

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：82110

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H07438

研究課題名(和文) モナズ石へのLi固溶と要因：物質循環史解明に向けた新たな方法論の開発を目指して

研究課題名(英文) Lithium incorporation into monazite: towards resolving mass transport records of Earth's crustal system

研究代表者

阿部 健康 (Abe, Takeyasu)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・安全研究・防災支援部門 安全研究センター・研究職

研究者番号：30780580

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、CePO₄モナズ石中のLiの基本的性質を解明し、地殻の進化の歴史を明らかにするための新たな方法論の開発を目指したものである。鉱物合成実験により、リチウムを含有するモナズ石型のCePO₄、LaVO₄が得られ、粉末X線回折パターンからLi添加に起因する構造変化を確認した。Liを含有するモナズ石の結晶構造モデルの構築には至らなかったものの、モデル構築に必須の単結晶X線構造解析が可能なサイズの結晶が得られており、単結晶X線回折実験と解析を進めている。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to investigate the potential of Li in monazite as geochemical tracer of crustal evolution. Li-bearing CePO₄ and LaVO₄ monazite have been obtained, and structural changes due to Li incorporation were observed. Although structural model of Li-bearing monazite have not been determined, good-quality single crystals bring us important information about the structure of Li-bearing monazite.

研究分野：鉱物学

キーワード：モナズ石 鉱物合成実験 X線構造解析

1. 研究開始当初の背景

優れた物質輸送媒体である地殻流体は、変成作用や火成作用が複雑に絡みあう大陸地殻の物質循環を支配している。起源に応じて濃度や同位体組成に大きなバリエーションを示し、地殻流体に濃集する性質を持つ Li は、地球内部の物質循環を議論するための新たな地球化学的ツールとして期待されている (Tomascac *et al.*, 2016)。申請者が注目するモナズ石は、大陸地殻を構成する花崗岩や変成岩に広く産する。(1)U や Th を含み数値年代の測定が可能であること、(2)数種類の地質温度圧力計が開発されていることが特徴であり、圧力 温度 年代の情報を保持する重要な鉱物として認識されている。さらに近年、地殻流体との相互作用で特徴的な組織を示すことが天然及び高温高压実験の両面から明らかになり、地殻流体活動の年代指標としても使える可能性が高まっている (Harlov, 2015; Shazia *et al.*, 2015)。ここでさらにモナズ石への Li 固溶が明らかになれば、モナズ石の Li 濃度や同位体組成から地殻流体活動を地球化学的に特徴づけることができるようになる。大陸地殻に広く存在するモナズ石の詳細な化学組成や組織観察を積み重ねていけば、最終的に地殻流体活動を時空間的に制約することとなり、大陸地殻における「物質循環史」を構築できる可能性がある。

2. 研究の目的

天然鉱物中の Li を用いた地球化学的研究は近年スタートしたばかりである。かんらん石中の Li を調べた一連の研究によれば、+1 の電荷を持ち結晶格子間に比較的容易に入り込むことができる Li は、造岩鉱物中で複雑な挙動を示し (例えば Dohmen *et al.*, 2010) 分析データの解釈は容易ではない。そこで本研究では、複雑な化学組成と鉱物組織を持つ天然モナズ石の Li 地球化学データ取得・解釈に向け、単純な化学組成のモナズ石単結晶を Li に富む環境下で合成し、そのキャラクタリゼーションを実施した。得られた分析結果から、モナズ石中の Li 固溶サイトや電荷補償など、Li 固溶メカニズムを解明し、モナズ石へ Li が固溶することを結晶化学的に証明することを目指した。

3. 研究の方法

モナズ石 $Ce^{3+}P^{5+}O_4$ と類似の結晶構造を持つジルコン $Zr^{4+}Si^{4+}O_4$ では、合成試料を利用した Li 固溶の証明がすでに行われ、天然試料のデータ取得が進められている。ジルコンの場合、結晶格子間に存在する空隙が Li の固溶サイトとなり、3 価の希土類元素の固溶に伴う電荷補償を担うために Li が固溶している (Finch *et al.* 2001; Hanchar *et al.* 2001)。

