サマルスキー石の原構造回復における加熱条件の検討

秋本順二, 上島晶智, 杉谷嘉則*

Studies on Annealing Conditions for Recovering the Original Samarskite Structure.

Junji AKIMOTO, Akinori UEJIMA and Yosinori SUGITANI*

Abstract

The original samarskite structure was recovered by annealing metamict samples for 3 hours both in air at 720°C and in a reducing atmosphere (H_2) at 680°C. Lattice parameters of the annealed samarskite in air are $a=5.66(1)\text{Å}$, $b=4.910(6)\text{Å}$, $c=5.19(1)\text{Å}$, $\beta=90.4(2)^\circ$, and they are in good agreement with those of the annealed samarskite in the reducing atmosphere and previous data. The samples annealed at 1200°C in air resulted in the formation of four stoichiometric phases; fergusonite, pyrochlore, $FeNbO_4$ and $U_3O_8 \cdot 1.5 Nb_2O_5$. The samples annealed at 1080°C in a reducing atmosphere for 162 hours resulted in the formation of two stoichiometric phases; fergusonite and tapiolite. Products obtained by annealing were found to be distinctly dependent on annealing conditions (Redox, temperature, time). Some of the diffraction patterns for the products were in good agreement with previous data. DTA and Mössbauer spectra for samarskite are also presented.

1. はじめに

サマルスキー石は、希土類元素、鉄、ニオブ、タンタルを含む多成分の酸化物鉱物の1種であり、天然に得られるものは、含有するウラン、トリウム等の放射線のために、メタミクト化している(床次, 1980)。サマルスキー石のほかに、ニオブ、タンタルを主成分とするメタミクト鉱物として、ユークセン石、フェルグソン石、パイロクロア等が知られている。一般に、これらメタミクト鉱物は、空气中1000~1200°Cで加熱すると再結晶化し、原構造が回復すると考えられていた。実際、サマルスキー石を除くこれらの鉱物について、加熱再結晶や合成的手法により、組成式、結晶構造についての多くの知見が、これまでの研究で得られてきた。

一方、サマルスキー石は、1847年 Rose により独立の鉱物種として記載されて以来、各地産の試料について詳細な研究が行われてきたが、その組成および構造について、いまだに確立された結論が得られるに至っていない。

この理由として、まず、サマルスキー石が多成分鉱物であり、しかも成分元素の種類およびそれ

1986年3月29日受理

* 筑波大学化学系

Department of Chemistry, The University of Tsukuba, Sakura-mura, Ibaraki 305

らの相対含有量が産地によってかなりばらついており (Palache, Berman & Frondel, 1952), また, 1 つのサマルスキー石個体中においても, 数百 μm の距離で組成変動が見られることがあげられる (床次, 1980).

また, サマルスキー石の場合, 一般のメタミクト鉱物の加熱処理領域である $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$ に保持すると, 数相の酸化物に分解することが知られている (Keller, 1984; Komkov, 1965a; 1965b).

これらの理由により, 過去にサマルスキー石として報告されてきた種々の粉末X線回折データも, 相互の一致性は必ずしも良好でなく, しかもさらに, 試料産地の違いによる組成比の変動や, 加熱再結晶化の処理条件 (加熱温度, 時間, 雰囲気など) の違い等も回折データに反映して, 事態をますます複雑にしている.

本研究においては, 以上の点を考慮し, かつ, 既報の研究成果 (Sugitani, Suzuki & Nagashima, 1984; 1985) を踏まえた上で, 1 種類の試料について, 加熱処理条件を細かく検討することとし, 得られた焼成物を同定し, サマルスキー石原構造の回復する温度領域を明らかにすることを試みた.

2. 実 験

加熱実験には, ノースカロライナ州ミッチェル産のサマルスキー石を粉末状としたものを用いた. まず, メタミクト状態から再結晶化する温度を求めるため, 空气中加熱による示差熱分析を行なった. 前述の試料約 15 mg を用いて, 室温より 1200°C まで昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, により加熱したのち, 15分間保持し, 徐冷した. また, 測定の前後における重量変化を調べた.

