

令和 6 年 10 月 1 日現在

機関番号：15501

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(A））

研究期間：2021～2023

課題番号：20KK0307

研究課題名（和文）天然結晶における断片化した結晶子と境界領域の非晶質化の発生メカニズム

研究課題名（英文）Generating mechanism of the fragmented crystallites in natural minerals

研究代表者

永島 真理子（Nagashima, Mariko）

山口大学・大学院創成科学研究科 ・教授

研究者番号：80580274

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 7,300,000円

渡航期間： 11ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究は天然緑簾石族鉱物から見出した結晶性の低下現象の新たな発生機構を提案した。本現象は捕捉困難だが、短周期原子配列に着目し、偏光ラマンスペクトル解析を適用することで現象の実態が「原子配列の周期性に乱れない同方位を持つ結晶子が断片化し、それらの境界領域である粒間相の結晶性が低下した状態」であることを把握し、さらにその原因が鉱物に含まれる元素の原子結合状態、結晶構造中のOH基の無秩序配向と配位多面体の変形度の相互作用によると結論付けた。さらに天然緑簾石族鉱物31試料のラマンスペクトル解析結果に基づき、特定のピーク位置から鉄含有量を精度よく見積もる汎用性の高い関数を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

放射性元素の放射壊変による原子配列の乱れや非晶質化は天然鉱物ではよく知られているが、研究代表者が見出した結晶性低下は放射性元素に起因しない未知の現象であった。この現象は捕捉が困難であるため、普遍的現象であるにも関わらず長年見過ごされてきたのだろう。しかし、結晶質固体物質における結晶性の変化はわずかであっても物性変化に直結し、相の安定性に影響するため、その実態把握や発生機構の解明は不可欠である。本研究で明らかにした実態と提唱した発生機構は、結晶質物質を扱うマテリアルサイエンス全体の発展に波及すると考えられる。

研究成果の概要（英文）：This study proposes a new mechanism for the reduction in crystallinity found in natural epidote-group minerals. This phenomenon, which has been challenging to recognize in terms of long-range atomic arrangement and nanoscale observation, is now understood from the perspective of the short-range atomic arrangement using polarized Raman spectroscopy. The mechanism involves the fragmentation of the crystalline matter, preserving the original atomic arrangement into crystalline nano-regions with a non-crystalline boundary. This fragmentation is believed to occur due to the interaction between the chemical bond properties of distributed elements, the disordered OH group, and the deformation of coordination polyhedra in the epidote structure. The study also proposes a practical application for accurately estimating Fe³⁺ content in epidotes. This function is based on the Raman spectra collected from 31 natural epidotes and could contribute widely to Earth Science.

研究分野：鉱物学

キーワード：結晶性 非晶質化 ラマンスペクトル 緑簾石

1. 研究開始当初の背景

通常、鉱物は規則正しい原子配列を持つ結晶質物質だが、ウランやトリウムのような放射性元素を少量でも含むと放射壊変によって原子位置の規則性が乱されて無秩序化し、部分的に非晶質化する(=メタミクト化)。この知見に基づいて天然鉱物で部分的非晶質化がみられる場合、メタミクト化と考えられてきたが、研究代表者はフィンランド産のクロムとバナジウムに富む緑簾石族鉱物から放射性元素に因らない原因不明の結晶性の低下を発見した(図1, Nagashima et al. 2011)。この現象はX線回折法や高分解能透過電子顕微鏡観察で確認できるが、発生が光学顕微鏡や化学分析で全く捕捉できない。さらに同一サンプル中でも結晶度が不規則に大きく変化するため、現象の実態把握さえ困難であり、発生メカニズムの理解には到底及ばなかった。しかし、この発見はこれまで天然鉱物の結晶性低下や非晶質化の原因が放射性元素であると盲目的に信じられてきた状況を大きく転換するものである。研究代表者は天然鉱物および合成物質を用いた研究の結果から「原子配列の周期性に乱れない同方位を持つ結晶子が断片化し、それらの境界領域の結晶性が低下している状態」であれば観察された全現象を説明できると結論付けたが、検証のためには短周期原子配列にフォーカスする必要があると着想した。

