

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：82617

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24740359

研究課題名(和文)天然ガスを含むクラスラシル鉱物の生成機構に関する研究

研究課題名(英文) Investigation on the genesis of clathrasil minerals containing natural gases

研究代表者

門馬 綱一 (MOMMA, Koichi)

独立行政法人国立科学博物館・地学研究部・研究員

研究者番号：30552781

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：天然ガス分子を含む特殊なシリカ鉱物(クラスラシル)について、その結晶化学的性質と、形成環境の解明を目的に、研究を遂行した。従来、クラスラシル鉱物としてメラノフロジャイトと千葉石の2種類が知られていたが、千葉石と共生するもう一種類のクラスラシル鉱物について、化学組成や結晶構造などの記載データを取り揃えて国際鉱物学連合の小委員会に申請を行い、新鉱物「房総石」として承認を受けた。また、世界で二例目となる千葉石の産出を長野県で確認し、それらクラスラシル鉱物の晶出順序や共生鉱物などを詳細に調査した。

研究成果の概要(英文)：Clathrasil minerals are a very rare type of silica minerals that contain natural gases in their crystal structures. We aimed at elucidating crystal-chemical properties of natural clathrasil minerals and their genesis.

In addition to two species of clathrasil minerals, melanophlogite and chibaite, we found another new clathrasil mineral, bosoite, which was approved as a new mineral by the Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) of the International Mineralogical Association (IMA). We also discovered world's second occurrence of chibaite from Nagano Prefecture.

研究分野：鉱物学

キーワード：シリカ鉱物 クラスレート 炭素循環

1. 研究開始当初の背景

クラスラシルとは、シリカ(SiO_2)組成のケージ状骨格構造を持つ包接化合物(クラスレート)の総称である。広義のゼオライトの一種であるが、ケージの窓が小さいためイオン交換能を持たず、また、骨格構造自体で電荷的中性が保たれているため、一般的なゼオライトより高温まで安定であるなどの特徴を持つ。天然クラスラシル鉱物としては、従来、メラノフロジャイト一種類が知られるのみであったが、申請者らは、房総半島に分布する保田層群中の細脈から、新たなクラスラシル鉱物を発見し、新鉱物『千葉石』として記載した(Momma et al., 2011)。メラノフロジャイトは極めて産出の希な鉱物と考えられてきたが、千葉石の記載過程で、これらクラスラシル鉱物の多くが見過ごされている可能性が示唆された。これらクラスラシル鉱物は結晶構造中にメタンなどの天然ガス分子を含むことから、地質作用による堆積物中有機物の分解と脱ガス過程の記録として、重要な意味を持つ。

2. 研究の目的

(1) 千葉石は千葉県南房総市の第三紀堆積物(保田層群)中の断層を充填する方解石やオパール等の脈中に産出する。保田層群からは、シロウリガイなど、栄養源としてメタンや硫化水素に依存して生息する生物群(化学合成生物群)の現地性化石も発見されており、千葉県沖でのプレートの沈み込みに伴って、天然ガスの発生と脱ガスが発生していたと考えられる。そこで、地質調査や共生鉱物を更に詳しく調べることで、形成条件を絞り込むと共に、他地域においてもクラスラシル鉱物を探索する。

(2) クラスラシルの生成時に、その構造タイプを規定する主要因は、ケージ中に内包される分子(ゲスト分子)のサイズと形状である。そのため、クラスラシル鉱物の生成条件・成長機構の解明には、ゲスト分子の種類と存在状態を解明することが重要である。そこで、分光学的手法と、単結晶 X 線回折を組み合わせ、ゲスト分子の種類と存在状態の解析を行う。

(3) 炭素の起源を示す最も重要な証拠となるのは、炭素同位体比($\delta^{13}\text{C}$)の値であることから、クラスラシル鉱物と、共生する炭酸塩鉱物について $\delta^{13}\text{C}$ を測定する。

(4) クラスラシル鉱物は無水環境では1000 近い高温でもその構造が保持されるが、熱水溶液中では石英より溶解度が高いために、徐々に石英に置き換わり、クラスラシルの結晶外形を残した石英(石英の仮晶)となっていることも多い。しかし、仮晶特有の組織から原鉱物が特定できれば、クラスラシル探索の大きな手がかりとなることから、仮

