

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6 月 4 日現在

機関番号：15501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22840029

研究課題名（和文）含水鉱物中の水の固定機構—遷移元素の酸化数、席選択性と水素結合システムの関係

研究課題名（英文） Fixation mechanism of water in hydrous rock-forming mineral-Relation among oxidation state of the transition elements, cation distribution, and hydrogen-bonding system

研究代表者

永島 真理子 (NAGASHIMA MARIKO)

山口大学・大学院理工学研究科・講師

研究者番号：80580274

研究成果の概要（和文）：本研究では、低温変成作用および熱水作用によって生成する含水鉱物における遷移金属イオンの酸化数、結晶内分布と水素結合の関係の解明、およびそれらの鉱物における結晶構造と水素固定機構の解明を目指し、多角的な検討を行った。その結果、1) 陽イオン置換が結晶構造に与える影響は、置換しあうイオンの大きさによるだけでなく、同じ配位数の配位席であっても配位席がおかれた幾何学的環境に依存することの解明、2) パンペリー石と類縁鉱物、および緑簾石の結晶構造の幾何学的関係に関するイオン置換と配位多面体の構造的変化の類似性と相違性という観点からの体系的解明、3) 遷移元素の酸化数変化と水素結合システムの関係の解明、4) 緑簾石族鉱物における放射性元素に起因しない結晶度の低下という新現象の発見、を行った。

研究成果の概要（英文）：Multi-approach to understand the relationship among the oxidation state of the transition elements, cation distribution, and hydrogen-bonding system in hydrous mineral formed by low-grade metamorphism and hydrothermal activity was carried out in this study. As the results of this study, I revealed as follows; 1) the influence of cation substitution at octahedral sites was not only derived from ionic radius but also topological environment of octahedra, 2) The similarity and difference of pumpellyite and their related minerals, and epidote were systematically understood to focus on the cation substitution and the topology of polyhedra, 3) Relation between the oxidation state of transition elements and hydrogen-bonding system was well investigated, 4) the low-crystallinity of natural clinozoisite, which is not derived from radioactive elements, was newly discovered.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,250,000	375,000	1,625,000
2011年度	1,150,000	345,000	1,495,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：結晶構造 遷移元素 水素結合

1. 研究開始当初の背景

鉱物と水の相互作用は地表、地殻、マントルで普遍的に起こっており、地球の物質循環において重要な役割を担っている。とりわけ、低変成作用あるいは熱水変質作用によって生成する含水鉱物群は、その組成・構造の複雑さから未解明な点も多い。

私はこれまで上に述べたような鉱物群を主な研究対象とし、遷移金属イオンの分布と結晶構造の関係を解明するとともに、それに基づいて、これらの鉱物の結晶構造の共通性と相違性を6配位席配位多面体の結合の関係から解明し、一方の構造から他方への構造に変化する際のメカニズムのモデルを提案した。さらにこれらの鉱物において遷移金属イオンの元素の挙動と水素結合システムは密接な関係を持っていることを明らかにしたが、さらに詳細な検討が必要である。

2. 研究の目的

低温変成・熱水含水鉱物における遷移金属イオンの酸化数、結晶内分布、水素固定機構の規則性と結晶構造の必然性の解明およびその一般則の確立を目指す。主な研究対象となるのは、地殻構成物質であり、元素循環に最も本質的な役割を果たす低温高压変成作用と熱水変質作用で生成する鉱物群である。本申請課題の目的は、(1) 陽イオン席における遷移金属元素の挙動と結晶構造変化の関係の解明、および、(2) 陽イオン置換および水素結合システムの関係の解明、である。

本プロジェクトにおける研究課題を以下に示す：

- (1) 陽イオン席における遷移金属元素の挙動と結晶構造変化の関係の解明
 - ① 緑簾石族鉱物における遷移金属元素の挙動の解明—Cr と V に富む天然クリノゾイサイトを用いて
 - ② 合成含 V クリノゾイサイト合成
 - ③ (As, V)O₄ 四面体における陽イオンの分布とそれが構造変化に与える影響の解明—Palenzonaite, Berzeliite, Manganberzeliite を用いて
- (2) 陽イオン置換と水素結合システムの関係

の解明

- ① パンペリー石類縁鉱物群における陽イオン置換と水素の挙動

3. 研究の方法

上記の各課題を遂行するにあたり、以下の手法を用いて検討を行った：化学分析 (EPMA/LA-ICP-MS), X 線結晶構造解析 (単結晶・粉末), 水熱合成装置, ピストンシリンダー高压発生装置, メスバウアー分光分析, 赤外分光分析, 高解像度透過電子顕微鏡 (HRTEM), 電子線後方散乱回折法 (EBSD)。