加熱再結晶化実験は, 試料約 20 mg を石英パンに入れ, これをアルミナボート中に置いたものを横型シリコニット炉に入れて行なった. また, サマルスキー石に含有する金属元素の中で, 酸化, 還元の影響を受けやすい鉄, ウラン等の挙動を明らかにするため, 酸化 (空气中), 還元 (水素気流中: 流速 $40\text{ ml}/\text{min}$) の両雰囲気で, 加熱時間を3時間に固定し, 酸化側が $600, 640, 660, 720, 775, 800, 860, 920, 1000, 1080, 1200^{\circ}\text{C}$, 還元側が $500, 550, 600, 640, 680, 720, 800, 900, 960, 1020, 1080^{\circ}\text{C}$ の各温度で加熱したのち, 室温まで急冷した. 加熱により得られた試料の同定は, X線粉末回折法により行なった.

3. 結果と考察

3.1 示差熱分析 (DTA)

本試料を空气中で加熱したときの示差熱分析の結果, 670°C 付近に再結晶化によると思われる明確な発熱ピークが認められた. また, 390°C 付近を中心として, 全体的にゆるやかな発熱現象が見られた. これは, 670°C において, 非晶質状態の試料が一気に結晶化するのではなく, その温度以下においてもゆるやかな結晶化が行なわれているものと解釈される (田久保, 1952). この結果を利用して, 酸化雰囲気下では 600°C より加熱実験を行なった.

また, 加熱の前後において, 平均 $1.45\text{ wt}\%$ の重量減少が確認された. これはメタミクト鉱物に含まれる水がとれることに起因すると考えられる.

3.2 酸化雰囲気下の加熱

酸化雰囲気下の各温度で得られた回折パターンの中で、代表的なものを Fig. 1 に示す。室温でメタミクト状態にあったものが、600°C 近辺より結晶化し、720°C である程度結晶性の良い、単一と思われる相が生成してきた。さらに 780~800°C では、 $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot 1.5 \text{Nb}_2\text{O}_5$ の合成物、パイロクロア (Keller, 1984; Komkov, 1965b) に対応するピークが成長し始め、また 720°C における未知相の最強ピークがブロードになった。860~920°C では、やや格子長の大きい FeNbO_4 、フェルグソン石の両相 (Keller, 1984) に対応するピークが明らかになり始め、一方、未知相の最強ピークが2本に分裂した。1000~1080°C では、以上の5相が共存し、1200°C では未知相がなくなり、4相の分解生成物のみとなった。

Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of samarskite annealed at various temperatures for 3 hours in air. The patterns for 800°C, 920°C and 1200°C are in good agreement with the reported ones by Dana (1952), Keller (1984) and Berman (1955), respectively.

この 1200°C における回折パターンを、4相の混在によるものと考えて指数付けを行なった (Table 1)。

以上の回折パターンの変化は、これまでも各種のサマルスキー石に関して報告されてきた、酸化雰囲気下加熱で出現した代表的なX線回折パターンを、単一の試料の加熱実験により、一通り追跡再現が可能であることを示すものである。

3.3 還元雰囲気下の加熱

還元雰囲気下における加熱実験では、500°C 近辺より結晶化がはじまり、680°C で単一と考えら

Table 1 Indexing of X-ray powder diffraction data of samarskite annealed at 1200°C for 3 hours in air.

I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	(Y,RE) (Nb,Ta)O ₄ h k l	FeNbO ₄ h k l	Pyrochlore h k l	U ₃ O ₈ ·1.5Nb ₂ O ₅ h k l
5	6.04			1 1 1	
25	4.06				0 0 1
30	3.61		0 1 1		
25	3.26				2 0 0
45	3.15	1 2 1		3 1 1	
70	3.00			2 2 2	
40	2.982	1 2 1			
100	2.935		1 1 1		
10	2.823		0 2 0		
15	2.767	0 4 0			
10	2.664	2 0 0			
15	2.600				1 1 1
20	2.536		2 0 0		
15	2.522				2 0 1
15	2.463		1 2 0		
10	2.342		0 0 2		
10	2.179	1 4 1	1 2 1		
5	2.062		2 1 1		
20	1.916b	2 4 0			
15	1.878	0 4 2			
15	1.870		2 2 0		
15	1.837			4 4 0	1 2 0
5	1.799		0 2 2		
10	1.743		0 3 1		
15	1.713		2 0 2		
15	1.695	1 0 3	1 2 2		
5	1.658	3 2 1			
10	1.639b	3 0 1			
10	1.575b				2 1 2
15	1.566	3 2 1		6 2 2	
10	1.519		3 1 1		
5	1.463		2 2 2		
10	1.440		1 1 3		
10	1.433		2 3 1		

