

## 市之川鉱山産・輝安鉱の形態観察および元素分析

塩見 正樹\* 中山 享\*\*

## Morphological observation and elemental analysis of stibnite from Ichinokawa Mine

Masaki SHIOMI\* Susumu NAKAYAMA\*\*

About stibnite produced from the former "Ichinokawa Mine" in Saijo City, Ehime Prefecture, morphological observation and elemental analysis were performed using an electron microscope equipped with an energy dispersion type analyzer, and small amount of contained elements elemental analysis was performed using a wavelength dispersive fluorescent X-ray analyzer.

## 1. 緒言

アンチモン Sb の鉱物の 1 つに輝安鉱 (きあんこう、Stibnite もしくは Antimonite) があり、組成式  $Sb_2S_3$  で表される硫化アンチモン (硫化鉱物) である。結晶系は斜方晶系に属し、柱状または針状結晶で、産出時は鉛灰色の不透明な金属光沢をもつ。現在の主要産地は、カナダ、米国、ブラジル、中国などであるが、かつて愛媛県西条市には世界屈指の輝安鉱鉱山「市之川鉱山」があり、明治 8 年 (1875 年) から昭和 32 年 (1957 年) までで精鉱量 36,700 トン (Sb 量 19,000 トン) を産出し、特に明治 15 年 (1882 年) から明治 30 年 (1897 年) では国内の Sb 年産量を産出している。「市之川鉱山」から産出された輝安鉱結晶は大きくて美しいことが有名で、多くの標本が国内外の博物館に展示されている。世界的に有名なものであるがゆえに、早い時期 (明治時代) からほとんどのものが海外に流出しており、例えば英国の大英自然史博物館には  $45 \times 30 \times 55$  cm サイズの「市之川鉱山」産・輝安鉱が所蔵されている。そのため、日本に残っている鉱物標本は数が少なく貴重である。著者らが所蔵する「市之川鉱山」産・輝安鉱の外観を、Fig.1 に示す。本報告では、「市之川鉱山」産・輝安鉱について、分析電子顕微鏡および蛍光 X 線分析装置を用いて、形態観察および元素分析を行った。



Fig.1 「市之川鉱山」産・輝安鉱の鉱物結晶の外観写真.

令和 3 年 8 月 25 日受付 (Received Aug. 25, 2021)

\*新居浜工業高等専門学校エンジニアリングデザイン教育センター (Engineering design education center, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

\*\*新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

## 2. 実験

### 2-1 試料

形態観察および元素分析に供する試料には、Fig.1 の輝安鉱の鉱物結晶から過去に脱落していた分離片 (Fig.2) を用いた。

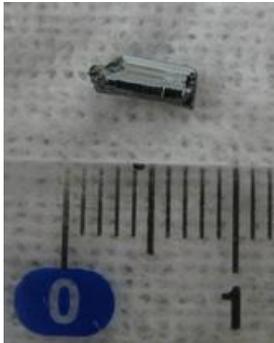


Fig.2 各種分析に供した鉱物結晶の外観写真.

### 2-2 分析

試料片の観察は、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM、日本電子株式会社、JSM-JSM-7500F) にて行った。さらに、観測された試料片表面の元素分析は、FE-SEM に取り付けられているエネルギー分散型 X 線解析装置 (EDS、日本電子株式会社 JED-2300) にて行った。測定条件は、観察時の加速電圧は 5 kV、元素分析時の加速電圧は 20 kV、照射電流は 1.0 nA とした。分析対象元素は B~U であり、軽元素 (B~O) の分析も FE-SEM に取り付けられている EDS により分析できる。

試料片の波長分散型蛍光 X 線分析は、波長分散型卓上蛍光 X 線分析装置 (W-XRF、株式会社リガク、Supermini200、分析対象元素：F~U) を用いて行った。

試料片中の結晶相の確認は、1.の試料片の一部をメノウ製乳鉢にて粉末状にした後、ディスクトップ X 線回折装置 (XRD、株式会社リガク、MniFlexII) を用いて行った。

