キューバ鉱に予想される高压相転移

Possible existence of dense phase of cubanite

宮 本 欽 生 (Yoshinari Miyamoto)*

石 井 努 (Tsutomu Ishii)*

田 窪 宏 (Hiroshi Takubo)*

久 米 昭 一 (Shoichi Kume)*

小 泉 光 恵 (Mitsue Koizumi)**

序

キューバ鉱 (CuFe_2S_3) には低温相・高温相の多形が存在し、天然産の斜方晶 (低温相) は 200°C 以上に加熱されると立方晶の高温相にかわるといわれてきた (Ramdohr, 1969; 荳木, 1972)。最近の金田他 (1978) の報告では斜方晶相の加熱変化は単一の過程では説明されず温度に依存した相変化が認められているが、ここでは便宜上、斜方相・立方相という従来の分類を使用する。そうすれば両者の構造の主な相違はSのパッキングおよび Cu, Fe イオンの秩序・無秩序配列の二点となる。おのおの

第1表 キューバ鉱と加熱により生ずる相の構造上の差異
(Fleet, 1970)

	斜方・低温相	立方・高温相
格 子 定 数	$a_0=0.646\text{ nm}$ $b_0=1.112$ $c_0=9.623$	$a_0=0.530$
密 度	$4.02\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	4.05
Sのパッキング	hcp	ccp
陽イオンの配置	Cu の最近接イオンが すべて Fe であるよう な秩序状態	無 秩 序

*大阪大学教養部

**大阪大学産業科学研究所

のデーターの概略を第1表に示す。

キューバ鉱は組成からもみとめられるとおり、鉄・銅の硫化鉱床に産することが多く、このため鉱床生成時の温度・圧力条件や雰囲気を知る手懸りとして合成実験がくり返された。しかし、いかなる試みも低温相の合成には成功しておらず、また斜方相の加熱によって生成した立方相は温度を下げても低温相には戻らない(荳木, 1972)。このような非可逆転移のため低温型キューバ鉱は現在なお合成不可能な鉱物の一つとして残されている。

この鉱物の生成環境はそれほど高い温度・圧力条件であったとは考えられず、従来おこなわれてきた実験でも転移温度の圧力依存性を観察する目的でなされた例等では、処理条件は 250°C ・数 100 MPa 程度を超えていない(荳木, 1972)。

われわれは単に硫化鉱床成因の解明のみならず、地下深部における硫化物の挙動を知る目的も含めた実験をおこないつつある。低温・高温いずれの相においても、陽イオンはSに対し四面体配位位置にあるが、これらイオンの大きさを考慮すれば四配位

第1図 200°C ・5 GPa で処理した相の X 線粉末回折像。参考のため立方相もあわせて示す。六方晶の指数はトロイライト (Berry & Thompson, 1962) による。この回折像より格子定数は $a_0 = 0.59$, $c_0 = 1.134\text{nm}$ と求められる。

は決して大きな配位数とは考えられず、加圧の程度を増せば配位数の増加を伴う相転移の発生が予想される。研究は目下進行中であるが、ここでは今までに得られた結果をまとめて紹介する。

実 験

(i) 出発物質の調製

天然産キューバ鉱（斜方相）は大峰産のものであった。しかしこの試料は微量なので、ほとんどの実験では合成物（立方相）を使用した。この試料作製のための出発物質として、高純度微粉状の Cu, Fe 金属粉および S を 1 : 5 : 3.3 のモル比に混合し、かくはんした。過剰に加えた S は合成反応中の減量分を補うのに十分な量であった。混合粉末を $45\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の圧力でペレット状に成形後、シリカチューブに封入し、 $400^\circ\text{C}\cdot 1$ 日間仮焼、さらに $750^\circ\text{C}\cdot 2$ 日間反応させた。生成物は顕微鏡および X 線粉末回折により、単一相であることを確認し立方相と同定した。

