

## SEMの定点観察法による閃亜鉛鉱と方鉛鉱 表面の溶解反応メカニズムの解明

興野 純

(筑波大学大学院生命環境科学研究科)

### 【はじめに】

鉱山内の硫化鉱物が酸化溶解することによって生じるカドミウムや亜鉛、鉛等の有害金属元素を含む鉱山排水は、AMD(Acid Mine Drainage)と呼ばれ、現在環境破壊の面から世界的に大変危惧されている。そのため、AMDの主要発生源とされている閃亜鉛鉱と方鉛鉱の溶解実験は、近年盛んに行なわれている。しかし、それらの多くは粉末鉱石試料を用いた実験であるため、天然の有害金属の溶出現象を直接反映しているものとは言い難い。自然環境では塊状自形結晶の表面での溶解反応である。つまり、結晶表面構造および表面エネルギーを考慮した実験がより望まれる。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)を用いたナノメートル次元での結晶表面の研究が試みられており、一定の成果が得られた。しかし、エッチピットの形状メカニズムや溶出反応における化学ゾーニング(元素濃度)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、有害金属元素の溶出反応メカニズムを正確に捉えるためには、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、閃亜鉛鉱と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なった。

### 【実験方法】

SEMを用いて非導電物質の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10 nm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、高倍率高解像での観察が不可能になる。そこで、本研究では、酸に対して可溶性金属アルミニウムをコーティング剤として選んだ。

実験試料には、ルーマニア Turt 鉱山産の閃亜鉛鉱と、岐阜県神岡鉱山産の方鉛鉱を用いた。EPMAの結果、閃亜鉛鉱には、Fe、Cd、Mnが含まれ、一方の方鉛鉱は純粋なPbSであった。実験に使用した試料は、結晶の大きさが約0.5 mmの結晶面が発達している自形結晶と、破断面を二次的に作った2種類である。EPMAの化学分析の結果からは、測定に用いた試料には顕著な化学ゾーニングは観察されなかった。試料は表面をアセトン、エタノールで十分に洗浄し、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HCl溶液(1.0 mol/l, 500 ml)を使用した。これは、閃亜鉛鉱、方鉛鉱の溶解反応時間を短くするためである。試料は、溶解実験を始める前に試料の表面をSEM観察し、その後、スライドガラスに固定したままHCl溶液のポリ瓶に沈め、ポリ瓶に蓋をし、27°Cのウォーターバスに投入した(図1)。

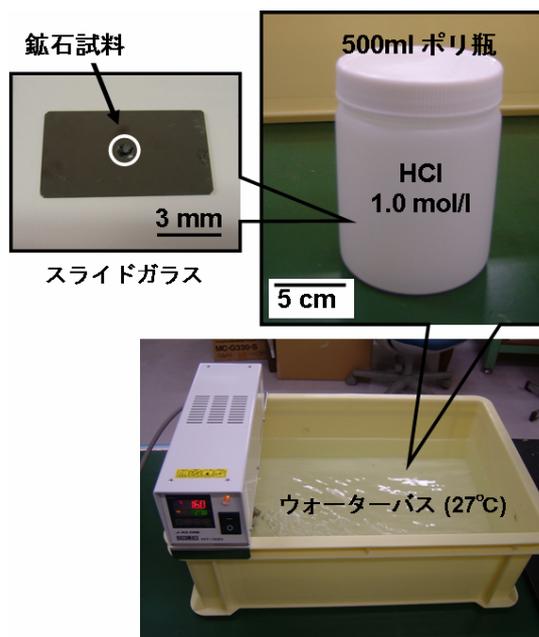


図1. 本研究の溶解実験のサイクル

試料は一定時間経過後にポリ瓶から取り出し、500 ml 超純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、閃亜鉛鉱と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】

閃亜鉛鉱の結晶面には、溶解実験直後からナノメートル次元の不規則な細かい凹凸が形成された(図 2)。また、結晶面全体にわたる形態変化の方位性は確認されなかったが、この結果は先行研究である Christopher et al. (2004)のものとは一致している。そして、さらに細部を観察すると、溶解実験開始前から存在している傷痕から溶解は始まり、それは結晶面に対して水平方向よりもむしろ垂直(深さ)方向に進行する傾向があることが判明した(図 2)。また、異なる結晶面である{111}面と{110}面での溶解の違いは、表面エネルギーやダングリングボンド数がそれぞれ異なるものの、明瞭な差は確認されなかった。また、破断面は結晶面よりも溶解によって形成されている凹凸が激しくなっていた(図 3)。つまり、破断面は結晶面より溶解反応に対して極めて活性であり、このことは結晶面では既存の傷痕から溶解は進行するという結果と一致している。