## 3. 結果及び考察

### 3-1 エネルギー分散型検出器付き分析電子顕微鏡<sup>[1]</sup>

Fig.3 に、試料片中の代表的な 3 箇所を選び、FE-SEM 観察を実施した二次電子像を示す。Fig.3(a)と(b)は、試料片表面の二次電子像であり、緻密な微細組織の薄板状結晶が積み重なった構造が観察される。薄板状結晶の間には隙間は観察されず、試料片全体が緻密な構造であることがわかる。一方、Fig.3(c)は、試料片の破断面の二次電子像であり、Fig.3(a)と(b)と同じく緻密な微細組織の薄板状結晶が観察される。その薄板状結晶の厚み (短軸方向の長さ) は  $0.1\ \mu\text{m}$  程度であり、長軸方向の長さは  $30\ \mu\text{m}$  以上ある。薄板状結晶が細分化された箇所が観察されるが、脱落時の衝撃による亀裂と考えられる空間以外が認められず、試料片の内部も緻密な構造と考えられる。

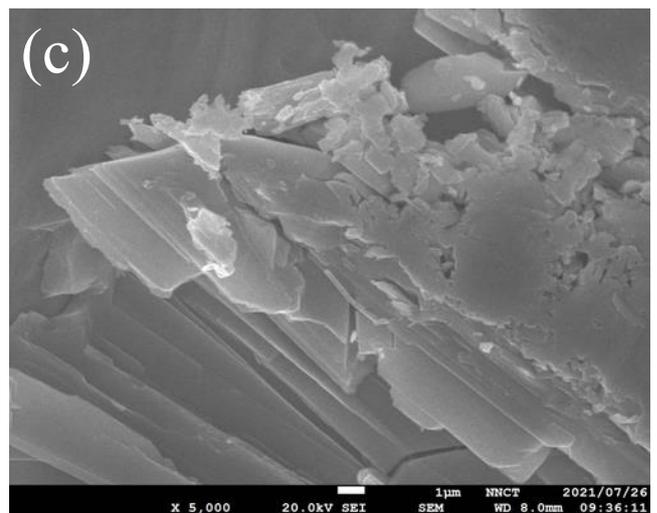
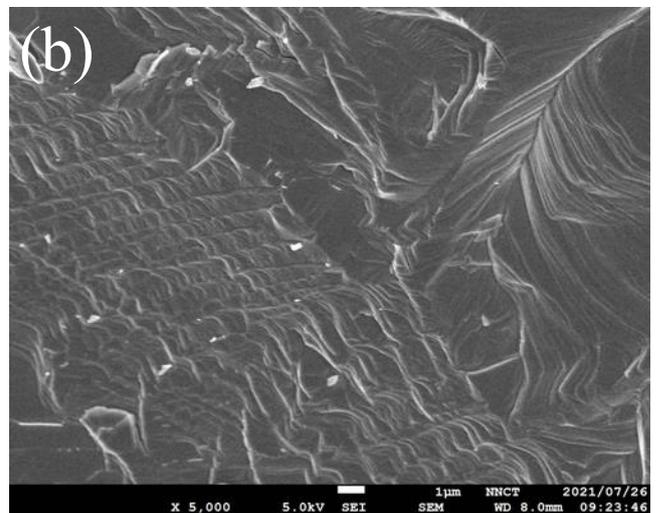
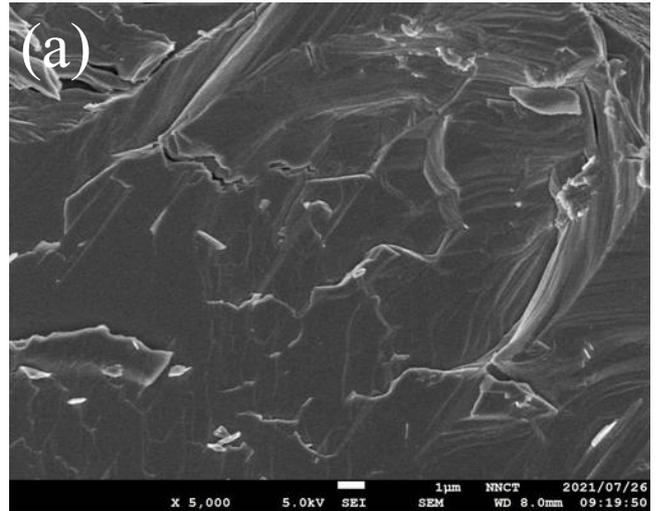


Fig.3 FE-SEM 観察画像 (倍率：5,000).

