

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K14564

研究課題名(和文) ナノスケール解析による緑泥石と緑泥石混合層鉱物の結晶構造変化機構の解明

研究課題名(英文) Nanoscale characterization of mixed-layer chlorite minerals formation

研究代表者

井上 紗綾子 (Inoue, Sayako)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・助教

研究者番号：70867522

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、地殻表層環境に広く存在する緑泥石の結晶構造を透過電子顕微鏡法によるナノスケール解析によって、鉄・マグネシウム含有量比と三価鉄含有量には、結晶構造の安定性と関係した制約が存在することを示した。また、結晶構造の安定性が保たれる範囲内において化学組成が形成条件と関係していることが明らかになり、緑泥石の化学組成と形成条件の関係を明確にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、緑泥石の結晶構造と化学組成の関係を明確にすることで、緑泥石のこれら結晶化学的な特徴は、緑泥石自体の安定性と形成条件の両方に支配されることを示した。これは、緑泥石の結晶化学的な特徴を用いた形成環境推定の精度向上に繋がる知見であり、資源探査への貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Chlorite is one of the most common minerals on Earth. The HRTEM observation of chlorite revealed that there is a structural constraint over the Fe-Mg ratio and ferric iron content in chlorite. This research elucidated that the chemical composition of chlorite is controlled by the formation condition when the Fe-Mg ratio and ferric iron content are below the limit defined by the structural stability of chlorite.

研究分野：鉱物学

キーワード：緑泥石 高分解能透過電子顕微鏡法 緑泥石地質温度計

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

鉱物の化学組成、結晶構造を解析することは、鉱物の生成環境(温度、圧力、酸化還元環境など)を推定するために不可欠である。特に地殻表層部での水と岩石・鉱物の相互作用により生成される層状珪酸塩鉱物は、水の関与する反応や現象を理解するための重要な指標となる。その中でも緑泥石は堆積岩や低温の変成岩、熱水変質を受けた火成岩中などに広く産出する最も一般的な層状珪酸塩鉱物である。その結晶構造や化学組成は産状や産地と関係して幅広い変化を示すことが知られ、緑泥石の鉱物学的な特徴は生成環境を推定する指標として利用されてきた。例えば、化学組成と生成温度の関係は緑泥石地質温度計として比較的低温環境下から高温環境下で生成した緑泥石の生成温度の推定に用いられている(Walsh, 1986; Vidal et al., 2001; Inoue et al., 2009)。また緑泥石地質温度計を応用して酸化還元条件の推定も行われている(Walsh and Solomon, 1986; Vidal et al., 2016; Inoue et al., 2018)。一方で、ある特定の環境で緑泥石が産出することが必要条件ではあるが、十分条件ではないということも指摘されており、緑泥石の結晶構造や化学組成がなぜ生成環境と関係するのかということについては未だ明らかになっていない。両者の関係をより正確に理解するためには、鉱物の結晶構造と化学組成の関係を精査することが求められる。緑泥石が生成した古環境推定のより正確な指標として緑泥石の鉱物学的な性質を利用するために、緑泥石の結晶構造と化学組成の関係をより体系的に理解することが求められている。

2. 研究の目的

本研究は緑泥石の形成条件、特に温度条件の変化に伴う結晶構造の変化プロセスをナノスケールで解明し、化学組成と結晶構造変化機構の関係を解明することを目的としている。特に、鉄成分(Fe)とマグネシウム成分(Mg)の含有量比が、緑泥石の結晶学的な性質、安定性にどのような影響を与えるのかを明らかにする。これまでの研究では別々に検討されることが多かった形成条件と結晶構造の関係あるいは化学組成との関係を体系的に解析することで、緑泥石化学組成に結晶学的に与えられる制約と形成時の温度圧力条件、酸化還元条件が緑泥石の化学組成に与える影響を明確に区別することが目的である。緑泥石の主成分であるFeとMg含有量と結晶学的特徴の関係を明らかにすることで、古環境推定精度の向上への貢献が期待できる。

