

合成 FeWO_4 — MnWO_4 系鉱物について

伊藤洋典 (理工学研究科物質工学系) 小松隆一 (理工学研究科物質工学系)

北風 嵐 (理工学研究科物質工学系)

Study on the synthetic FeWO_4 — MnWO_4 series minerals

Yoshinori ITOH (Department of Materials Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University)

Ryuichi KOMATSU (Department of Material Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University)

Arashi KITAKAZE (Department of Materials Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University)

FeWO_4 (ferberite) and MnWO_4 (huebnerite) series minerals have a continuous solid solution. The solid solution (wolframite) were synthesized by dry method at 800°C in Nitrogen gas. The synthetic wolframites are aggregate of prismatic crystal and their colors are varying with the composition of their Fe contents from yellow to reddish brown.

X-ray powder diffraction (Table 1) data for synthetic wolframite are examined by Guinier method and unit cell parameters (Table 2) obtained by a least squares calculation. These values (Figure 1) increased linearly with increasing Mn contents (Figure 1). The results similar to those of previous studies but have more linearity.

Key Words: ferberite, huebnerite, wolframite, FeWO_4 - MnWO_4 series, XRD, variation of cell parameters

1. はじめに

鉄マンガン重石 (Fe,Mn) WO_4 、は両端成分 FeWO_4 と MnWO_4 と間に連続固溶体を形成していることは知られている。一般に MnWO_4 成分を 0~20 モル% 含む鉱物を鉄重石 (ferberite)、20~80 モル% 含む鉱物を鉄マンガン重石 (wolframite)、20~100 モル% のものをマンガン重石 (huebnerite) と呼称している。この系の鉱物はすべて単斜晶系であるが、鉄重石の格子定数 β 角はほとんど 90° で斜方晶系に近い。

また、両端成分鉱物の合成も行われている。しかしながら、両端成分の中間の固溶体に対する合成実験についてはいくつか報告^{1,2)}されているのみである。しかし、その合成は空気中での反応で、鉄やマンガンが酸化している可能性は残されている。また X 線粉末回折はディフラクトメーターで行っており、鉄重石に近い組成の合成物については単斜晶系であっても β 角が 90.00° とされおり、再検討の余地が残されている。

今回、この系の鉱物の合成を鉄およびマンガンの酸化を防ぐため、ほとんど無酸素の窒素気流中で行

ない、また、X 線粉末回折もディフラクトメーターより分解能の高いギニエ・カメラを用いて測定し、最小二乗法により精密な格子定数を求めたので、その結果を報告する。

2. 鉄マンガン重石系固溶体の合成

種々の Mn/Fe の組成を有する鉄マンガン重石系固溶体の合成には熔融法を用いた。これは Sasaki¹⁾ や清水・岡村²⁾ とほぼ同じ方法である。

合成実験に用いた出発物質は以下のような特級試薬である。

タングステン酸ナトリウム ($\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

塩化第一鉄四水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

塩化マンガン四水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

合成はこれらの試薬を目的の組成 (Fe/Mn) になるよう正確に秤量し、メノウ乳鉢で十分粉碎・混合した後、白金るつぼに入れ、鉄・マンガンの酸化を防ぐため窒素気流中 800°C で 2 時間加熱して反応させて行った。加熱後約一時間位かけて 800°C から室温まで徐冷した。