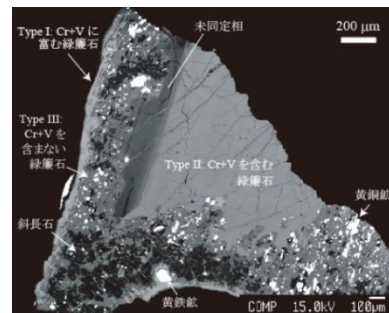


図1 結晶性低下を示すフィンランド産 Cr+V 緑簾石族鉱物の反射電子線像 (Fig.1b in Nagashima et al. 2011).

2. 研究の目的

結晶質物質の新しい非晶質化作用の存在を示唆する「放射性元素に起因しない原子配列の無秩序化」の発生メカニズムを解明するを目的とする。本研究の課題は結晶質物質を扱う全分野に共通する新しい課題である。本現象の発現が限定的としても、結晶性の変化は物性変化に直結し、相の安定性に影響を与えるため、その理解は不可欠である。

3. 研究の方法

本課題では短周期原子配列を検討するため偏光顕微ラマン分光スペクトル解析(ドイツ・ハンブルク大学)を天然鉱物および合成生成物に用いた。

(1) ピストンシリンダー高圧発生装置を用いた合成実験(山口大学)

Cr, V を含むクリノゾイサイト(Cr + V-Czo)と Sc を含むクリノゾイサイト(Sc-Czo)を合成するために酸化物混合物もしくはゲル出発物質を作成し、山口大学理学部設置のピストンシリンダー高圧発生装置を用いて実験をおこなった。実験条件は Cr+V-Czo で 600-900°C, 1.2-1.8GPa, Sc-Czo で 600-800°C, 0.9-1.5GPa である。実験生成物は山口大学機器分析実験施設の電子線マイクロプローブアナライザー(EPMA, JEOL JXA-8230)と X 線単結晶構造解析(Rigaku Synergy-R/DW)を用いて同定された。

(2) 偏光顕微ラマン分光分析およびスペクトル解析(ハンブルク大学)

ドイツ・ハンブルク大学 Boriana Mihailova 教授研究室所有の偏光顕微ラマン分光装置(Horiba Jobin-Yvon S.A.S. T64000)を用いて天然緑簾石族鉱物(40 試料, 主に Al-Fe³⁺系), 合成 V-Czo (Nagashima et al. 2019), 合成 Sc-Czo のスペクトルを緑色(λ = 514.532nm)もしくは青色(λ = 488.0nm)のレーザー光を用いて収集した。緑簾石族の結晶形態に基づいて(b 軸方向に伸びた柱状), 入射光の偏光方向(E_i)に対して平行もしくは垂直の偏光スペクトルでそれぞれ測定し, 次の

3つのジオメトリからスペクトルを得た： $-x(yy)x$ (結晶 $\parallel Ei \parallel Es$)， $-x(yz)x$ (結晶 $\parallel Ei \parallel Es$)， $-x(zz)x$ (結晶 $\parallel Ei \parallel Es$)。なお x, y, z はそれぞれ a, b, c 軸方向に相当する。格子振動領域(15-1215 cm^{-1})と OH 伸縮振動領域(3215-3615 cm^{-1})から取得されたスペクトルを OriginPro で解析した。

4. 研究成果

(1) 合成実験

Cr+V-Czo 合成実験

ゲルおよび酸化物混合物を出発物質から 800°C, 1.5GPa で, Czo は最も卓越する相として晶出したが, パナジン酸塩を形成により Czo 中に V は含まれない。天然 Cr+V-Czo に含まれる Cr, V はいずれも 3 価であったことから, 酸素分圧を低下させるために少量の炭素を添加して実験したところ, 生成物は Czo (Cr0.07-0.18+V0.08-0.19 apfu), ざくろ石 > Al_2O_3 , 石英, Cr_2O_3 からなり(Run CrV07: 900°C, 1.8GPa, 240h), 天然の産状の再現にほぼ成功した。しかし, 生成物はごく細粒で(< 5 μm)偏光顕微ラマン分光法の取得に十分なサイズには至らなかった。本実験により Cr+V-Czo の安定領域や共生相との関係や酸素分圧の影響を評価できたが, 分光法や回折実験を実施可能な結晶サイズを得ることが今後の課題である。