れる相が生成した。さらに温度の上昇に伴ってその最強ピークが分裂し始め、900°Cでは、はっきり2本に分裂し、しかもピークがシャープになった。

680°Cと900°Cにおけるこれら2つの未知相は、既報のサマルスキー石の低温相、高温相とほぼ一致した回折パターンを示している (Sugitani et al., 1984; 1985)。これらの回折データを Table 2-1, Table 2-2 に示す。

一方、還元雰囲気下においても、より高温領域 (1080°C, 162 時間加熱) では、高温相等に相当するピークがなくなり、やや格子長の大きいフェルグソン石、タピオライトの2相に分解した。この回折データの指数付けを Table 3 に示す。

Table 2-1 X-ray powder diffraction data for low temperature form of samarskite annealed at 680°C for 3 hours in H₂ gas flow.

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{cal.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
1 1 0	3.724	3.714	10
1 1 1	3.024	3.021	100
2 0 0	2.844	2.838	17
0 0 2	2.606	2.603	19
2 0 1	2.490	2.491	12
2 1 0	2.463	2.464	11
2 1 1	2.222	2.220b	6
2 0 2	1.916	1.913	11
		1.878	6
2 2 0	1.862	1.860	11
		1.835	12
2 2 1	1.756	1.754b	15
1 0 3	1.665	1.664	6
0 3 1	1.566	1.565b	4

Table 2-2 X-ray powder diffraction data for high temperature form of samarskite annealed at 900°C for 3 hours in H₂ gas flow.

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{cal.}	<i>d</i> _{obs.}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
1 1 0	3.726	3.720	21
		3.624	8
$\bar{1}$ 1 1	3.100	3.093	100
1 1 1	2.970	2.961	87
2 0 0	2.825	2.813	19
		2.773	17
0 0 2	2.610	2.608	30
0 2 0	2.479	2.475	19
$\bar{1}$ 1 2	2.185	2.185	5
		2.108	4
1 1 2	2.094	2.091	5
1 2 1	2.061	2.057b	8
		1.912	27
2 0 2	1.854	1.854	23
		1.772	11
		1.753	14
2 1 2	1.737	1.736	12
0 3 0	1.652	1.652b	10
$\bar{1}$ 1 3	1.605	1.603	5
$\bar{3}$ 0 2	1.580	1.579	10
		1.542	10
3 0 2	1.480	1.478b	5
		1.440	3

Table 2-3 X-ray powder diffraction data for low temperature form of samarskite annealed at 720°C for 3 hours in air.

$h\ k\ l$	$d_{\text{cal.}}$	$d_{\text{obs.}}$	I/I_0
1 1 0	3.709	3.684	12
1 1 1	3.011	2.996	100
2 0 0	2.830	2.817	9
0 0 2	2.595	2.587	22
2 0 1	2.477	2.475	6
2 0 2	1.906	1.906	6
		1.830	16
$\bar{2}\ 2\ 1$	1.749	1.748	7
		1.726	5
0 3 1	1.561	1.559	7

Table 3 Indexing of X-ray powder diffraction data of samarskite annealed at 1080°C for 162 hours in H_2 gas flow.

I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$h\ k\ l$	$(\text{Y,RE})(\text{Nb,Ta})\text{O}_4$	$h\ k\ l$	FeNb_2O_6
3	4.92	1 1 0			
4	4.13				
72	3.39			1 1 0	
100	3.16	$\bar{1}\ 2\ 1$			
58	2.98	1 2 1, 0 3 1			
34	2.764	0 4 0			
17	2.663	2 0 0			
53	2.563			1 0 3	
13	2.535	0 0 2			
13	2.401			2 0 0	
7	2.255			1 1 3	
27	2.029	0 5 1			
20	1.938	2 3 1			
34	1.916	2 4 0			
18	1.865	0 4 2			
7	1.771	2 0 2			
36	1.750			2 1 3	
9	1.694			2 2 0	
22	1.654				
14	1.643	3 2 1			
14	1.636	3 0 1			
19	1.581	2 5 1			
21	1.576	$\bar{2}\ 4\ 2$			
20	1.572	3 2 1			
17	1.514	1 2 3			
10	1.488				
7	1.411			3 0 3	
7	1.379				