3. 研究の方法

緑泥石の生成において、結晶構造の安定性が化学組成に与える影響と形成条件が与える影響を明確にするために、異なるFe/(Fe+Mg)比を持つ緑泥石の積層構造を解析した。構造中の二価鉄と三価鉄含有量比(Fe^{3+}/Fe)の構造的制約を明らかにするため、粉末化した緑泥石を650°Cで乾式加熱し、試料中の二価鉄を完全に酸化させた。試料の化学組成は走査電子顕微鏡または透過電子顕微鏡に設置されたエネルギー分散型X線分光器(EDS)で分析し、 Fe^{3+}/Fe の分析はメスバウアー分光法により行った。結晶構造の変化は高分解能透過電子顕微鏡法(HRTEM)、粉末X線回折、熱分析で解析した。

4. 研究成果

Mg成分に富む緑泥石(Mg緑泥石)とFe成分に富む緑泥石(Fe緑泥石)どちらも650°Cで加熱した後は、構造中の二価鉄が完全に酸化され三価鉄となることが確認された。また、酸化と同時に緑泥石の部分的な脱水することが熱分析の結果から示された。加熱前後のMg緑泥石のHRTEM観察を行い比較した結果、層間の水酸化シートが加熱によって二層の原子層へと変化することが明らかになった(図1a)。これは緑泥石層間の脱水酸化をナノスケールで直接観察した初めての報告である。一方で、Fe緑泥石の場合には、加熱によって層間の規則的な構造が失われ、Mg緑泥石で見られたような規則的な構造は観察されなかった(図1b)。さらに、加熱によってFe緑泥石中の鉄が放出され赤鉄鉱が析出したことが粉末X線回折とメスバウアー分光法の結果から示唆された。

Mg緑泥石とFe緑泥石を加熱により酸化させた時の挙動の違いから、緑泥石中の Fe^{3+}/Fe 比には結晶学的な制約があることが示された。緑泥石構造中は、三価鉄が層間八面体シート中の一定の八面体席(M4席)にのみ存在することで、電気的な安定性を保つと考えられている(Bish and Giese, 1981; Rule and Bailey, 1987)。二価鉄やマグネシウムなどの八面体陽イオンはそれ以外の八面体席を占有する。Mg緑泥石の場合のように、総鉄含有量が低い場合には、M4席以外の八面体席に三価鉄が存在したとしても、緑泥石構造を保持することができる。しかし、Fe緑泥石のように総鉄含有量が高い場合には、酸化処理によってM4席以外の八面体席の三価鉄含有量増えた結果、緑泥石構造を保持することができず、余剰な鉄が放出され赤鉄鉱が析出したのではないかと考えられる。さらに、緑泥石単位構造中のM4席の数から緑泥石構造が安定に存在することができる Fe^{3+}/Fe 比の上限を推定した(図2)。

以上の結果から、緑泥石中の Fe^{3+}/Fe 比には結晶学的な制約があることが明らかになった。緑泥石混合層鉱物の安定性と Fe^{3+}/Fe 比の関係を明確にするために、先行研究で報告されている

緑泥石の化学組成と本研究の結果の比較を行った。その結果、混合層構造を持たない純粋な緑泥石の化学組成は、図2で示した上限以下の領域にプロットされるが、混合層構造を持つ緑泥石の場合には上限値以上の領域にプロットされた。これは、第一に、結晶学的な上限値以下では、緑泥石の化学組成はその形成条件に支配されることを示している。さらに、天然環境においては、高い総鉄含有量かつ Fe^{3+}/Fe 比を持つ緑泥石は、緑泥石構造は混合層構造を作ることによって安定性を保つと考えることができる。