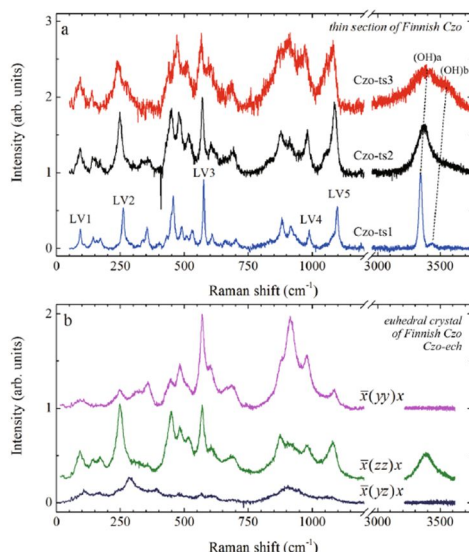
Sc-Czo 合成実験 (論文投稿中)

Sc-Czo は成功裡に合成されたが(図2), 他の含 Sc 相と共生するため Czo 中の Sc 含有量は出発物質よりも少ない。得られた Sc-Czo 2 結晶 (20B, 20D)の X 線結晶構造解析を行い, Sc の挙動と結晶構造変化の関係を始めて解明した。解析の結果, Sc は 6 配位席の M3 サイトのみに分布し, 他の希土類元素とは異なる挙動を示すことが明らかになった。先行研究で, 緑簾石中で Fe^{3+} が Al を置換した場合, 配位多面体の膨張と変形度の増大を引き起こすことが知られている(Franz and Liebscher 2003 など)。イオン半径の大きな Sc^{3+} ($r^{\text{VI}}\text{Sc} = 0.745\text{\AA}$, Shannon 1976)が置換した場合も配位多面体は膨張するがその変化は予想されるより小さく, Fe^{3+} と比べて多面体の変形度が小さいことが分かった。研究代表者は Cr^{3+} や V^{3+} が置換した場合にもサイトの変形が抑制されることを指摘しており(Nagashima et al. 2009, 2019), これらの事実は緑簾石の結晶構造変化が既知のイオン半径効果だけでは説明できず, 未知の要因によって影響されることを示している。



図2 Run Sc20 の実験生成物。柱状結晶が Sc-Czo。Scale bar = 100 μm 。

(2) 偏光顕微ラマン分光分析およびスペクトル解析



フィンランド産 Cr+V-Czo から得られたラマンスペクトル (Nagashima et al. 2021)

同結晶中の組成の異なる Cr+V-Czo のラマンスペクトルのピークの半価幅と S/N 比の変化は, Cr+V 含有量の増加に伴う構造欠陥の増大と結晶性の低下を示す (図3a)。Cr+V-Czo 自形結晶の偏光ラマンスペクトル(図3b), 比較的大きなピークの半価幅が結晶性の低下を示唆するが, 3つのジオメトリから得られたスペクトルは明らかに異なる

図3 Cr+V-Czo のラマンスペクトル (Fig. 5 in Nagashima et al. 2021)。a: Cr+V 含有量: Czo-ts1 < ts2 < ts3, b: 自形結晶から得られた偏光スペクトル

(図3b). このことは Cr+V-Czo 自形結晶が構造欠陥を持つものの原子配列の周期性が保たれた結晶質であることを示す. OH 伸縮振動領域は OHa, OHb の 2 つのピークからなるが, Cr+V 含有量増加に伴い OHb ピークの相対強度が上昇する(図3a). 一般に緑簾石族鉱物では O10-H...O4 結合のみが知られるが, 2 つの OH ピークの存在は複数の水素結合システムの存在を示唆する.