ジルコンとモナズ石の結晶構造を比べると、ジルコンと同様に格子間に空隙が存在しており、モナズ石への Li 固溶にも関与している可能性がある。

本研究では、単結晶合成実験によって試料を得、X 線回折実験及び EPMA (当初 Li 検出方法として検討していた即発ガンマ線分析は、原子炉 JRR-3 が稼働せず実施できず) を用いた結晶のキャラクタリゼーションによってモナズ石中の Li にアプローチする。ジルコン中の Li と同様にモナズ石中においても Li が電荷補償の役割を担っているという考えの下、第 2 族元素 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) を添加したモナズ石を、 MoO_3 - Li_2O 系フラックスを用いてそれぞれ合成した。ジルコンのケースでは Li 固溶量は不純物レベルであり、モナズ石においても同等レベルであると考えられる。そのため、X 線回折実験から直接 Li の位置情報を得ることは困難であるが、イオン半径がシステムチックに異なる添加物を加えることにより、平均構造の変化を確認できると考えた。平均結合長や結合角の変化、差フーリエマップの比較から、Li 固溶サイトや固溶反応について考察する。

4. 研究成果

本研究では、当初の計画に沿ってまず (a) 第 2 族元素と Li を添加した $CePO_4$ の合成実験を実施し、回収試料の分析を行ったが、思うような結果が得られなかった。そこで広く無機化学分野の文献を再調査し、Li 固溶量を増やした試料を合成することで、分析方法を変えずにモナズ石への Li 固溶を検証できる試料を探索し、(b) Li を単独添加した $CePO_4$ 、(c) Li を単独添加した $LaVO_4$ の合成実験と回収試料の分析を実施した。以下、それぞれの合成実験毎に結果をまとめる。

(a) 第 2 族元素と Li を添加した $CePO_4$ Ruschel *et al.* (2012) で報告されているフラックス配合で合成を行った (図 1) と。ところが、第 2 族元素とフラックス成分の Mo が反応したためか、添加できた第 2 族元素の固溶量が予想以上に少なく (表 1)、平均構造の変化を確認するには至らなかった。

表 1. EPMA (電子線プローブマイクロアナライザー)による組成分析の結果。測定点数はそれぞれ5点

Element (wt%)	04P (Undoped)	05CA (Ca-doped)	09SR (Sr-doped)	07CAS (Ca+S-doped)	10SRS (Sr+S-doped)
	$Ce_{1.00}P_{1.00}O_4$	$(Ce_{0.99}Ca_{0.01})P_{1.00}O_4$	$(Ce_{0.99}Sr_{0.01})P_{1.00}O_4$	$(Ce_{0.99}Ca_{0.01})P_{1.00}O_4$	$(Ce_{0.99}Sr_{0.01})P_{1.00}O_4$
Ce_2O_3	69.71	69.19	69.28	69.39	69.38
P_2O_5	30.09	30.29	30.21	30.27	30.04
CaO	bdl	0.25	bdl	0.24	bdl
SrO	bdl	bdl	0.36	bdl	0.31
MoO_3	bdl	0.07	0.06	0.09	0.07
SO_2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Total	99.80	99.80	99.90	99.99	99.80

Note: bdl = below detection limit, CaO ~ 0.01 wt%, SrO ~ 0.03 wt%, MoO_3 ~ 0.03 wt%, SO_2 ~ 0.02 wt%

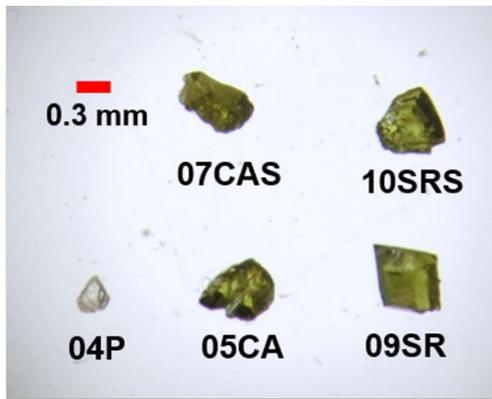


図1. フラックス法により合成したモナズ石単結晶、添加元素を加えたことにより色の変化が見られた
04P: 添加元素なし、05CA: Ca-doped、09SR: Sr-doped、07CAS: Ca+S doped、10SRS: Sr+S doped

(b) Li を単独添加した CePO₄

Hernández *et al.* (2008)は、Li に富む環境で沈殿法により合成したモナズ石 CePO₄ は、最大 1.5wt%Li を固溶できるだろうと報告している。この文献を参考に合成を行い、粉末回折パターンを取得した(図2)。CePO₄ モナズ石の(0 0 2) 反射に帰属される回折ピークのシフトが確認され、Li を添加したことによる構造変化が示唆された。また Hernández らは、ペレット状試料の X 線光電子分光法やフォトルミネッセンス法の結果から Ce⁴⁺ の存在を示唆している。本研究でこれらに準ずる分析をすることはできなかったが、CePO₄ への Li 固溶に Ce の価数揺動が関係している可能性がある。

