

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：15501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25800296

研究課題名(和文)希土類元素・遷移金属・水のリザーバーとしての緑簾石族鉱物の構造特性

研究課題名(英文)Structural properties of epidote-group minerals as a reservoir of rare-earth-element, transition metal element and water

研究代表者

永島 真理子(NAGASHIMA, Mariko)

山口大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：80580274

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：多様な岩石で広い温度圧力条件で普遍的に産するレアアースリザーバーとしてもよく知られる緑簾石族鉱物を主な研究対象とした。本研究で日本国内より3種類のレアアースを含む新鉱物を見出し、産出地域のレアアース濃集過程を明らかにするとともに、元素の挙動と結晶構造の関係の法則性の理解に貢献した。また世界で初めてバナジウム緑簾石族鉱物の合成に成功し、バナジウムの挙動を解明した。陰イオンの挙動としてOH基に着目し、陽イオンの酸化数変化が水素結合に一般的に影響を与えることを緑簾石類緑鉱物であるパンペリー石で再確認し、法則性の確立のため含水輝石を用いて検討したところその正当性が確認された。

研究成果の概要(英文)：This study focuses on chemico-crystallographic feature of epidote-group minerals. They are well-known as the rare-earth-element (REE) reservoir, which commonly occur under the various geological environments. REE-rich three new minerals, such as vanadoallanite-(La), ferriakasakaite-(La) and ferriandrosite-(La), are discovered, which leads the understanding of the REE concentration process of studied area and systematic structural variation due to cation substitution. Furthermore, vanadium behavior of epidote was investigated using synthetic V-bearing clinozoisite, which was the world first report. The flexibility of hydrogen-bonding system caused by the variation of oxidation of cations was re-investigated using pumpellyites, which is structurally and chemically similar to epidotes. The results supported the applicant's previous studied. The phenomenon has been also tested by hydro-pyroxenoids and it was successfully confirmed.

研究分野：鉱物学，結晶化学

キーワード：緑簾石族鉱物 レアアース 遷移金属元素 結晶構造 水素結合

1. 研究開始当初の背景

緑簾石族鉱物は変成岩、火成岩、熱水変質岩に比較的広い温度圧力範囲で普遍的に産出する造岩鉱物であり、地殻と上部マントルにおいて希土類元素(REE)、Sr、水(OH)のリザーバーとしての重要な役割を担う。緑簾石族鉱物は希土類元素や遷移金属元素が分布する陽イオン席が5種類あり、生成場と条件を反映した多様な化学組成をもつ。本鉱物の化学組成と配位多面体の多様性は、鉱物におけるイオン置換と構造変化の関係を多角的かつ系統的に検討し、法則性を確立するための最適である。このため本鉱物について多くの研究が行われてきたが、個々の鉱物の産状、化学組成、結晶化学に関するものが多く、申請者が目指す「複数の配位席におけるイオン置換の法則性と結晶構造変化に関する規則性の確立」からは程遠い状況であった。

2. 研究の目的

天然・合成緑簾石族鉱物における希土類元素や遷移金属の陽イオンおよび陰イオンの挙動が結晶構造に与える影響を系統的かつ体系的に解明し、配位多面体ごとのキャラクタリゼーションを行うことで造岩鉱物一般に広く適用できるイオン置換と結晶構造変化、水素結合との関係に関する一般則を見出すことを目的とする。

本研究課題を遂行することで、地球・惑星構成物質としての鉱物の化学組成、安定性、物理的性質を統一的に理解し、地殻から下部マントルまでの鉱物の存在状態と物質循環の体系的解明の基礎の構築を目指す。

3. 研究の方法

本研究はその目的の達成のため以下の3つの課題を設定した：(1) 陽イオンの結晶内分配の支配要因：バナジウムの挙動の解明と3価の遷移金属イオン間の分配係数の決定、(2) 6配位席における遷移金属イオンの挙動：Ca-REE³⁺置換を伴う緑簾石族鉱物の系統的な検討、(3) 陰イオン(OH, Fなど)が結晶構造に与える影響の解明。(1)-(3)の結果に基づき構造的類縁鉱物群における陽イオンの挙動と水素結合システム：配位多面体の特性の理解に関する総括を行うこととした。