天然緑簾石族鉱物から得られたラマンスペクトル (Nagashima and Mihailova 2023)

Cr+V-Czo の結晶性低下現象の本質とその原因やメカニズムを解明するうえで, 他遷移元素を含む緑簾石族鉱物のスペクトルの理解は不可欠である. そのため天然で最も一般に産する Al-Fe³⁺系緑簾石 33 試料から得たスペクトルから Fe³⁺の挙動が結晶構造に与える影響を検討した.

解析の結果, ピークの半価幅の増大など原子配列の乱れを示唆する現象はみられず, Fe³⁺を含む緑簾石はいずれも高い結晶性を示すことが分かった. 本研究では特に Si₂O₇ 振動モードに由来する 3 つのピーク(570, 600, 1090 cm⁻¹)が Fe³⁺含有量の変化に伴って直線に変化することを見出した. 特に Si1-O9-Si2 変角振動に由来する 570 cm⁻¹ のピーク位置から高精度での Fe³⁺含有量の見積もる次の関係式を提案した; $\omega_{570} = 577.1(3) - 12.7(4)x$ ($R^2 = 0.97$)

合成 V-Czo と Sc-Czo のラマンスペクトル

合成 V-Czo のラマンスペクトルは, 天然 Al-Fe³⁺緑簾石と比べて全体にピークの半価幅が大きく, それは M-O 由来の 100cm⁻¹ の Bg ピークで特に顕著である. これは V-Czo 中の原子配列の乱れを示す(Nagashima et al. 2021). 一方, 合成 Sc-Czo のスペクトルは原子配列の乱れを示唆する特徴はなく, さらなる検討は必要であるが, この結果は 4-(1)- の単結晶構造解析結果と一致する. OH 伸縮振動領域では 3 本のピークがみられ (図 4), これらは低波長側から O10-H...O4-M¹Al^{M1}Al^{M3}Sc³⁺, O10-H...O4-M¹Al^{M1}Al^{M3}Al, O10-H...O2 に帰属される. 4-(2)- , で報告した天然 Al-Fe³⁺系緑簾石やフィンランド産 Cr+V-Czo でも複数の OH ピークが出現することから, 緑簾石構造では一般に知られてきた O10-H...O4 結合に加えて, O10-H 結合の無秩序配向による O10-H...O2 が普遍的に発現すると結論付けられる.

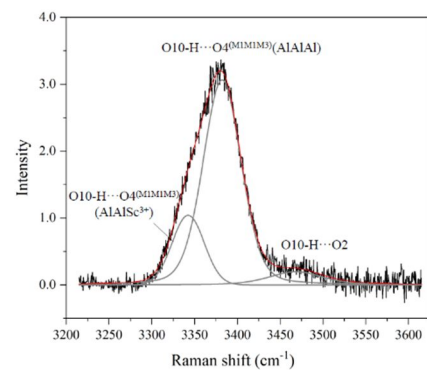


図 4 合成 Sc-Czo の O-H 伸縮振動

(3) 放射性元素に起因しない原子配列の無秩序化の実態

本研究で緑簾石構造内の M3 サイトにバナジウムが存在する時に原子配列の無秩序化が起こること, Cr+V 含有量の増加に伴い構造欠陥が増大することが分かった. さらに Cr+V の増加は OH 基の無秩序配向を引き起こし, 本来の水素結合である O10-H...O4 結合に加え, O10-H...O2 結合

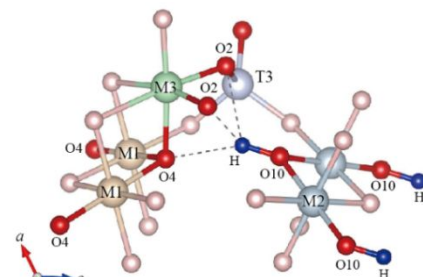


図 5 水素結合と M1-3 配位多面体の幾何学的な関係

を促す(図 5). この 2 つの水素結合を行き来する水素イオンの挙動が M2O₆ 鎖と(M1,M3)O₆ 鎖間の結合を阻害することで原子配列の周期性の欠陥が起こり, 最終的に結晶子の断片化を発生させる(図 6).