3.4 サマルスキー石相

以上, 酸化, 還元の両雰囲気中で生成した各相の, 生成する温度範囲を Fig. 2 にまとめた. ここで注目すべきことは, 酸化側の 720°C を中心として得られた未知相と, 920°C を中心として他の分解生成物と共存して得られた相が, 還元側の低温相, 高温相と一致したパターンを示していることである (Table 2-3). すなわち, サマルスキー石の原構造は, 酸化, 還元 of 両雰囲気において回復されることを示唆している.

Fig. 2 Diagram showing the temperature range of products obtained by annealing the metamict samarskite in H_2 gas flow (upper) and in air (down).

得られたそれぞれのサマルスキー石の回折データに, 既報の値をもとにして指数付けを行なった. ただし, 酸化側の高温相については, 分解がかなり進行しており, 高温相のみの回折データを認めることができなかった. 計算により求めたそれぞれの格子定数を Table 4 に示す.

酸化, 還元 of 両雰囲気下で得られた各低温相の格子定数は, ほぼ一致した値をとっており, 加熱条件の異なる他のデータとも一致した.

Table 4 Lattice constants of annealed samarskite.

phase	T / °C	a / Å	b / Å	c / Å	β / °
low (Ox.)	720	5.66(1)	4.910(6)	5.19(1)	90.4(2)
low (Red.)	680	5.689(3)	4.925(2)	5.213(2)	90.37(4)
high (Red.)	900	5.663(3)	4.957(2)	5.233(3)	93.95(3)
low (Ox.)*	660	5.63(1)	4.82(1)	5.15(1)	90
low (Red.)**	550	5.687(4)	4.925(2)	5.210(8)	90.02(8)

* Komkov, (1965)

** Sugitani et al., (1984), The specimen was annealed for 15 hours.

一方、還元雰囲気下で得られた低温相と高温相を比較すると、 β 角が 90.37° から 93.95° まで変化しており、高温相が低温相のひずんだ構造をとることが予想される。

3.5 従来報告されたサマルスキー石の回折パターンについて

サマルスキー石に関して得られる回折パターンは、従来は試料産地の違い、すなわち、組成とその量比の違いを反映して、異なると考えられていたが（杉谷、山崎、長島、1980）、Table 5 に示す4種のデータは、温度条件のみを変化させた本結果の各温度の回折パターンと、よく一致している。このことから、サマルスキー石の焼成物の変化は、 1200°C 以下の温度領域では、加熱条件に大きく依存すると考えられる。

Table 5 List of working conditions in previous studies compared with the present one.

previous works	temp. ($^\circ\text{C}$)	time (hrs)	atm.	present work		
				temp. ($^\circ\text{C}$)	time (hrs)	atm.
Keller (1984) ³⁾	1000	0.25	Ox.	920	3	Ox.
Berman (1955) ¹⁾	1050	?	Ox.	1200	3	Ox.
Dana (1876) ²⁾	?	?	?	800	3	Ox.
Murdoch (1951) ⁶⁾	?	?	?	900	3	Red.

一方、加熱する温度条件を変化させ、それぞれの焼成物を同定した研究も、2, 3 報告されている。Komkov (1965a) は、酸化雰囲気下において本研究と同様に時間条件を3時間に固定し、 $650\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で実験した結果を報告している。そこでは、本研究と同様の回折パターンの変化が観察されていたと予想されるが、詳しい回折データは報告されていない。

また、太田 (1979) も同じく酸化雰囲気下で加熱処理を行っているが、 800°C 2時間においてパイロクロア型の結晶相が析出すると報告している。但し、彼らの実験では時間条件についての言及はない。本研究においても、サマルスキー石低温相の最もよく析出した 720°C において、20時間加熱したとき、パイロクロア型の相の成長が確認されている。

