution Sciences, Univ. of Tsukuba; [3] JIRCAS

## [はじめに]

鉱山排水(AMD)の主要発生源とされる方鉛鉱の溶解実験は、近年盛んに行なわれているが(e.g. Deer et al., 1992)、それらの多くは粉末鉱石試料を用いた実験であり(e.g. Hsieh and Huang, 1989)、鉱物が塊状結晶として産する天然現象を直接反映しているものとは言い難い。実験方法には、結晶表面構造および表面エネルギーを考慮した手法がより望まれる。そこで、これまでにはAFM(原子間力顕微鏡)やSTM(走査型トンネル顕微鏡)を用いたnm次元での結晶表面の研究が試みられており、一定の成果は得られた(e.g. Higgins and Hamers, 1996)。しかし、エッチピットの形状メカニズムや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、AFMやSTMからは得られない。つまり、結晶表面の形状変化の観察と同時に化学組成分析が可能な実験方法の確立が切望されている。そこで本研究では、それらが同時に観察・分析可能なSEM-EDSを用いた実験手法の確立を試みた。さらに、溶解反応による鉱物の表面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)の確立も行った。本研究では、方鉛鉱の塊状自形結晶を用いて、溶解過程での定点観察を行い結晶面の違いによる溶解反応の差やエッチピットの形成メカニズムの解明を行ったので、その結果を報告する。

## [実験方法]

SEM試料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、溶解実験において試料表面がコーティング剤で守られてしまい、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。そこで、本研究では、酸に対して可溶性金属アルミニウムをコーティング剤に使用した。

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。実験に使用した試料は、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である。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。実験には1規定HC1溶液(1.0 mol%/l, 500 ml)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HC1溶液のポリ瓶に試料を沈めて蓋をし、27℃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超純水で数回の洗浄を行い、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。

## [結果と考察]

溶解実験直後に[100]方向の劈開面が一端消滅し、20時間後に[110]方向に沿ったひし形(正方形)のエッチピットが発達してくる様子が確認された。これは、過去のSTMによる観察でも確認されている(Higgins and Hamers, 1996)。しかし、彼らはその形成メカニズムについて、[110]方向の溶解速度が[100]方向よりも速いためであると結論付けている。本研究では、そのエッチピットの発達の様子を時間ごとに細かく観察したところ、はじめに[100]方向の割れ目が顕著に発達し、その後[110]方向のひし形のエッチピットに成形されていく様子が観察された。さらに細かく観察すると、エッチピットの形状は完全な正方形ではないことも判明した。このことは、[100]方向の劈開に沿ってはじめてクラックが発生し、その後、[110]方位とは無関係に、その角を削るようにして溶解していったことを示している。つまり、その結果、方鉛鉱には[110]方向に成形されたエッチピットが発達しているのである。

## [結論]

本研究の結果、以下の結論が得られた。

1. 溶解反応による鉱物の表面形状変化のSEM観察は、コーティング剤に金属アルミニウムを用いることによって可能となった。
2. 方鉛鉱の[110]方向に発達するひし形のエッチピットは、[100]方向へのクラックが最初に発生し、引き続いて[110]に平行な面が溶解することでその形体が形成されてい