FE-SEM に取り付けられているエネルギー分散型検出器 EDS により試料片表面の元素分析を行った結果を、Fig.4 に

示す。Fig.4 中の二次電子像全体（面分析）のEDS チャートには、元素を表示した O、Sb、S に関するピークが観測された。その他に、試料を保持するカーボンテープに由来する C（0.28 eV 付近）および帯電防止用コーティング剤に由来する Pt（2.05 eV 付近）も観測される。ZAF 法による元素の簡易定量分析を行った結果、測定面内の元素の質量%は O/1.69、S/24.44、Sb/73.87 であり、原子%は O/7.16、S/51.69、Sb/41.15 であった。この結果から推定される組成式は  $Sb_{2.00}S_{2.51}O_{0.35}$  となり、硫化物の一部が酸化された酸硫酸アンチモン ( $Sb_2(S_2O)_3$  組成物) であると推測される。

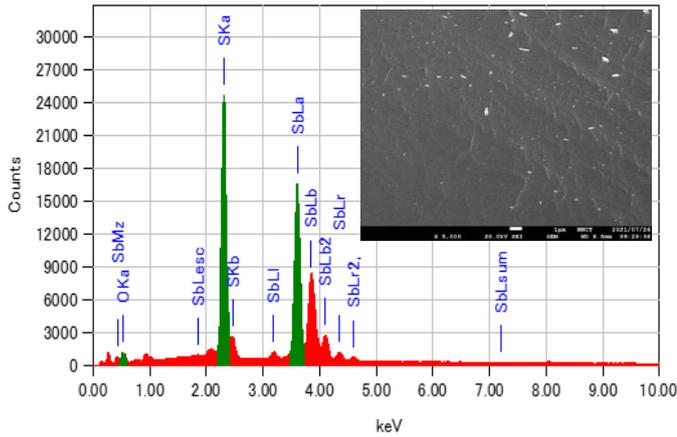


Fig.4 FE-SEM 観察画像（倍率：5,000）および EDS スペクトル。

### 3-2 波長分散型蛍光 X 線分析<sup>[1-2]</sup>

蛍光 X 線分析装置の線源には強いエネルギーを有する一次 X 線を用いているため、線源にエネルギーの弱い電子線を用いている分析走査型電子顕微鏡に較べて、分析感度が 1000 ~ 10000 倍程度高いとされている。一般的に、分析走査型電子顕微鏡の検出限界は数%程度であり、蛍光 X 線分析装置の検出限界は数~数十 ppm 程度である。分析可能元素は、蛍光 X 線分析装置では F~U であり、F より軽い元素の分析ができない。一方、分析走査型電子顕微鏡は、分析可能元素は B~U であるが、重い元素の分析を不得意としている。測定面については、蛍光 X 線分析装置では  $\phi 30$  mm の領域に一次 X 線を照射し、その領域から得られた情報を測定結果として用いている。一方、分析走査型電子顕微鏡では  $50 \mu m$  角の領域に電子線を照射し、その領域から得られた情報を測定結果として用いている。したがって、特に微量元素の分析には蛍光 X 線分析装置が有利である。

波長分散型蛍光 X 線分析により試料片表面の元素分析を行った結果として、その蛍光 X 線分析チャートを Fig.5 に、また検出元素の質量%と原子%の分析結果を Table 1 に示す。FE-SEM に取り付けられているエネルギー分散型検出器 EDS では検出できなかった Na、Mg、Al、Si、P、Cl、K、Cr、Mn、Fe の 10 元素が検出された。主成分を酸硫酸アンチモンと仮定した場合、O 分析ができないため Sb と S のみの分析結果から推定した組成式は  $Sb_{2.00}S_{1.60}O_{1.40}$  となり、3-1 で推定した組成式  $Sb_{2.00}S_{2.51}O_{0.35}$  に較べて S 含有量が低い結果となった。