4. 研究成果

(1) 課題1：バナジウムの挙動の解明と3価の遷移金属イオン巻の分配係数の決定

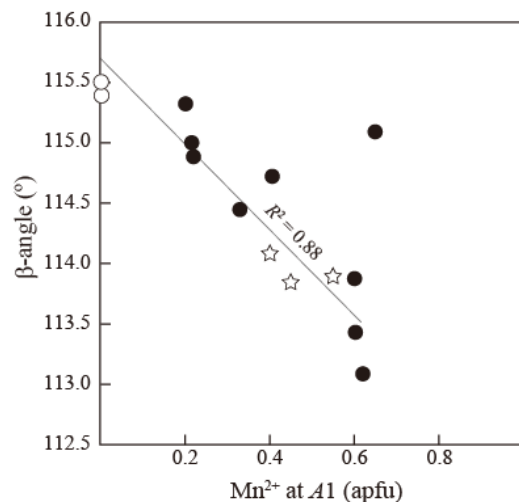
含バナジウムクリノゾイサイトの合成を世界で初めて成功させ、X線単結晶構造解析を用いてこれまで知られていなかったバナジウムの挙動を決定し、結晶構造変化への影響を明らかにした。さらに明らかになった生成領域に基づき、さらに異なる温度圧力条件下で実験を繰り返した結果、含V-クリノゾイサイトとその共生相であるゾイサイトの安定領域を見出し、さらにクリノゾイサイト

において組成不混和が存在することを明らかにするなど、生成物のキャラクタリゼーションを進めることができ、当初計画以上の成果を得ることができた。今後、学会発表および論文公表を予定している。

(2) 課題2：Ca-REE³⁺置換を伴う緑簾石族鉱物の系統的な検討

含レアアース緑簾石族鉱物の合成の困難性から、天然試料の検討を並行して行った。その結果、三重県伊勢市の層状鉄マンガン鉱床からランタンバナジウム褐簾石 [Ca^{A1}Ca^{A2}La^{M1}V³⁺M2Al^{M3}Fe²⁺(SiO₄)(Si₂O₇)O(OH)]、ランタンフェリ赤坂石 [Ca^{A1}Ca^{A2}La^{M1}Fe³⁺M2Al^{M3}Mn²⁺(SiO₄)(Si₂O₇)O(OH)]、ランタンフェリアンドロス石 [Ca^{A1}Mn²⁺A2La^{M1}Fe³⁺M2Al^{M3}Mn²⁺(SiO₄)(Si₂O₇)O(OH)]の3種の新鉱物発見に至った。いずれの種でもランタンが最も卓越する希土類元素であるが、Ce、Ndなども含まれる。これらの発見は、下記に述べる結晶化学的意義だけではなく、日本国内の潜在的な地下資源の理解にも大きく貢献し、また海底を起源とする層状鉄マンガン鉱床におけるレアアースの濃集への理解を前進させた。

本研究では、記載学的な研究と共にこれらの新鉱物3種の単結晶構造解析結果および先行研究結果に基づきイオン置換と結晶構造変化について検討した。緑簾石族鉱物の格子定数変化は結晶構造中の陽イオン分布を反映する。これまでβ-angleは、M1、M3におけるAlへの遷移元素の置換では変化せず、A2サイト中のREE、Srの増加に伴い小さくなることが知られていた。本研究では、A1サイトのMn²⁺増加に伴いβ-angleが小さくなることを明らかにし(図1)、A1サイト中のMn²⁺含有量がβ-angleの変化に影響することを新た



☆ 本研究結果
● Mn²⁺を含むREE緑簾石族鉱物
○ Mn²⁺を含まないREE緑簾石族鉱物

図1 A1中のMn²⁺含有量とβ-angleの関係を示した。さらに、A1サイトのMn²⁺が増加するにつれ、δ[(A1-O5)-(A1-O6)](Å)が増加することが確認された。M1、M3の膨張により

圧縮された Si1-O9-Si2 結合角の変化が、A1-O9 距離を伸長させることが知られてきたが、A1-O9 の伸長は Mn^{2+} を含む褐簾石族で Mn^{2+} を含まないものよりも顕著であることが明らかになった。

本研究で明らかになったレアアースを含む緑簾石の化学組成と結晶構造変化の関係を先行研究結果と合わせて検討したことで、一定の規則性を見出し、新たな結晶化学的な特性が明らかになった。これらの成果はすでに2編の論文として公表された(Nagashima et al. 2013, 2015)。