冷却後、試料を白金るつぼから取り出し、ビーカ
一に入れ、蒸留水で煮沸し、塩素(Cl)が検出されなく

なるまで濾過・洗浄した。濾過後、試料は約 100°C
で加熱して乾燥させた。

Table 1 X-ray powder data for synthetic-wolframite series minerals

h	k	l	I	FeWO ₄		40 mole % MnWO ₄			60 mole % MnWO ₄			MnWO ₄		
				d(obs.)	d(calc)	I	d(obs.)	d(calc)	I	d(obs.)	d(calc)	I	d(obs.)	d(calc)
0	1	0	8	5.72	5.72	15	5.73	5.73	20	5.74	5.74	20	5.76	5.76
1	0	0	40	4.74	4.75	55	4.77	4.78	65	4.80	4.80	75	4.83	4.83
0	1	1	35	3.752	3.751	50	3.760	3.761	65	3.760	3.764	60	3.774	3.773
1	1	0	25	3.654	3.654	30	3.670	3.672	40	3.680	3.681	45	3.700	3.699
-1	1	1	100	2.941	2.946	100	2.966	2.968	100	2.976	2.975	100	3.000	2.995
1	1	1			2.941	95	2.944	2.945	95	2.946	2.947	95	2.952	2.951
0	2	0	9	2.857	2.860	10	2.865	2.867	25	2.870	2.871	25	2.880	2.879
0	0	2	25	2.478	2.484	50	2.490	2.491	60	2.493	2.492	65	2.499	2.498
0	2	1			2.478	50	2.490	2.485	60	2.493	2.488	65	2.499	2.494
1	2	0	3	2.448	2.450	5	2.458	2.459	10	2.463	2.463	13	2.472	2.473
2	0	0	8	2.371	2.374	10	2.390	2.391	25	2.398	2.398	35	2.413	2.413
0	1	2	5	2.280	2.279	2	2.286	2.285	2	2.285	2.286	3	2.290	2.292
-1	0	2	5	2.200	2.199	20	2.218	2.219	30	2.222	2.223	35	2.236	2.237
-1	2	1	15	2.195	2.198	15	2.208	2.208	15	2.212	2.214	15	2.228	2.225
1	2	1			2.196	20	2.200	2.200	25	2.201	2.202	25	2.207	2.207
1	0	2				20	2.200	2.199	25	2.201	2.200	20	2.200	2.200
-1	1	2	5	2.057	2.056	5	2.066	2.069	8	2.074	2.073	13	2.085	2.085
1	1	2	7	2.054	2.053	9	2.054	2.054	10	2.054	2.054	20	2.055	2.055
-2	1	1	4	2.008	2.008	5	2.023	2.025	7	2.030	2.031	15	2.048	2.047
2	1	1	6	2.003	2.005	10	2.009	2.010	10	2.012	2.013	15	2.019	2.019
0	3	0	1	1.9068	1.9064	1	1.9111	1.9114	2	1.9133	1.9137	3	1.9188	1.9194
0	2	2	6	1.8753	1.8756	10	1.8793	1.8804	15	1.8824	1.8819	20	1.8856	1.8867
2	2	0	3	1.8270	1.8268	5	1.8357	1.8362	10	1.8406	1.8404	12	1.8486	1.8495
1	3	0	8	1.7682	1.7692	10	1.7748	1.7748	15	1.7764	1.7775	20	1.7829	1.7836
-1	2	2	4	1.7431	1.7433	4	1.7557	1.7548	8	1.7573	1.7577	9	1.7655	1.7664
-2	0	2	5	1.7190	1.7187	20	1.7351	1.7343	30	1.7387	1.7393	35	1.7529	1.7534
1	2	2				5	1.7450	1.7452	4	1.7465	1.7461	5	1.7480	1.7481
-2	2	1	25	1.7155	1.7157	15	1.7280	1.7276	15	1.7312	1.7320	10	1.7431	1.7433
2	2	1				20	1.7180	1.7183	20	1.7201	1.7209	15	1.7257	1.7257
2	0	2	20	1.7137	1.7145	25	1.7159	1.7157	30	1.7165	1.7169	35	1.7179	1.7182
-1	3	1	2	1.6673	1.6672	2	1.6742	1.6740	2	1.6767	1.6767	2	1.6835	1.6837
-2	1	2				2	1.6600	1.6600	2	1.6645	1.6646	2	1.6780	1.6774
1	3	1				2	1.6700	1.6698	1	1.6718	1.6717	1	1.6760	1.6757
2	1	2				1	1.6440	1.6437	1	1.6450	1.6449	1	1.6465	1.6465
3	0	0	2	1.5833	1.5830				2	1.5990	1.5987	2	1.6095	1.6089
0	1	3	2	1.5915	1.5911	1	1.5946	1.5939	7	1.5960	1.5960	5	1.5991	1.5996
3	1	0	2	1.5258	1.5257	1	1.5360	1.5357	2	1.5401	1.5401	2	1.5498	1.5495
-1	1	3	10	1.5101	1.5097	15	1.5180	1.5179	15	1.5200	1.5200	20	1.5275	1.5273
0	3	2				1	1.5160	1.5164	3	1.5178	1.5179	4	1.5220	1.5219
1	1	3	8	1.5075	1.5076	10	1.5085	1.5085	10	1.5088	1.5087	11	1.5100	1.5096
2	3	0	2	1.4868	1.4866	4	1.4935	1.4930	5	1.4961	1.4958	5	1.5025	1.5022
-2	2	2	3	1.4727	1.4731	4	1.4842	1.4839	4	1.4878	1.4875	5	1.4975	1.4975
-3	1	1	6	1.4599	1.4594				10	1.4770	1.4766	11	1.4880	1.4882
2	2	2	3	1.4704	1.4705	8	1.4722	1.4723	5	1.4734	1.4735	5	1.4750	1.4754
3	1	1	7	1.4576	1.4575	10	1.4640	1.4633	10	1.4665	1.4663	10	1.4715	1.4718
-1	3	2	6	1.4421	1.4418	9	1.4480	1.4482	10	1.4504	1.4504	11	1.4564	1.4566
1	3	2	1	1.4405	1.4405	7	1.4426	1.4428	13	1.4440	1.4438	15	1.4462	1.4463
0	2	3	5	1.4335	1.4333	7	1.4369	1.4370	15	1.4380	1.4380	13	1.4413	1.4414
0	4	0	1	1.4300	1.4298	1	1.4335	1.4335	1	1.4354	1.4353	1	1.4395	1.4396
-1	2	3	5	1.3725	1.3730	3	1.3800	1.3798	2	1.3816	1.3817	2	1.3882	1.3878
1	2	3	3	1.3714	1.3714	2	1.3723	1.3727	3	1.3731	1.3732	2	1.3745	1.3745
-3	0	2	1	1.3362	1.3365	1	1.3496	1.3492	1	1.3537	1.3536	1	1.3655	1.3652
3	0	2	2	1.3335	1.3336	2	1.3362	1.3361	3	1.3378	1.3378	3	1.3403	1.3402
1	4	1	3	1.3198	1.3197	3	1.3229	1.3228	3	1.3242	1.3243	3	1.3275	1.3278
3	3	0	1	1.2178	1.2179	5	1.2244	1.2241	8	1.2268	1.2269	6	1.2330	1.2330
4	0	0	5	1.1875	1.1872				5	1.1990	1.1990	4	1.2065	1.2067
-2	4	1	5	1.1898	1.1897	5	1.1950	1.1954	6	1.1976	1.1975	6	1.2031	1.2030
2	4	1			1.1898	5	1.1922	1.1921	6	1.1938	1.1938	6	1.1972	1.1972
-3	1	3	1	1.1235	1.1235	2	1.1335	1.1334	4	1.1366	1.1366	4	1.1454	1.1456
3	1	3	2	1.1208	1.1209	3	1.1219	1.1217	5	1.1225	1.1225	5	1.1236	1.1234