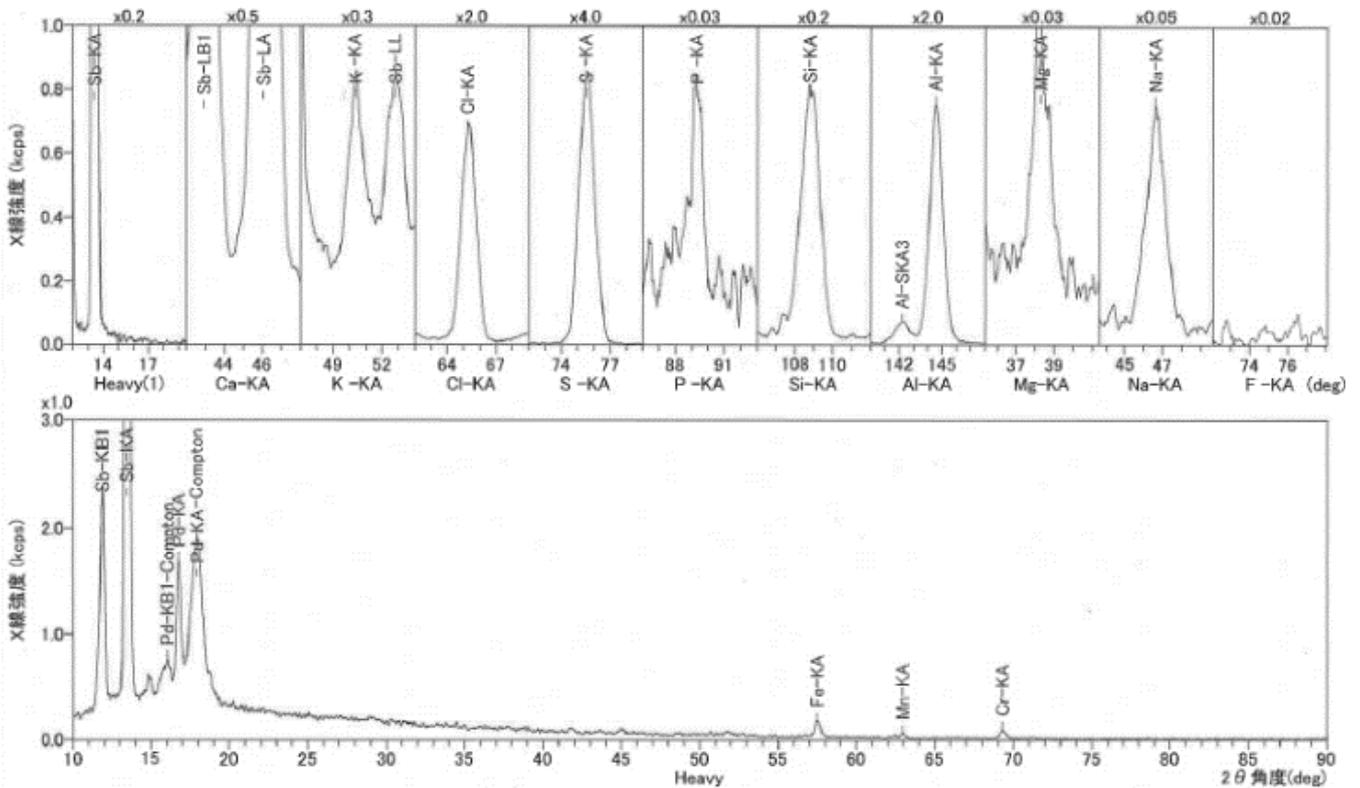


Fig.5 波長分散型蛍光 X 線分析チャート。

Table 1 蛍光 X 線分析結果

element	mass%	atom%
Na	3.92	9.65
Mg	0.86	2.01
Al	10.59	22.21
Si	1.27	2.56
P	0.12	0.23
<b>S</b>	<b>13.10</b>	<b>23.12</b>
Cl	4.29	6.85
K	1.36	1.97
Cr	1.11	1.21
Mn	0.39	0.40
Fe	0.91	0.92
<b>Sb</b>	<b>62.08</b>	<b>28.86</b>