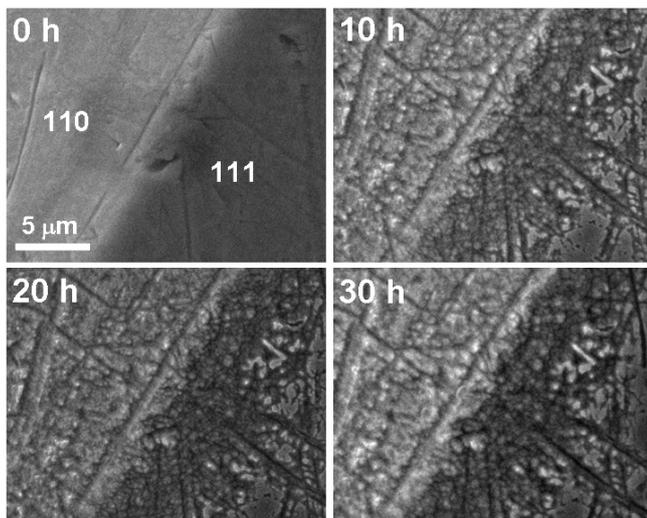


図 2. 閃亜鉛鉱の結晶表面の(110)面と(111)面の溶解反応. 既存の傷痕から溶解反応が進行し始まる様子が観察できる。

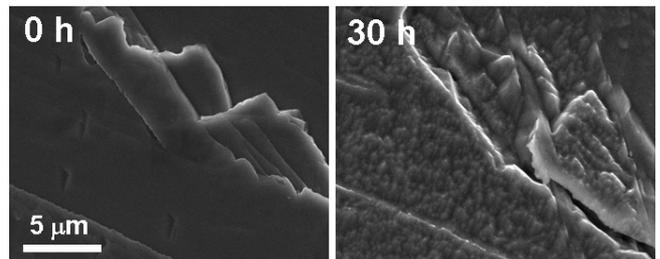


図 3. 閃亜鉛鉱に二次的に形成させた破断面における溶解反応の様子. 図 1 の閃亜鉛鉱の自形面の溶解反応に比べて溶出現象が顕著であることが分かる。

方鉛鉱では、溶解実験開始後 10 時間で[100]方向の劈開面が一端消滅し、20 時間後に[110]方向に平行なひし形(正方形)のエッチピットが発達してくる様子が観察された(図 4)。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)。

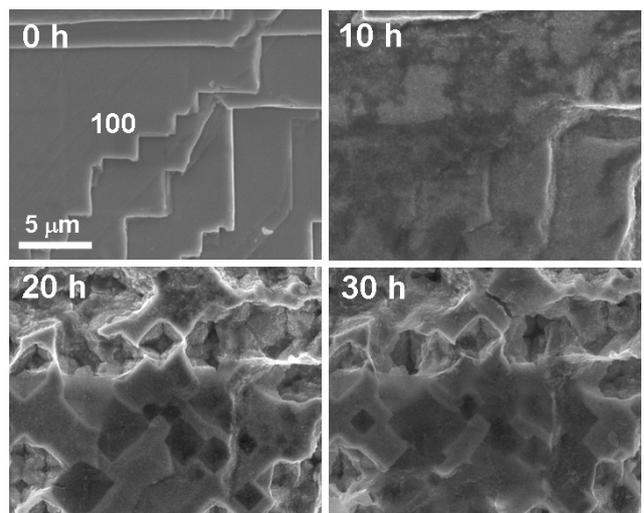


図 4. 方鉛鉱の結晶表面の(100)面の溶解反応. [100]方向の劈開が消滅し、[110]方向のひし形のエッチピットが形成されていく様子が観察できる。

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(図 5)。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にはならないことも判明した。このことは、[100]方向の劈開に沿って

はじめに十字型のクラックが発生し、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唆している(図 5)。つまり、方鉛鉱ではそのような過程を経て、[110]方向のひし形のエッチピットが形成されていくメカニズムが明らかになった。

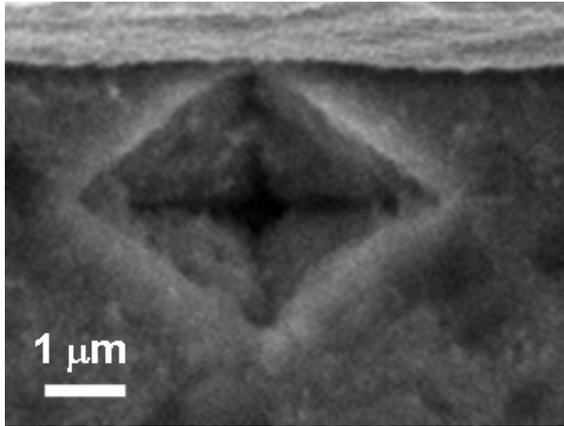


図 5. 方鉛鉱のエッチピット. [100]方向に交差する十字型のクラックが最初に発生することで、それに沿って方鉛鉱が溶解するために、[110]方向のひし形のエッチピットに成形される。

本研究の結果から、AMD が生じやすい条件について考察を行なった。従来の研究結果から、溶出反応は鉱石の粒径効果が影響していることは既に知られている(Aydogan et al., 2005)。しかし、本研究の結果から、それは鉱石を粉末化する際に二次的に発生する破断面、あるいはクラックの影響が溶出反応に顕著に現れたためであることが明らかになった。つまり、AMD が最も発生しやすい環境としては、鉱山の掘削の際に生じる鉱石の粉塵、あるいは鉱山の排石処理場(ズリ場等)が考える。このような破断面を持つ鉱石、あるいはクラックが多数発生している鉱石が、酸の溶解反応に対して極めて活性である。したがって、これらを放置することが、有害金属を含んだ鉱山廃水、有害金属汚染を引き起こすことにつながると考える。また、本研究の考察には、鉱石に含まれるカドミウムや亜鉛、鉛等の有害金属の濃度の影響は含まれていない。今後は、これらの有害金属の効果を含めて慎重に研究を進めて行く必要があると思われる。

#### 【結論】

本研究の結果から、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. 閃亜鉛鉱の溶解反応は、結晶面よりも二次的に発生する破断面あるいは傷痕から進行する。
3. 方鉛鉱の[110]方向に発達するひし形のエッチピットは、[100]方向に十字型の劈開が最初に発生し、引き続いて[110]方向が溶解することでその形体が形成されている。
4. 有害金属元素の溶出反応は、塊状の自形結晶よりも、破断面を持つ結晶、あるいはクラックを生じた結晶面において極めて顕著である。