今回合成した鉄マンガン重石固溶体は MnWO_4 モル%が 0.0%から 10%毎に 100%まで 11 種類であった。

合成した固溶体は 4~5mm の柱状結晶の集合であり、鉄に富むものは不透明に近く黒色~赤褐色を呈し、マンガンに富むに従い半透明で黄色を呈するものに変化していた。

3. X 線回折結果

合成した固溶体はギニエ・カメラを用いた X 線粉末回折を行った。その方法は北風³⁾とほぼ同じで、内部標準に金属 Si を用いた。

X 線粉末回折結果の一部、鉄、マンガン両端成分

(FeWO_4 および MnWO_4)、40および60モル% MnWO_4 の組成の固溶体のデータを Table 1 に示している。

4. 固溶体の格子定数

X 線粉末回折線の全回折線に指数付けを行い、最小二乗法により格子定数を求めた。この結果は Table 2 のようである。この系の固溶体は単斜晶系であるが、鉄端成分の β 角は 90.00° に近いが、得られた値はそれより僅かに大きい 90.14° であった。

これらの格子定数と化学組成の関係は Figure 1 に示すようで、 a 、 b 、 c および軸角 β の変化と化学組成とはほぼ直線関係であった。

Table 2 Unit cell parameters of synthetic wolframites

Composition mole % MnWO_4	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β ($^\circ$)	V (Å ³)
0.00	4.7491(4)	5.7194(6)	4.9689(5)	90.14(1)	134.97(2)
10.00	4.7562(4)	5.7223(6)	4.9715(5)	90.25(1)	135.38(2)
20.00	4.7641(4)	5.7261(6)	4.9747(5)	90.34(1)	135.76(2)
30.00	4.7712(4)	5.7304(5)	4.9770(5)	90.44(2)	136.14(2)
40.00	4.7821(4)	5.7341(5)	4.9823(5)	90.62(2)	136.62(2)
50.00	4.7876(4)	5.7375(5)	4.9825(5)	90.63(2)	136.88(2)
60.00	4.7964(3)	5.7412(4)	4.9848(5)	90.74(1)	137.25(2)
70.00	4.8036(4)	5.7455(4)	4.9878(5)	90.82(1)	137.66(2)
80.00	4.8110(4)	5.7498(4)	4.9904(5)	90.93(1)	138.07(2)
90.00	4.8190(4)	5.7538(4)	4.9932(5)	91.06(1)	138.48(2)
100.00	4.8277(4)	5.7580(4)	4.9963(5)	91.16(1)	138.86(2)