結晶性の低下した Cr+V-Czo 単結晶から得られたスペクトルが原子配列の規則性の保持を示したことで(図 3b), Cr + V-Czo が構造内ユニットの結合が阻害された部分 (= 非晶質部)と規則正しい原子配列が

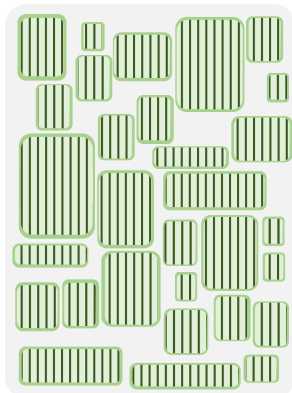


図 6 断片化した結晶子の概念図. 縦線部は同じ方位を持つ結晶部. 灰色塗色部は非晶質領域.

保持された結晶質部 (= 結晶子)の断片とから成ると解釈することができる(図 6).

したがって、フィンランド産 Cr+V-Czo は「原子配列の周期性に乱れない同方位を持つ結晶子が断片化し、それらの境界領域である粒間相の結晶性が低下している状態」といえる。この場合、結晶質部は原子配列の規則性や方向を維持するため、断片化していても光学顕微鏡や X 線回折などのマクロスケールでは結晶質と認識され、ナノスケールでも断片内は規則正しい格子縞が観察されるため結晶質と認識される。EPMA 化学分析の場合、1-2 μm 径の分析範囲から得られた組成は結晶質部 + 非晶質化部の混合であるため、ストイキオメトリから組成が大きく逸脱することはない。このように本現象は認識が困難であるため、普遍的であっても見過ごされてきたと考えられる。

(4) 「放射性元素に起因しない原子配列の無秩序化」の発生メカニズム

Fe^{3+} と V^{3+} は似たイオン半径を持つため ($r_{\text{VI}^{3+}} = 0.64\text{\AA}$, $r_{\text{VI}^{3+}} = 0.645\text{\AA}$)、これらの挙動は類似すると考えられてきた。しかし実際には含 Fe^{3+} 緑簾石が常に高い結晶性を示すのに対し、 V^{3+} を含むものでは結晶子の断片化が起こる。本研究の結果、この違いは $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$, $\text{V}^{3+}-\text{O}$ の化学結合の状態 (電気陰性度: $\text{V} = 1.63$, $\text{Fe} = 1.83$, Pauling 1932), 緑簾石構造中の OH 基の無秩序配向と M3O_6 八面体の幾何学的特性の相互作用によって生じると解釈できる。3 価の遷移元素が分布する M3 サイトは変形度が大きい歪んだ八面体である。共有結合性が高い Fe はこの歪んだ八面体をより不規則な形に変形させることで局所的なストレスを緩和しているが、イオン結合性が高い V は変形を抑制するため、 M3O_6 八面体の局所的なストレスを緩和できず位相欠陥の発生を促す。Sc は V よりイオン結合性が高いため位相欠陥が促進されると予想されたが、現時点で結晶性の低下はみられていない。Sc 置換による結晶構造変化は Fe とは異なり、これは原子結合状態の違いによる可能性はあるが、これらの元素の有効イオン半径の差を考慮すると現時点で原子結合の影響を適切に評価することは困難である。したがって、イオン半径効果と原子結合状態の相互関係を検討し、結晶質固体物質全般に適用できる結晶子断片化の発生機構を確立することが今後の課題である。

天然 Cr+V-Czo で見出された合成 V-Czo で結晶性の低下が再現されたことから、放射性元素に起因しない本現象の普遍性を確信した。特に OH 基をもつ結晶質固体物質での発現が予想されるため、地球科学分野では沈み込み帯における含水鉱物の脱水反応などの非常に重要な地質現象との関連が考えられる。本申請課題で得られた成果は結晶質固体物質を用いる様々な分野への波及が期待され、物質科学分野に新しい知見をもたらすものである。

