

## 【研究要旨】

# 輝安鉱の水熱合成におけるNaOH濃度と降温時間の影響 愛媛県立西条高等学校

### 【研究背景と研究目的】

鉱物の一つである輝安鉱の組成は硫化アンチモン $Sb_2S_3$ であり、西条市の市之川鉱山では1900年代には毎年530トン採掘され、火薬や半導体などに用いられていた。これは100～200℃の浅熱水性鉱床で採掘されており、市之川鉱山産の輝安鉱は他の鉱山に比べて巨大な単結晶が採掘されることが広く知られ、その理由は明らかになっていない。また、物質・材料研究機構の松下氏は、乾式法を用いて700℃の高温条件下で単体からの合成を行っていたが、浅熱水性鉱床での生成を想定した実験条件については述べられていない。そこで、本研究では、市之川鉱山産の輝安鉱が巨大な単結晶になる要因について明らかにすることを最終目的とする。本年度は、水熱合成を用いて $Sb_2S_3$ の大きな単結晶が生成する要因について、NaOH濃度、降温時間から明らかにすることを研究目的とした。

### 【実験方法】

本研究では、浅熱水性鉱床の環境に近い $Sb_2S_3$ 水熱合成実験に取り組んだ。NaOHを加えて水熱合成を促進し、200℃の恒温乾燥器と耐圧性容器(HU-25、三愛科学株式会社)を用いた。

#### (1) 水熱合成

耐圧性容器に硫黄 $0.962g(3.0 \times 10^{-2}mol)$ とアンチモン $2.435g(2.0 \times 10^{-2}mol)$ に対して0.30、0.50、0.70mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を12.5mL入れて200℃まで昇温し、その後、1週間～4週間200℃を恒温乾燥器で維持する。その後、2、3、4時間かけて常温まで降温する。

#### (2) 合成試料の分離精製

生成した合成サンプルを取り出し、ろ液のpHが7になるまで純水でろ過を繰り返し、エタノールを用いて附着物を剥離し、アセトンで水分を除去した後、CS<sub>2</sub>溶液を用いて未反応の硫黄を溶解させ取り除く。再びエタノールとアセトンを用いて乾燥させた後、電子天秤による質量測定、X線回折装置による結晶相の同定および各層の定量からの $Sb_2S_3$ の収率を求め、電子顕微鏡SEMによる表面観察を行った。

### 【結果と考察】

#### (1) 輝安鉱の収率(1週間200℃を保持した条件)

1週間200℃を維持した条件に関する $Sb_2S_3$ 収率についてである。まず、NaOH濃度の影響について、2時間または3時間かけて降温した条件と比較すると、0.50mol/LのNaOH水溶液の条件で収率が最も高く、いずれも90%を超えていた。このように、反応促進剤NaOH濃度が $Sb_2S_3$ 収率に大きく影響しており、より巨大な単結晶を生成するには適切なNaOH濃度が存在すると考えられる。また、0.30mol/Lと0.70mol/LのNaOH水溶液を用いて2時間かけて降温した条件では他のSb化合物が生成していたが、3時間かけて降温すると、未反応Sbが減少して $Sb_2S_3$ 収率が向上していた。降温するときに結晶が析出すると考えられるが、その時間が長くなると $Sb_2S_3$ の生成が促進されると考えられる。以上の結果を踏まえ、 $Sb_2S_3$ 収率を高めて巨大な単結晶を生成させるには、反応促進剤NaOHの適切な濃度があり、より時間をかけて降温する必要があると推察される。

#### (2) SEMによる結晶構造観察(2～4週間200℃を保持した条件)

電子顕微鏡SEM画像から、0.30mol/LのNaOHの条件では、200℃に保つ期間を長くするほど全体的に大きな針状結晶が得られ、3～4週間では100 $\mu m$ 以上の結晶がいくつか確認できた。巨大な針状結晶が生成する要因には、時間をかけて冷却することに加えて、200℃の状態を保持する期間を長くすることが重要であると考えられる。これは、200℃の状態を長期間保持するほどこの期間に $Sb_2S_3$ が生成し、降温したときに $Sb_2S_3$ が析出しやすくなると推察される。このことも市之川産の輝安鉱が巨大であることと関係している可能性があり、今後、これらの結果を踏まえて地質学的な知見をもとに考察を深めたい。また、4週間200℃を保持した条件でNaOHの濃度ごとに結晶を観察すると、0.50mol/Lでは数百 $\mu m$ の $Sb_2S_3$ が多数確認できた。これまでの結果を踏まえると、0.50mol/LのNaOH水溶液で4週間200℃を保持した上で長時間かけて降温することで巨大な単結晶が得られる可能性が高い。以上の結果から、200℃を維持する期間が長いほど巨大な針状結晶が得られ、4週間200℃に保持した後に2時間かけて降温した条件では、100 $\mu m$ 以上の $Sb_2S_3$ 針状結晶が多数得られることを明らかにした。

### 【結論】

市之川産輝安鉱の単結晶が巨大である要因を明らかにするために、 $Sb_2S_3$ の水熱合成実験を行った。その結果、1週間200℃を保持した条件では、0.50mol/LのNaOH水溶液を用いることで90%以上の収率で $Sb_2S_3$ が得られ、特に、4時間かけて降温した条件の収率が約98%であった。また、200℃を維持する期間が長いほど巨大な針状結晶になり、4週間200℃に保持した後に2時間かけて降温した条件では、数百 $\mu m$ 以上の $Sb_2S_3$ 針状結晶が多数得られた。これらのことから、巨大な単結晶を得るには、反応促進剤NaOHの濃度を調整し、200℃の状態を長時間保持した後に時間をかけて降温することが必要であることを見出した。

### 【今後の課題】

輝安鉱を採掘されるときには母岩として石英が含まれることが多い。結晶核の役割を果たす可能性があり、ケイ砂を加えて実験を行いたい。また、市之川産鉱山から巨大な単結晶が得られる要因について、市ノ川付近の地質学的な調査を加えて考察したい。