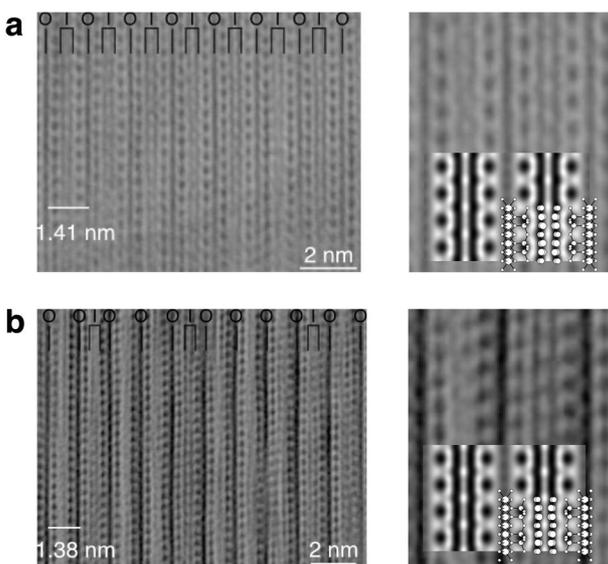


図1
加熱後の Mg 緑泥石 (a) と Fe 緑泥石 (b)。
O: 2:1 層中の八面体シート
I: 層間の原子領域

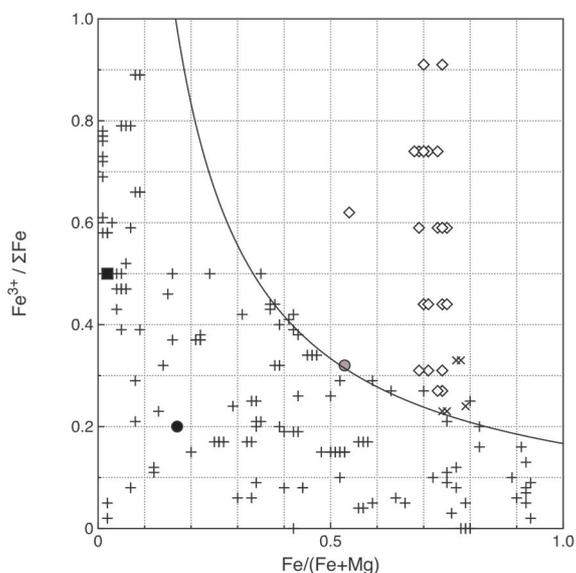


図2
緑泥石中の $Fe/(Fe+Mg)$ 比と Fe^{3+}/Fe 比のプロット。
実線は、結晶構造の安定性から予想される上限値を表す。

引用文献

Bish, D.L. & Giese, R.F. (1981) Interlayer bonding in 11b chlorite. *American Mineralogist*, 66, 1216-1220.

Inoue, A., Kurokawa, K., and Hatta, T. (2010) Application of chlorite geothermometry to hydrothermal alteration in Toyoha geothermal system, southwestern Hokkaido, Japan. *Resource Geology*, 60, 52-70.

Inoue, A., Inoué, S., & Utada, M. (2018) Application of chlorite thermometry to estimation of formation temperature and redox conditions. *Clay Minerals*, 53, 143-158.
Vidal, O., Parra, T., & Trotet, F. (2001) A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100 to 600 °C, 1 to 25 kb range. *American journal of Science*, 301, 557-592.

Vidal, O., Lanari, P., Munoz, M., Bourdelle, F., & De Andrade, V. (2016) Deciphering temperature, pressure and oxygen-activity conditions of chlorite formation. *Clay Minerals*, 51, 615-633.

Walshe, J.L. (1986) A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Economic Geology*, 81, 681-703.

Walshe, J.L. & Solomon, M. (1981) An investigation into the environment of formation of the volcanic-hosted Mt. Lyell copper deposits using geology, mineralogy, stable isotopes, and a six-component chlorite solid solution model. *Economic Geology*, 76, 246-284.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 井上紗綾子、田村堅志、緑川慶、小暮敏博 |
| 2. 発表標題 層間くさび型空間を持つ人工風化雲母の形成機構 |
| 3. 学会等名 第64回粘土科学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--------------------------------|
| 1. 発表者名 井上紗綾子、田村堅志、緑川慶、小暮敏博 |
| 2. 発表標題 人工風化雲母中の層間構造変化 |
| 3. 学会等名 日本鉱物科学会2021年年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|