さらに、既報 (Sugitani et al., 1984) においては、酸化還元の両雰囲気下で実験を行なっているが、時間条件については言及しておらず、また、酸化雰囲気下で、原構造は回復しないと結論づけている。

これらのことから、酸化雰囲気下においては、時間条件によって、焼成物が微妙に影響され、また、サマルスキー石も、酸化雰囲気下ではいかなる温度領域でも、安定相としては回復されないと考えられる。

3.6 鉄の価数の変化

サマルスキー石の低温相は、酸化、還元の両雰囲気下で同一構造をとると考えられるが、重量比で10%近く含有する鉄の酸化状態は、それぞれ異なっていることが予想される。よってこれらの試料に関し、室温下においてメスバウアー・スペクトルを測定した。Fig. 3 にその結果を示す。

メタミクト状態 (Fig. 3-中) において観測されたアイソマーシフト約 1.0 mm/sec は高スピン状態の2価の鉄に、またアイソマーシフト約 0.3 mm/sec は3価の鉄によるものと考えられ、メタミ

Fig. 3 Mössbauer spectra of samarskite.

クト状態のサマルスキー石においては、2価、3価の鉄が共存していることがわかった。

一方、還元雰囲気下において再結晶化したもの (Fig. 3-下) では、アイソマーシフト約 1.0 mm/sec が特徴的であり、酸はほとんど2価の状態にあると考えられる。ところが、酸化雰囲気下において再結晶化したもの (Fig. 3-上) では、アイソマーシフト約 0.3 mm/sec が特徴的であり、高スピン状態の2価の鉄は存在していないことがわかった。

これらの違いは、各雰囲気気を反映して鉄の価数が変化していることを裏付けるものである。通常、含有成分元素の酸化数が変化すれば、構造が破壊されと考えられるが、本物質においては、構造上の変化は観測されておらず、その安定性は興味もたれる。

3.7 サマルスキー石の展望

酸化、還元両雰囲気下で原構造が回復されることについて、ミッチェル産の他に、福島県川辺産、鯨川産、雲水峰産のサマルスキー石を用いて同様に加熱したところ、一部、 $\text{Nb}_3\text{UO}_{10}$ (Sugitani et al., 1984)、フェルグソン石等の混在分を除いて、同様の回折パターンが確認された。

また、酸化側の4相の分解生成物は、Bermanの報告(1955)と一致したパターンを示し、一方、還元側の分解生成物については、ミッチェル産のほかに、川辺産、鯨川産のサマルスキー石を用いて行なった結果、同様にフェルグソン石、タピオライトの2相に分解することが確認された。

以上より、サマルスキー石の焼成物の変化は、本研究で対象とした試料の場合、試料産地の違いより、むしろ、その加熱条件に大きく依存することが確認された。このことは、鉄の価数の変化と共に、サマルスキー石の組成と構造との関連性について、新しい知見を与えるものと考えられ、一連のニオブ、タンタルのメタミクト鉱物との相互関係に着目して、総合的に解明していくことが重要と考えられる。

文 献

- Berman, J.: Amer. Miner. **40**, 805 (1955).
 Dana · Am. J. Sc. **11**, 202 (1876).
 Keller, L.: Amer. Miner **69**, 95 (1984).
 Komkov, A. I.: Akad. Nauk. SSSR Doklady, Earth Sci. Sec. **160**, 127 (1965a).
 Komkov, A. I.: Akad. Nauk. S. SR Doklady, Earth Sci. Sec. **160**, 129 (1965b).
 太田一雄: 大阪大学理学部研究科修士論文 (1979).
 Palache, C, Berman, H. and Frondel, C.: *The Dana's System of Mineralogy* 7th ed., Wiley Vol. I, 797 (1952).
 Rose, H.: Ann. Phys. **71**, 157 (1847).
 杉谷嘉則, 山崎裕一, 長島弘三: 日本化学会誌 No. 1, 28 (1980).
 Sugiyani, Y., Suzuki, Y. and Nagashima, K.: Amer. Miner. **69**, 377 (1984).
 Sugiyani, Y., Suzuki, Y. and Nagashima, K.: Amer. Miner. **70**, 856 (1985).
 田久保実太郎: 鉱物学雑誌 **1**, 1 (1952).
 床次正安: 日本結晶学会誌 **22**, 174 (1980).