本研究の当初計画にあった含 REE 緑簾石族鉱物の合成に継続的に取り組み、結晶化学的検討とともに、緑簾石族鉱物の REE リザーバーとしての能力評価を行いたい。

(3) 課題3：陰イオンが結晶構造に与える影響の解明

申請者はこれまで一貫して、陽イオン置換と OH 基のトポロジーの密接な関係について報告してきた。例えば、緑簾石と構造的・組成的類縁関係にあるパンペリー石族鉱物やサーサス石で陽イオンの酸化数変化が水素結合システムに変化をもたらし、同種の鉱物であっても OH 基を形成する酸素位置がことなる場合があることを指摘した。しかし、その普遍性の検証や一般則の確立には至っていなかった。そこで本研究ではパンペリー石の Fe^{3+} 卓越種であるジュールゴルド石を用いて本現象について再検討するとともに、他の鉱物への法則性の適用例として準輝石族鉱物を対象に検討した。

ジュールゴルド石(Fe^{3+} -パンペリー石)における水素結合システムと結晶構造変化

O5、O7、O10、O11 に位置する酸素が OH 基を形成することが知られているパンペリー石族において、本ジュールゴルド石では7か所の水素位置が決定された。これは陽イオンの酸化数変化に伴って水素結合システムが変化することを示しており、申請者のこれまでの主張を支持する結果である。陽イオン置換が起こる2種の6配位席(X, Y サイト)について平均イオン半径との関係を検討したところ、 $\langle Y-O \rangle$ は Y サイトの平均イオン半径の増加に伴い単調増加し、 YO_6 八面体はより規則的な形になるという先行研究を支持する結果が得られた。一方、これまで $\langle X-O \rangle$ は X サイトの平均イオン半径と相関を持たないとされてきたが、本研究結果はイオン半径増加に伴う $\langle X-O \rangle$ の伸長することを新しく示した。これまで配位多面体が置かれた幾何学的な環境により相関を持たないと解釈されてきたが、実際にはこれまでの解釈はサイトを占有する陽イオンの酸化数の見積りのあいまいさに起因すると結論づけた(未公表)。したがって、本研究でパンペリー石族鉱物における水素結合システムの変化と陽イオンの酸化数変化の関係はについて再確認され、さ

らに陽イオン置換と結晶構造変化について新知見を得た。

$Si_3O_9(OH)$ 鎖を含む準輝石鉱物における OH 基のスイッチ現象と陽イオン置換

南部石-ナトリウム南部石、マスター石-リチウムマスター石などの含水準輝石鉱物類は、それぞれ Na-Li の置換関係で特徴づけられる。これらの化学式は $(Li, Na)(Mn, Ca)_4[Si_5O_{14}(OH)](Z=2)$ で示され、Li-Na 置換、Mn-Ca 置換を持つ。また1構造式当たり OH 基を1つ持ち、 SiO_4 四面体で形成されるチェ

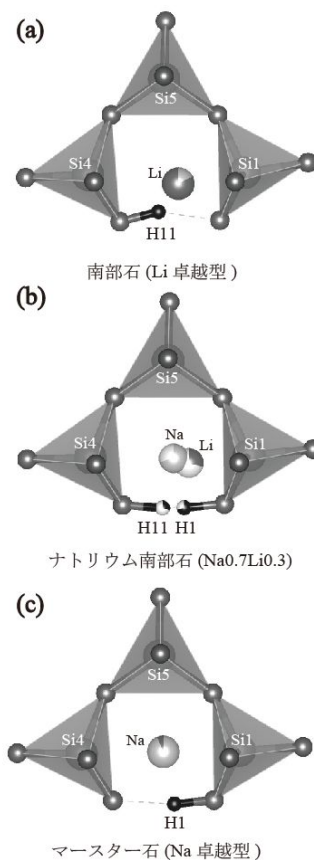


図2 準輝石鉱物における水素結合と Li-Na 置換の関係

ーン内で短い水素結合を形成することが特徴である。申請者は、個々に報告されてきた Na 卓越種と Li 卓越種において OH 基を形成するドナー酸素が異なることを見出した(図2)。通常、Na は 8 配位の M5 多面体を占有する。しかし Li 含有量が高い場合、Li の原子位置は 8 配位の M5 サイトの重心座標から Na に比べて大きくずれる。そのため、Na を Li が置換することで、M5 サイトの配位数は 8 から 5 に大きく変化することがわかった。これらは結合原子価によっても支持される。この Na, Li 原子位置の変化が酸素の結合原子価に影響することで、結果的に OH 基のドナーとアクセプターがスイッチすることが分かった。また Na_{0.7}Li_{0.3} を含むナトリウム南部石では、水素の原子位置は 2 か所確認され、Na 卓越型と Li 卓越型の中間的な性質を示すことが分かった(図2b)。成果の一部は、Nagashima et al. (2014)で公表済であるが、さ