晶の組織観察と、メノウや水晶など他のシリカ鉱物の成長組織との比較を行う。

3. 研究の方法

(1) 千葉石が産出した千葉県南房総市荒川地域の他、クラスラシル鉱物が産出する可能性のある地域の地質調査と試料収集を行う。

(2) 高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設(BL10A)および実験室系装置を用いた単結晶 X 線回折実験を行う。

(3) 質量分析装置を用いた炭素同位体測定を行う。

(4) 光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡を用い、石英の仮晶やメノウの内部組織の観察を行う。

4. 研究成果

(1) 千葉石の原産地である千葉県南房総市の地質調査では、新たにメラノフロジャイトの産出を確認し、新鉱物の「千葉石」、「房総石」(後述)と共に、3種類のクラスラシル鉱物が同一環境下で生成することが明らかになった。

また、世界で2例目となる千葉石の産出地を長野県で発見した。原産地では、付加体上部の砂泥互層を切る断層に沿って、クラスラシル鉱物を含む石英・方解石脈が見られるが、長野県での産状は全く異なっており、安山岩質火山岩の亀裂を充填する石英・方解石脈中に産出する。母岩の安山岩には破碎組織が顕著であり、亀裂に沿って、石英・方解石脈の他に、しばしば炭酸塩岩質の砂岩で充填されている。こうした産状から、この火山岩は未固結の海底堆積物に貫入したマグマが急冷破碎を受けた岩石(ハイアロクラスタイト)であることが判明した。千葉石の成分であるシリカと天然ガスは、いずれも堆積岩起源であり、火山岩は単なる熱源として作用している。この発見は、有機物を多く含む堆積岩と適当な熱源があればクラスラシル鉱物が形成されうることを示し、これまでクラスラシル鉱物の産出地として想定していた、付加体における断層や泥火山などの他にも、より広範囲に産出することを裏付けるものである。

(2) 原産地の千葉石に伴って産出した未記載のクラスラシル鉱物について、化学組成や結晶構造などを決定し、国際鉱物学連合の新鉱物・命名・分類委員会に新鉱物として申請を行った。そして新鉱物「房総石(bosoite)」として承認された。房総石は3種類の天然クラスラシル鉱物の中で最もサイズの大きなケージを持ち、より分子量の大きな天然ガス分子の存在下で形成されると考えられる(図1)。また、3種類のクラスラシル鉱物の晶出順序も明らかになった。千葉石の単結晶構造解析では、原産地試料と長野県産試料で常

温での対称性に違いがあること、原産地試料では室温付近に相転移温度があることなどが明らかになった。

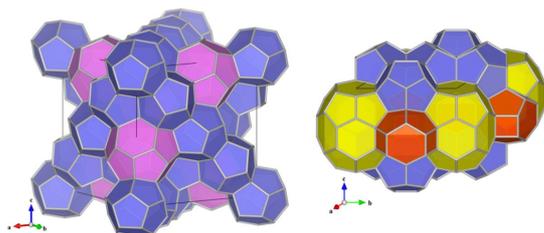


図1 千葉石(左)と房総石(右)の結晶構造。

(3) 炭素同位体測定においては、純粋な試料を十分な量確保することが困難であったため、少量の千葉石を含む石英脈全体の測定を行い、 -33.4 ± 2.0 ‰との値を得た。分析上の問題点や精度については更なる検討を要するが、この値は、千葉石に含まれる天然ガスがメタン生成菌由来($-50 \sim -110$ ‰)ではなく熱分解起源($-25 \sim -50$ ‰)であることを示唆し、地質環境から推察された成因を支持する。