### 3-3 X線回折

輝安鉱（硫化アンチモン  $Sb_2S_3$ ）の結晶構造は、斜方晶系（空間群：Pbnm(62)）に属する。Fig.6 に、試料片の一部を粉末にして測定した X 線回折チャートを示す。観測されるほとんどの回折ピーク（●印）が輝安鉱（硫化アンチモン  $Sb_2S_3$ ）

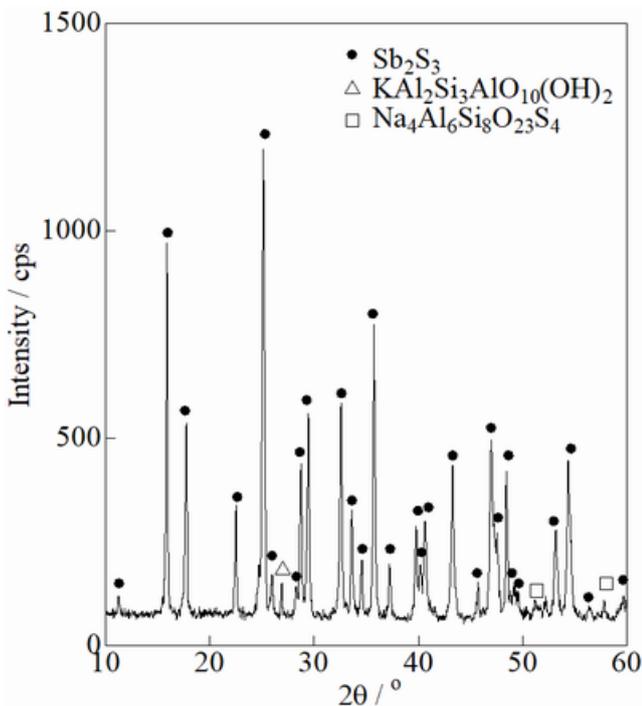


Fig.6 X線回折チャート.

に帰属された。その他、 $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$  および  $Na_4Al_6Si_8O_{23}S_4$  に帰属される小さな回折ピークも観測された。X線回折で確認された結晶相の  $Sb_2S_3$ <sup>[3]</sup>、 $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ <sup>[4]</sup>、 $Na_4Al_6Si_8O_{23}S_4$ <sup>[5]</sup> の存在は、蛍光 X 線分析の結果から指示される。

## 4. 結言

本報告では、愛媛県西条市の旧「市之川鉱山」から産出した輝安鉱について、エネルギー分散型分析装置付き電子顕微鏡を用いて形態観察および元素分析を、さらに波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いて微量含有元素分析を行った。電子顕微鏡観察により、緻密な微細組織を持つ薄板状結晶が積み重なった構造であることがわかった。また、電子顕微鏡に取り付けられているエネルギー分散型検出器による元素分析より Sb および S のみが検出され、分析結果ら推定される組成式は  $Sb_{2.00}S_{2.51}O_{0.35}$  となり、硫化物の一部が酸化された酸硫化アンチモンであった。波長分散型蛍光 X 線分析では、Sb と S の他に、Na、Mg、Al、Si、P、Cl、K、Cr、Mn、Fe の 10 元素が検出された。X 線回折測定から、含有の結晶相として、主成分の  $Sb_2S_3$  以外に、微量成分の  $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$  および  $Na_4Al_6Si_8O_{23}S_4$  が確認された。

## 参考文献

- [1] 「セラミックスのキャラクタリゼーション技術」、窯業協会編集委員会講座小委員会 編（窯業協会）.
- [2] 「セラミックス材料の蛍光 X 線分析—基礎と応用—」、原料部会分析化学分科会蛍光 X 線分析 WG 編（日本セラミックス協会）.
- [3] PDF カード 00-006-0474.
- [4] PDF カード 00-002-0056.
- [5] PDF カード 00-002-0338.