らに他の系列の含水輝石における系統的な変化について、平成27年度に検討を行い、Nagashima et al. (2014)やジュルゴールド石における陽イオンの酸化数とフレキシブルな水素結合の関係を支持する結果が得られており、現在公表論文を準備中である。

このように陽イオン置換と水素結合システムの変化は普遍的な現象であり、一般的に起こり得るといふ新知見を見出した。これは他の鉱物群であっても普遍的な現象であると考えられ、造岩鉱物における新たな常識といえるだろう。

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7件)

永嶋真理子、三重県伊勢市菖蒲から発見された3種類の褐簾石新鉱物、岩石鉱物科学、査読有、Vol. 45、No.1、2016、pp.38-42
DOI: 10.2465/gkk.151119

Nagashima, M., Nishio-Hamane, D., Tomita, N., Minakawa, T., and Inaba, S.、Ferriakasaite-(La) and ferriandrosite-(La): new epidote-supergroup minerals from Ise, Mie Prefecture, Japan、Mineralogical Magazine、査読有、Vol. 79、No.3、2015、pp.735-753
DOI:10.1180/minmag.2015.079.3.16

Nagashima, M., Armbruster, T., Kolitsch, U. and Pettke, T.、The relation between Li ↔ Na substitution and hydrogen bonding in five-periodic single-chain silicates nambulite and marsturite: A single crystal X-ray study、American Mineralogist、査読有、Vol. 99、No. 7、2014、pp.1462-1470
DOI:10.2138/am.2014.4887

Nagashima, M., Mitani, K., and Akasaka, M.、Structural variation of babingtonite depending on cation distribution at the octahedral sites. Mineralogy and Petrology、査読有、Vol. 108、No. 2、2014、pp. 287-301
DOI: 10.1007/s00710-013-0297-z

Nagashima, M., Nishio-Hamane, D., Tomita, N., Minakawa, T. and Inaba, S. (2013): Vanadoallanite-(La): a new epidote-supergroup mineral from Ise, Mie Prefecture, Japan、Mineralogical Magazine、査読有、Vol. 77、No. 6、2013、pp.2739-2752
DOI:10.1180/minmag.2013.077.6.04

[学会発表](計8件)

永嶋真理子、ドイツ Kreimbach-Kaulbach 産 Julgoldite-(Fe³⁺)の結晶化学、日本鉱物科学会 2015 年度年会、2015 年 9 月 25 日、東京大学(東京都文京区)

永嶋真理子、三重県伊勢産新鉱物ランタンフェリ赤坂石およびランタンフェリアン

ドロス石、日本鉱物科学会 2014 年度年会、2014 年 9 月 19 日、熊本大学 (熊本県・熊本市)

永嶋真理子、新鉱物ランタンバナジウム褐簾石の結晶構造、日本鉱物科学会 2013 年度年会、2013 年 9 月 13 日、筑波大学 (茨城県・つくば市)

永嶋真理子、バビントン石の 6 配位席における陽イオン置換と結晶構造変化、日本鉱物科学会 2013 年度年会、2013 年 9 月 13 日、筑波大学 (茨城県・つくば市)

[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

永嶋真理子 (NAGASHIMA, Mariko)
山口大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：80580274

(3)連携研究者

浜根大輔 (HAMANE, Daisuke)
東京大学・物性研究所・技術職員
研究者番号：20579073

皆川鉄雄 (MINAKAWA, Tetsuo)
愛媛大学・理学部・教授
研究者番号：40145058

赤坂正秀 (AKASAKA, Masahide)
島根大学・総合理工学研究科・教授
研究者番号：20202509

(4)研究協力者

川崎智佑 (KAWASAKI, Toshisuke)
愛媛大学・理学部・名誉教授

Thomas Armbruster

University of Bern, Switzerland, Professor,
Group head of Mineralogical Crystallography