(4) クラスラシル鉱物が石英の仮晶に置き換わる際の組織には、粗粒の結晶質石英や、玉髓のような繊維状石英の集合体など、様々なバリエーションが存在することが明らかになった。ただし、何れの場合でも、クラスラシル鉱物のセクター構造(異なる結晶面で成長した分域)の痕跡などが保持されるため、結晶外形が明瞭でない脈状部分でも、初生的な石英とクラスラシル鉱物後の石英仮晶の区別は可能である。この発見は、今後のクラスラシル鉱物の探索において非常に大きな手がかりとなる。一方で、今後 CO_2 の地層処分の一手法として CO_2 クラスラシルの可能性を考える上では、石英への置換メカニズムの解明が重要となるであろう。

<引用文献>

K. Momma, T. Ikeda, K. Nishikubo, N. Takahashi, C. Honma, M. Takada, Y. Furukawa, T. Nagase, Y. Kudoh (2011). New silica clathrate minerals that are isostructural with natural gas hydrates. *Nature Communications*, 2(1), 196–7. DOI:10.1038/ncomms1196

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 17件)

K. Momma: Clathrate compounds of silica. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **26**, 103203, (2014) 査読有。

DOI: 10.1088/0953-8984/26/10/103203
K. Momma, T. Ikeda, A. A. Belik and F. Izumi: Dysnomia, a computer program for maximum-entropy method (MEM) analysis and its performance in the MEM-based pattern fitting. *Powder Diffr.*, **28**, 184-193, (2013) 査読有。

DOI: 10.1017/S088571561300002X

T. Nagase, K. Momma, T. Kuribayashi and M. Tanaka: Texture of lutecite. *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **108**, 87-93 (2013) 査読有。

DOI: 10.2465/jmps.111017

[学会発表](計 30件)

門馬 綱一・池田卓史・長瀬敏郎・栗林貴弘・本間 千舟・西久保勝己・高橋直樹・高田雅介・松下能孝・宮脇律郎・松原 聡, 新鉱物 房総石(bosoite). 日本鉱物科学会 2014 年年会, 2014 年 9 月 17 日~19 日, 熊本大学(熊本県熊本市). K. Momma, T. Ikeda, T. Nagase, T. Kuribayashi, C. Honma, K. Nishikubo, N. Takahashi, M. Takada, Y. Matsushita, R. Miyawaki and S. Matsubara, Crystal chemistry of a silica clathrate mineral that is isostructural with the structure H gas hydrate. 21st General Meeting of International Mineralogical Association, 2014 年 9 月 1 日~5 日, 南アフリカ・ヨハネスブルク。

門馬綱一・宮島 宏・下林典正・石橋 隆・高山信之・長瀬敏郎・宮脇律郎・松原 聡, 北部フォッサマグナ地域から産出した千葉石. 日本鉱物科学会 2013 年年会, 2013 年 9 月 11 日~13 日, 筑波大学(茨城県つくば市)。

門馬綱一, 宮脇律郎, 栗林貴弘, 長瀬敏郎, シリカクラスレートの単結晶 X 線回折実験. 第 1 回物構研サイエンスフェスタ, 2013 年 3 月 14 日~15 日, つくば国際会議場(茨城県つくば市)。

門馬綱一・池田卓史・長瀬敏郎・栗林貴弘・高橋直樹・本間千舟・西久保勝己・宮脇律郎・松原 聡, DOH 型シリカクラスレート鉱物の結晶構造. 平成 24 年度日本結晶学会年会, 2012 年 10 月 25 日~26 日, 東北大学(宮城県仙台市)。

K. Momma, T. Ikeda, T. Nagase, N. Takahashi, M. Takada, K. Nishikubo, C. Honma, M. Koda, Y. Furukawa, R. Miyawaki and S. Matsubara, 2012. Silica clathrate minerals from Boso Peninsula, Japan. 7th International Conference on Mineralogy and Museums, 2012 年 8 月 27 日~29 日, ドイツ・ドレスデン。

門馬綱一, 天然ガスを含むシリカ鉱物「千葉石」: Chibaite, a new silica

mineral containing natural gas molecules. 第 25 回 DV-X 研究会, 2012 年 8 月 6 日～8 日, 福岡大学(福岡県福岡市). 招待講演.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

門馬 綱一 (MOMMA, Koichi)

独立行政法人国立科学博物館・地学研究部・研究員

研究者番号：30552781

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：