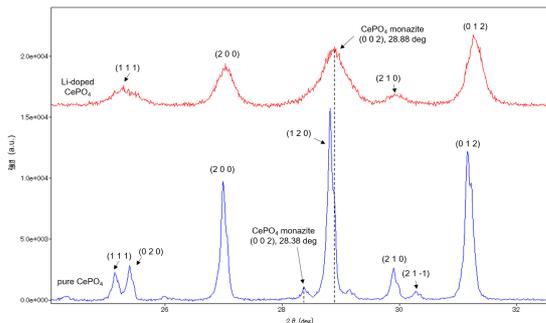


図2 CePO₄の粉末X線回折パターン。青: 高純度CePO₄試薬bulk(空気雰囲気下、1000°Cで一晩アニール)、赤: 出発物質がLi_{0.3}Ce_{0.7}PO₄のbulk組成の試料(結晶性が悪い)。Li量の増加に伴い回折ピークの高角側へのシフトが見られる。

(c) Li を単独添加したモナズ石型 LaVO₄

Isasi *et al.* (1996)は、組成式 Li_{3x}La_{1-x}VO₄ で (0 ≤ x ≤ 0.3) あらわされるモナズ石を合成し、リートベルト法に基づく構造モデルを提案している。この文献を参考に合成を行い、粉末回折パターンを取得した(図3)。LaVO₄ モナズ石の(1 2 0) 反射に帰属される回折ピークのシフトが確認され、Li を添加したことによる構造変化が示唆された。

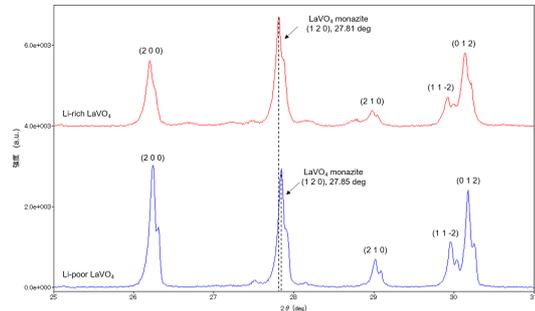


図3 LaVO₄の粉末X線回折パターン。青: 出発物質がLi_{0.3}La_{0.7}VO₄のbulk組成の試料、赤: 出発物質がLi_{0.1}La_{0.9}VO₄のbulk組成の試料。Li量の増加に伴い回折ピークの高角側へのシフトが見られる。

以上の合成試料の分析と文献調査の結果、以下の知見が得られた。

- (1) Li を含有する CePO₄ 及び LaVO₄ 組成のモナズ石合成に成功した。いずれの実験でも 10 μm 程度のサイズの単結晶が得られている。
- (2) CePO₄ では Ce の価数揺動、LaVO₄ では La 席の空孔が Li 固溶に関与している可能性がある。

現状では Li を固溶したモナズ石の構造モデルの構築には至っていないが、単結晶 X 線回折実験と解析、またそれを補完する分光学的データから得られる情報を組み合わせることにより、Li 固溶メカニズムが明らかにできると考えられる。

参考文献:

Tomascac *et al.*, (2016), *Advances lithium isotope geochemistry*, 1-156
 Harlov, (2015), *Journal of Indian Institute of Science*, 95, 109-124
 Shazia *et al.*, (2015), *Lithos*, 236, 1-15
 Dohmen *et al.*, (2010), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 274-292
 Finch *et al.*, (2001) *American Mineralogist*, 86, 681-689
 Hanchar *et al.*, (2001) *American Mineralogist*, 86, 667-680
 Ruschel *et al.*, (2012) *Mineralogy and Petrology*, 105, 41-55
 Hernandez *et al.*, (2008) *Solid State Ionics*, 179, 256-262
 Isasi *et al.*, (1996) *Journal of Materials Science*, 31, 4689-4692

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Takeyasu Abe, Takahiro Kuribayashi, Michihiko Nakamura, Infrared spectroscopic study of OH defects in monazite, *European Journal of Mineralogy*, 査読有, Vol.29, 2017, 949-957

DOI: 10.1127/ejm/2017/0029-2663

〔学会発表〕(計1件)

阿部健康、栗林貴弘、中村美千彦、
MoO₃-Li₂O系フラックスで合成したモナ
ズ石 CePO₄の単結晶 X線構造解析、日本
鉱物科学会2017年年会、2017

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 健康 (Abe Takeyasu)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機
構・安全研究・防災支援部門 安全研究セン
ター・研究職

研究者番号：30780580

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

栗林 貴弘 (Takahiro Kuribayashi)

中村 美千彦 (Michihiko Nakamura)

芳賀 芳範 (Yoshinori Haga)