加圧には六面体加圧装置を用い、発生圧は Bi I-II (2.55 GPa)、III-V (7.5 GPa) および Ba I-II (5 GPa) により検定した。温度は試料内に挿入した Pt-PtRh 熱電対によって測った。試料は所定の条件に 20 分間保持後急冷し、顕微鏡および X 線粉末回折により組織・構造等を調べた。生成物の熱的挙動の観察には DSC 熱分析計を使用した。

第 2 図 高圧下で生成した相（トロイライト型相）の大気中再加熱による発熱。300°C 以上では完全に立方相として指数づけできる相に戻る。

実験結果

20分間所定の温度圧力で処理後、急冷減圧して得られた試料の相の同定をX線粉末回折および顕微鏡観察によりおこなった。結果を第1図に示す。この図からも認められるとおり、処理温度が 220°C より低く、圧力が 2.5 GPa をこえた場合、生成物のX線像は六方晶トロイライト型構造を仮定して指数づけが可能であった。温度が高い場合は2つの相の存在が認められ、それぞれの相は前記トロイライト型相とオウテツ鉱相に対応した。

第3図 トロイライト型相のX線最強回折線が50%にまで減少するに要する時間と加熱温度との関係。

第4図 合成実験結果の総括

: 生成物が立方相, Cはその領域を示す。

C

: 生成物がトロイライト型相, hは領域を示す。

h

: 生成物がトロイライト型とオウテツ鉱共存, h+pは領域を示す。

h+p

O : 斜方相が存在すると考えられる領域。

一度生成したトロイライト型相を大気中で加熱すると、立方相に戻ることが確認され、これは生成物がトロイライト型相とオウテツ鉱共存の場合も同様であった。

このトロイライト型相→立方相転移を DSC で追跡すると、第2図のような結果が得られる。またトロイライト型相を一定温度に保持し、立方相が一定量生成に要する時間を調べた。X線回折像のうち最高強度線が50%に達するに要する時間と保持温度の関係を第3図に示す。

考 察

高压合成実験の結果を第4図にまとめて示す。出発物質として低温相（天然）と高温相（合成）を用いた場合、結果には差は認められなかった。図中の相境界は実験の精度から考えて、かならずしも正確な位置を示すものではなく、大体の傾向を表わすと考えた方がよい。これ以上の検討には転移に伴う熱力学諸性質の変化量の測定を必要とする。この相転移に付随する体積変化は25%前後であり、トロイライト型相では陽イオンの配位数が6に増加し、高压相転移にしばしば観察される配位数増加傾向を示す。これらの事実を考慮すればトロイライト型相が CuFe_2S_8 の高压相と考えると差支えない。220°C以上の処理ではトロイライト型相にオウテツ鉱相の共存が認められる。この場合には、前者の格子定数がやや大きくなる（2.6%）。その原因については明らかでないが、陽イオンの欠損による格子の膨張もありうる。

高压相から立方晶相への逆反応は第2図にみられるように緩慢である。この測定による発熱量の総量から転移の際のエンタルピー変化 $\Delta H = 4.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ が一応算出できる。

また第3図のアレニウスプロットより、逆転移の活性化エネルギー $E_a = 10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ を得る。上記 ΔH , E_a の値の示す物理的意味あるいはそれと相転移機構との関連は今後の課題である。

謝 辞

本実験に使用された天然産キューバ鉱は山口大学工学部溝田忠人博士より提供を受けた。このご厚意に深い感謝の意を表する。

文 献

- Berry, L. G. & Thompson, R. M.: X-ray Powder Data for Ore Minerals. Geol. Soc. Am., Memo. 85, (1962).
Fleet, M. E.: Zeit. Krist., 132. S. 276-287 (1970).
金田博彰・正路徹也・武内寿久彌: 鉱山地質, 28, 71-82 (1978).
荻木浅彦: 山口大学工学部研究報告, 22, 263-272 (1972).
Ramdohr, P.: The Ore Minerals and Their Intergrowths (3rd ed.). Pergamon

— 416 — 宮本欽生・石井 努・田窪 宏・久米昭一・小泉光恵

Press, Oxford (1969).

(1979 年月 12 日 1 受理)