

スポットライト

～第6回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

愛媛県西条市市之川産輝安鉱 (Sb_2S_3)の巨大化の要因について 水熱合成実験から迫る！

愛媛県立西条高等学校 西条高校科学部(化学)

八木田陽香 佐々木飛和 桑村 翔
細川唯笑 高橋圭吾 藤田実優
寺川駿希

私たちは、愛媛県の市之川で産出した巨大な輝安鉱の結晶⁽¹⁾が生成した要因を硫化アンチモン(Ⅲ)(Sb_2S_3)の水熱合成法により科学的に解明することを目標に日々研究に取り組んでいます。

私たちは、市之川で起こっていたであろう現象を実験で再現するため、高温高压の水中で反応させる水熱合成法を用いて、アンチモン(Sb)と硫黄(S)からの Sb_2S_3 合成を試みました。まず、定比組成に基づいてSbとSを計り取り、所定の濃度($0.01\sim 0.70\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)に調製したNaOH水溶液と混合した反応溶液を作ります。この反応溶液を耐圧容器に入れ、恒温乾燥器を用いて1～4週間 200°C に保ち、2～4時間かけて徐々に降温しました。反応容器の内圧は、飽和蒸気圧から1 MPaと推算しました。その後、合成試料を取り出し、エタノール、アセトン、二硫化炭素を用いて Sb_2S_3 を洗浄・精製して、質量測定、X線回折法による結晶相の同定と相比の定量、電子顕微鏡や実体顕微鏡による形態観察を行い、合成試料を評価しました⁽²⁾。

まず、反応時間を1週間とし、NaOH濃度に対する Sb_2S_3 の収率を調べました(図1)。その結果、降温時間が2および3時間の場合は収率がばらついていましたが、4時間の場合はNaOH濃度が高くなるほど収率が高くなる傾向が見られました。これは、降温時間が長いほど、鉱液が析出核に長時間接触し、確実に結晶成長が進行したためと现阶段で考えています。次に、反応時間と結晶成長について検討しました。 $0.30\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ のNaOH水溶液を用いて2～4週間かけて反応させ、2時間で降温して得られた合成試料のSEM像を図2に示します。反応時間が長くなるにつれ結晶が粗大化していました。 200°C の高温条件下でオストワルト・ライプニグ現象⁽³⁾の成長機構が生じていると考えられます。

さらに、大きな結晶ができる条件について検討しました。巨大な針状結晶が得られたNaOH濃度 0.30 mol/L 、反応時間4週間、降温時間2時間で得られた合成試料の形態を調

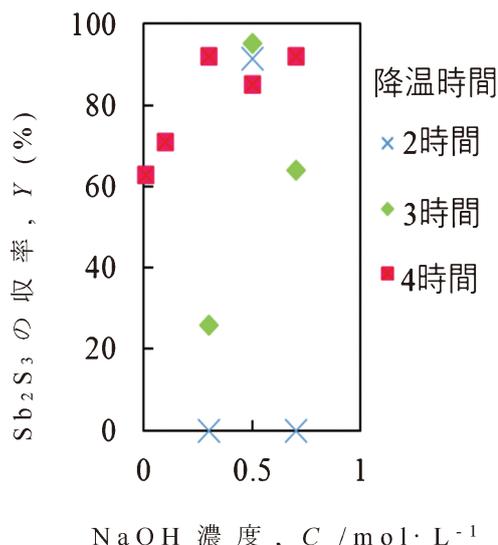


図1 Sb_2S_3 の収率のNaOH濃度依存性. 反応時間1週間.
(オンラインカラー)

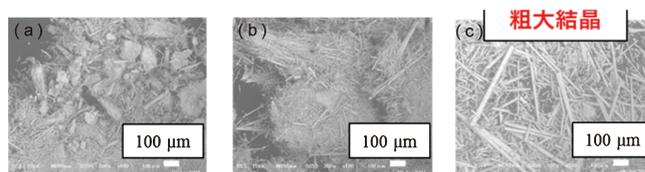


図2 生成した結晶の形態の反応時間依存性. 反応時間: (a) 2週間(収率95%), (b) 3週間(収率89%), (c) 4週間(収率97%). NaOH濃度 $0.30\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 降温時間2時間.
(オンラインカラー)

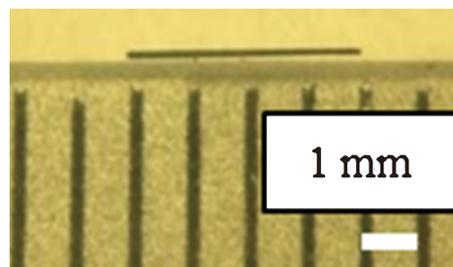


図3 Sb_2S_3 の針状結晶. 長さ4.0 mm, 直径0.12 mm, 収率97%.
(オンラインカラー)

べました(図3)。この条件では長さ4.0 mm, 直径0.12 mmの結晶が得られ、水熱合成法ではこれまでの研究⁽⁴⁾で最長とされていた $100\ \mu$ の40倍となる Sb_2S_3 結晶の育成に成功しました。

最後に、市之川の輝安鉱の産状と実験結果を比較しました。市之川の産状では、NaOH単体の存在を示唆する鉱物はありませんでしたが、幅約1 mの厚い輝安鉱脈の存在が記録されていました。このことから、空洞に流入する鉱液が多量であったと考えられます。一方、実験結果から、反応時間と降温時間が長い場合に結晶が粗大化することが明らかになりました。これらのことから、空洞内部の保温性が高い

上に冷却速度が遅いために輝安鉱が巨大化した“巨大空洞仮説”を提案しました。市ノ川鉱山では鉱液の量が大量なので、空洞が大きくても地下から鉱液が湧き出てくるので高圧の状態を保つことができると考えています。

昨年に続けて今年度も新型コロナウイルスの影響により、多くの発表会の中止、あるいはオンラインでの開催となりました。私たちは今回の発表から新体制となりました。初めはPC操作に慣れている人がいないということもあり戸惑いもありました。右も左もわからない1年生が多く先輩に教えていただける良い機会となりました。特に質疑応答の練習では、今まで知らなかったことを多く学ぶことができました。本番ではこの学びのおかげもあり、不安や緊張もありましたが、練習通り精一杯の力を出し切ることができました。お褒めの言葉もいただくことができとても嬉しかったです。今後も粘り強く研究を続けたいです。

また、この研究を進めるにあたって、超合金設計研究所の

原田広史様、物質・研究材料機構の松下能孝様には研究全般のご支援、愛媛大学の白勢洋平先生には地質学的な指導助言、新居浜高等専門学校の塩見様にはSEM分析の技術指導をしていただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

文 献

- (1) 市之川鉱山豆知識, 西条市教育委員会市之川公民館編, (2021), 2-3.
- (2) 松下能孝: 輝安鉱, 愛媛県立西条高校高等学校「研究者交流会」資料, (2019), 10-11.
- (3) 日本結晶成長学会「結晶成長ハンドブック」編集委員会: 結晶成長ハンドブック, 共立出版, 東京, (1995).
- (4) Y. Liu, H. Miao, G. Tan and G. Zhu: J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed., **25** (2010), 411-414.
(2021年12月13日受理)[doi:10.2320/materia.61.354]
(連絡先: 〒793-0023 西条市明屋敷234)