4. 研究成果

以下に各課題に関してその成果を述べる。

- (1) 陽イオン席における遷移金属元素の挙動と結晶構造変化の関係

- ① 緑簾石族鉱物における Cr, V の挙動の検討
フィンランド Outokumpu copper mine 産の Cr と V に富むクリノゾイサイト ($<0.89 \text{ Cr}^{3+}$, $<0.23 \text{ V}^{3+}$ apfu) の結晶化学的研究を行った。本試料はエメラルドグリーンを呈し、鏡下ではクリノゾイサイトの光学的特徴を示すにも関わらず、X 線および電子線での観察では低い結晶度を示す。メタミクト化の特徴を有するが、本試料中には Th や U などの放射性元素は含まれていない。結晶構造解析の結果、格子体積が組成から予想される値と比べ非常に大きく、加熱とともに体積は減少傾向を示すが、予想される値には達しない (図 1)。

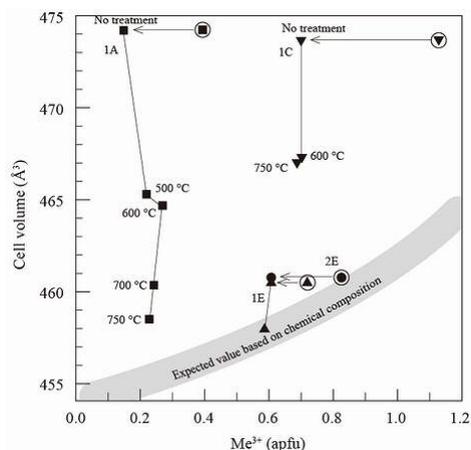


図 1 Me^{3+} (= Cr + V) に対する格子体積の変化

さらに解析で得られた Cr+V 含有量は化学分析で得られた値と比べ、多いもので 0.4apfu ほど少ない。加熱前・加熱後のクリノゾイサイトの席選択性に変化は見られなかった。HRTEM による観察でも Cr, V に富む非晶質部は観察されていない。また結晶性の低下起こした原因として、急激な環境変化、分解の過程、不混和領域の存在などが挙げられるが、未だ結論には達していない。これまで鉱物の結晶度の低下は放射性元素に起因するとされてきたが、本研究で、異なる要因に低結晶化現象が存在することがはじめて明らかとなった。現段階での研究成果を公表したところ(5 雑誌論文①)、公表直後より問い合わせが複数寄せられ、本現象の解明が待たれている。今後さらに研究を進め、結晶性低下の原因とその普遍性・特殊性を明らかにする。

② 合成含 V クリノゾイサイト合成

(1)の研究成果に基づき、緑簾石族鉱物における V の挙動を検討した。(Cr の挙動は Nagashima et al. (2009)にて合成実験を行い検討済) そこでこれまで合成されたことのない含 V クリノゾイサイト(Ca₂AlVSi₃O₁₂(OH))の合成を試みた。実験には、酸化物混合物出発物質とゲル出発物質が用いられ、1.2GPa, 600°C, 90 時間の条件下で実験を行った。しかし、いずれからもクリノゾイサイトは晶出しなかった。今後、実験条件や出発物質などを再検討し、実験を継続する。本成果は、天然に V に富む緑簾石が稀産である(独立種として存在しない)原因の解明につながる可能性が高い。

③ (As, V)O₄四面体における陽イオンの分布と構造変化に与える影響

(As,V)O₄四面体における陽イオンの置換と構造変化の関係の一般則確立を目指し、これまでアルデンヌ石、ティラガロ石などを用いた検討を行い、その結果、(As,V)O₄四面体はその幾何学的配置から分類され、その分類ごとに陽イオン分布が与える構造変化への影響が異なることを解明した。今回さらにガーイネット構造を持つ砒酸塩・バナジウム酸塩である天然の Palenzonaite, Berzeliite, Mn-berzeliite に関する検討を行った。その結

果、本鉱物群の 4 配位席の変化は、同様のカテゴリーに分類されるアルデンヌ石と類似した傾向を示し、分布する陽イオンのイオン半径効果を直接反映することが分かった(図 2)。

4 配位席における As, V の挙動の系統的な研究は、他に例がなくオリジナリティーが高い。また環境鉱物学的側面からもヒ酸塩の結晶化学的研究を行い、その構造の安定性・不安定性を評価することは重要であると考えられる。本課題に関しては、現在公表論文を執筆中である。

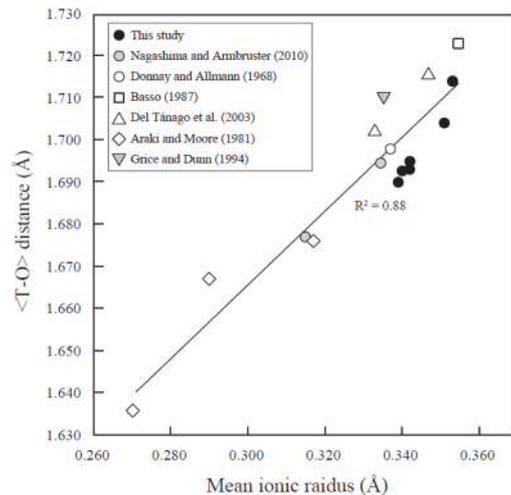


図 2 4 配位席に分布する陽イオンの平均イオン半径と平均 T-O 原子間距離の関係

(2) 陽イオン置換と水素結合システムの関係

① パンペリー石類縁鉱物群における陽イオン置換と水素の挙動

これまでパンペリー石およびその類縁鉱物群の 6 配位席における遷移元素の挙動と水素結合の関係を系統的に検討してきた(Nagashima et al. 2008, 2009, 2010 など)。本課題では、これまでの研究を総括し、パンペリー石と類縁鉱物群の幾何学的関係、6 配位席における遷移元素の挙動、水素結合システムに関して検討を行い、総説を公表した(5 雑誌論文③)。