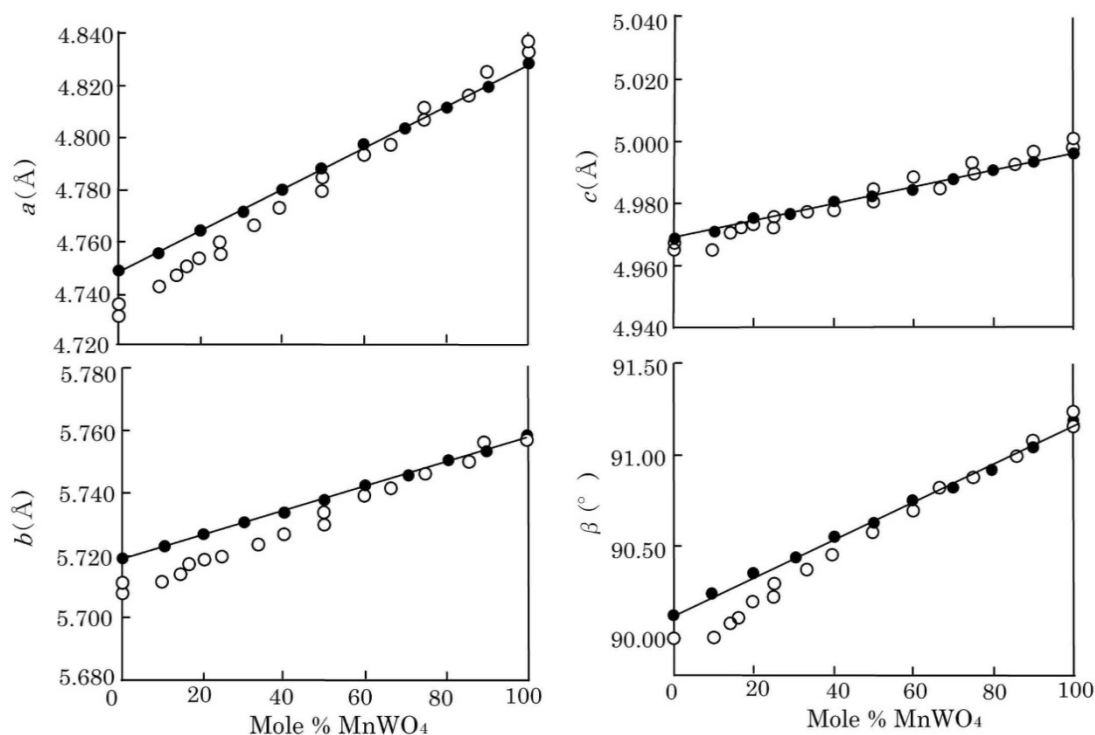


Figure 1 Variation of unit cell parameters of a , b , c and β for synthetic wolframite series minerals. Closed circles: this study, open circles by Sasaki¹⁾.

5. 考察と結論

FeWO₄ と MnWO₄ 両端成分、および両者の中間組成の鉄マンガนว重石を合成した。合成物は微細針状結晶の集合であった。合成物の色はマンガン成分の増加に従い不透明に近い黒色—赤褐色～半透明の黄色まで変化している。

X 線粉末回折結果から求めた格子定数は FeWO₄ で $a=4.7250(4)\text{Å}$ 、 $b=5.6811(4)\text{Å}$ 、 $c=5.6811(4)\text{Å}$ から MnWO₄ の $a=4.7250(4)\text{Å}$ 、 $b=5.6811(4)\text{Å}$ 、 $c=5.6811(4)\text{Å}$ まで組成の変化に応じてほぼ直線的に増加することが分った。また、軸角 β も 90.14° から 91.14° まで直線的に増加する。

これらの図には Sasaki¹⁾のデータも示しているが、彼のデータはディフラクトメーターでの測定であり、分解能の関係で鉄に富む鉄マンガนว重石では β 角が 90.00° とされ、その他の格子定数も誤差が大きいと推定される。Sasaki¹⁾のデータでは FeWO₄ 端成分近くでは軸角 β は 90.00° とされて、角度変化と組成とは不規則で、必ずしも一定の関係にあるとは言えなく、本研究で得られた結果とは若干異なる。それはディ

フラクトメーターによる測定であり、測定の分解能が悪かったものと推察される。また鉄端成分では軸角が 90.00° としか計算されず、さらに鉄に富む固溶体でも、軸角の誤差に基づく影響が a, b および c 軸長にも影響を与えているものと考えられる。

謝辞

本研究で用いた最小二乗法による格子定数の計算は北海道大学三浦博之博士の公開した CELL 2.50 を用いた。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) A. Sasaki, "Variation of unit cell parameters in wolframite series" *Miner. Jour.*, **2**, 375-396, 1959
- 2) 清水みどり・岡村三郎“合成鉄マンガนว重石の研究”*東京学芸大学紀要*, 4 部門, **33**, 195-201, 1981
- 3) 北風 嵐“ギニエ・カメラを用いた格子定数の精密測定”*鉱物学雑誌*, **25**, 69-76, 1996

(平成 25 年 2 月 14 日受理)