引用文献

- Franz and Liebscher 2003 Rev. in Miner. Geochem. Vol. 56 Epidotes
Nagashima and Mihailova 2023 Eur. J. Miner. 35, 267-283.
Nagashima et al. 2009 Amer. Miner. 94, 1351-1360.
Nagashima et al. 2011 Eur. J. Miner. 23, 731-743.
Nagashima et al. 2019 Phys. Chem. Miner. 46, 63-76.
Nagashima et al. 2021 Phys. Chem. Miner. 48, article no. 5
Pauling 1932 J. Amer. Chem. Soc. 54, 3570-3582.
Shannon 1976 Acta Crystallogr. A32 751-767.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Nagashima Mariko, Mihailova Boriana	4. 巻 35
2. 論文標題 Optimal Raman-scattering signal for estimating the Fe ³⁺ content on the clinozoisite-epidote join	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 European Journal of Mineralogy	6. 最初と最後の頁 267 ~ 283
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5194/ejm-35-267-2023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Nagashima Mariko, Imaoka Teruyoshi, Kano Takashi, Kimura Jun-ichi, Chang Qing, Matsumoto Takashi	4. 巻 34
2. 論文標題 Ferro-ferri-holmquistite, Li ₂ (Fe ₂ +3Fe ₃ +2)Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ , Fe ²⁺ +Fe ³⁺ analogue of holmquistite, from the Iwagi islet, Ehime, Japan	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 European Journal of Mineralogy	6. 最初と最後の頁 425 ~ 438
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5194/ejm-34-425-2022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Cametti Georgia, Nagashima Mariko, Churakov Sergey V.	4. 巻 78
2. 論文標題 Role of lone-pair electron localization in temperature-induced phase transitions in mimetite	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials	6. 最初と最後の頁 618 ~ 626
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2052520622006254	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Nagashima Mariko, Nishio-Hamane Daisuke, Matsumoto Takashi, Fukuda Chihiro	4. 巻 12
2. 論文標題 The Role of Scandium Substitution in Babingtonite Group Minerals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 333 ~ 333
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/min12030333	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nagashima Mariko、Armbruster Thomas、Nishio-Hamane Daisuke、Mihailova Boriana	4. 巻 48
2. 論文標題 The structural state of Finnish Cr- and V-bearing clinozoisite: insights from Raman spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physics and Chemistry of Minerals	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00269-020-01129-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 NAGASHIMA Mariko、NISHIO-HAMANE Daisuke、ITO Shuichi、TANAKA Takahiro	4. 巻 116
2. 論文標題 Ferriprehnite, Ca ₂ Fe ₃ +(AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂ , an Fe ³⁺ analogue of prehnite, from Kouragahana, Shimane Peninsula, Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 129 ~ 139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.210127	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計4件(うち招待講演 0件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Nagashima Mariko、Armbruster Thomas、Nishio-Hamane Daisuke、Mihailova Boriana
2. 発表標題 tructural state of severe structural damaged Cr+V-bearing clinozoisite.
3. 学会等名 23rd General Meeting of the International Mineralogical Association, IMA2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Cametti Georgia、Nagashima Mariko、Churakov Sergey
2. 発表標題 Lone-pair electrons localization in temperature-induced phase transitions in mimetite.
3. 学会等名 23rd General Meeting of the International Mineralogical Association, IMA2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mariko Nagahsima、Boriana Mihailova
2. 発表標題 ラマンスペクトルによるAl-Fe3+系緑簾石中のFe3+含有量の見積り。
3. 学会等名 日本鉱物科学会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊藤修一、永島真理子
2. 発表標題 島根半島古浦が鼻の熱水変質玄武岩中に産する二次鉱物とその生成プロセスについて
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
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	ミハイロバ ボリアナ (Mihailova Boriana)	ハンブルク大学・Fachbereich Erdsystemwissenschaften・Professor	

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			
ドイツ	ハンブルク大学			
スイス	ベルン大学			