パンペリー石の一般式は、

$W_2XY_2Si_3O_{14-n}(OH)_n$ と表れる。X, Y はいずれも 6 配位席であり、X には 2 価と 3 価の陽イオンが約 1:1、Y には 3 価の陽イオンのみが存在することが知られ、また遷移元素の酸化数変化に伴い OH 基の数が変化する可能性が

示唆されている： $\text{Me}^{2+} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Me}^{3+} + 3\text{OH}^- + \text{O}^{2-}$ (Yoshiasa and Matsumoto, 1985). この現象は、パンペリー石のみではなく、遷移元素に富む含水造岩鉱物において普遍的に起こりうる現象であると考えられる。

従来、パンペリー石は4つのOH基を持つとされていたが(図3a), Nagashima et al. (2010) は、これまで発見されていない新たな水素位置(H5')を決定し、3OHシステムのモデル化に成功した(図3b). 1つの鉱物中に複数の水素結合システムが同時に存在することを初めて直接証明したという点で非常に重要な成果である。

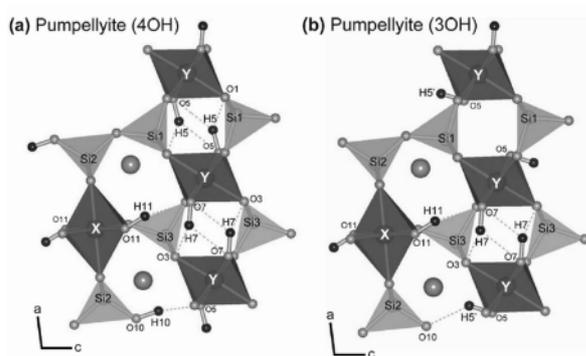


図3 パンペリー石の水素結合システム
(a) 4OHシステム (b) 3OHシステム

また結晶構造が類似しているサーサス石($\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_3$)においても同様の現象が確認された。またサーサス石と同構造を持つマクファライト($\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_3$)において結晶構造が同じであるにも関わらず、水素結合システムが異なることを突き止め、それは Mn^{3+} のヤーン-テラー効果に起因することを解明した。

さらに6配位席における遷移元素の挙動という観点から、パンペリー石と類縁鉱物、さらに緑簾石の幾何学的関係を解明し、6配位席の陽イオン置換に対する挙動がその配位席がおかれた幾何学的環境によって2つに分類されることを明らかにした。

遷移元素の酸化数変化と水素結合システムを関連付けた考察は例がなく、さらに詳細な結晶化学的研究により水素位置とその結合モデルを提唱したことが重要である。さらに本現象は上に述べたように普遍的に起

こりうる現象であるため、他の鉱物群に関する検討など、今後さらなる展開が期待される。

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3件)

- ① Nagashima, M., Armbruster, T., Herwegh, M., Pettke, T., Lahti, S. and Grobóty, B. Severe structural damage in Cr- and V-rich clinozoisite: Relics of an epidote-group mineral with $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Cr}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ composition? *European Journal of Mineralogy*, 査読有, vol. 23, 2011, p.731-743.
- ② Nagashima, M., Imaoka, T., and Nakashima, K. Crystal chemistry of Ti-rich ferriallanite-(Ce) from Cape Ashizuri, Shikoku Island, Japan. *American Mineralogist*, 査読有, vol. 96, 2011, p.1870-1877.
- ③ Nagashima, M. Pumpellyite-, sursassite-, and epidote-type structures: common principles-individual features. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 査読有, vol. 106, 2011, p. 211-222.

[学会発表] (計3件)

- ① 永嶋 真理子・Thomas Armbruster・Marco Herwegh・Thomas Pettke・Seppo Lahti・Bernard Grobóty フィンランド Outokumpu 産の Cr と V に富む低結晶性クリノゾイサイトの結晶化学的研究. 日本鉱物科学会 2011 年度年会 2011 年 9 月 11 日 茨城大学(水戸市)
- ② 永嶋 真理子, 今岡 照喜, 中島 和夫 足摺岬産の Ti に富む ferriallanite-(Ce) の結晶化学的研究. 日本鉱物科学会 2011 年度年会 2011 年 9 月 11 日 茨城大学(水戸市)
- ③ 永嶋真理子 造岩鉱物における遷移元素の酸化数と水素結合システムの関係. 日本地球惑星科学連合 2011 年大会 2011 年 5 月 25 日 幕張メッセ(千葉市)

[その他]

ホームページ等

<http://web.cc.yamaguchi-u.ac.jp/~nagashim/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永島 真理子 (NAGASHIMA MARIKO)

山口大学・大学院理工学研究科・講師

研究者番号：80580274