

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2010

課題番号：19204053

研究課題名（和文）多核種・多次元NMR分光法による水を含むマントル鉱物の構造解明

研究課題名（英文）Unraveling the structure of water-bearing mantle minerals by multi-nuclear and multi-dimensional NMR spectroscopy

研究代表者 薛 献宇（XUE XIANYU）

岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授

研究者番号：70362986

研究代表者の専門分野：鉱物学、分光学

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：地球惑星物質、鉱物構造

### 1. 研究計画の概要

本研究の目的はマントルの重要な含水及び本来は無水ケイ酸塩鉱物の構造を高度な多核種・多次元固体NMR分光法により解明することにより、地球内部鉱物の物性並びに地球のダイナミクス・進化をモデリングするために必要な定量的基礎データを提供することである。個々の鉱物中の水の含有量・存在状態及びカチオン（Si, Al, Mg等）配置の秩序性、欠陥構造を解読し、高圧鉱物の結晶化学的特徴及びそれらを支配する原子間相互作用の全体像を明らかにする。

### 2. 研究の進捗状況

(1) 高分解能プロトンNMR測定法の発展：高速 $^1\text{H}$  MAS NMRと二次元 $^1\text{H}$  CRAMPS-MAS NMRを使い分けて、多くの含水鉱物及び無機化合物のプロトンの局所構造を解明した。それを基に $^1\text{H}$  NMRのデータベースを構築し、 $^1\text{H}$ 化学シフトと水素結合距離の相関を正確に決定し、構造未知の物質の水素結合距離をより正確に予測できるようにした。これらの成果はJ Am Ceram Socのfeature article等に掲載した。

(2) 高度な多重共鳴・多次元高分解能固体NMR測定法の確立：スピン間の空間並びに化学結合を介した相互作用を利用した様々な測定法を実現させた。それにより、複雑な構造を有する物質においても豊富な原子間つながり情報を引き出せるようになった。

(3) NMR crystallography法の樹立：高分解能NMRと粉末X線回折法の組み合わせによ

る構造決定法を確立し、新しい相の構造決定を可能にした。

(4) 高圧含水及び無水鉱物の構造解明：上記の測定法進歩に伴い、複数の高圧鉱物の構造解析・解明に成功した。

- ① phase DにおけるSi-Mgの無秩序の解明
- ② phase D,  $\cdot\text{-AlOOH}$ ,  $\cdot\text{-Al(OH)}_3$ などの水素結合の解明
- ③ superhydrous Bの空間群の解明
- ④ topaz-OHの新しい高圧相IIの発見と結晶構造解析
- ⑤ topaz-OH Iの温度・圧力の上昇に伴い non-stoichiometryと構造欠陥の形成の解明
- ⑥ 高圧CAS相のSi, Alの配位数と配置の秩序性の解明
- ⑦  $\text{AlPO}_4$ の3つの新しい高圧相の発見とそれらの結晶構造の決定
- ⑧  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 高圧相中の水とカチオン秩序性の解明

(5) 含水（アルミノ）ケイ酸塩メルト（急冷ガラス）の構造解明と準熱力学モデリング： $^1\text{H}$  MAS NMRと $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ や $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$ 二重共鳴測定により、含水ケイ酸塩急冷メルト（ガラス）の構造（含水種）を定量的に解明した。更に、準熱力学モデリングにより、広範囲組成の構造予想を可能にした。

### 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

（理由）

上記の進捗状況からも分かるように、本研究

のキーポイントである高度な NMR 測定法の開発においては、当初計画以上に大きな進展を遂げた。それにより、高压鉱物をはじめとする地球物質の構造について豊富な構造情報を仮定をよらずに引き出せるようになった。また、複数の新しい高压相の発見と構造決定など、当初の計画以上に進展した面が多い。当初の計画で特に取り上げたマントル鉱物のうち、 $Mg_2SiO_4$  高压相など一部は試料合成、NMR 測定、データ解析がかなり進んでいるが、まだ論文に仕上げる段階には至っていない。総合的には「おおむね順調」といえるであろう。

#### 4. 今後の研究の推進方策

本研究課題は残り一年となるが、これまでで積み上げてきた研究手法を最大限に生かし、研究代表者・分担者の有機な連携により、研究課題を完結させる。成果は積極的に国際学会・雑誌で発表をしていく。

#### 5. 代表的な研究成果

(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 20 件)

- ① Xue, X. and Kanzaki, M. (2009) Proton distributions and hydrogen bonding in crystalline and glassy hydrous silicates and related inorganic materials: insights from high-resolution solid-state NMR spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(12), 2803-2830. 査読有
- ② Xue, X., Zhai, S., and Kanzaki, M. (2009) Si-Al distribution in high-pressure  $CaAl_4Si_2O_{11}$  phase: a  $^{29}Si$  and  $^{27}Al$  NMR study. *American Mineralogist*, 94, 1739-1742. 査読有
- ③ 薛献宇、神崎正美 (2008) 多核種・多次元固体 NMR 分光法の魅力—含水高压鉱物・含水アルミノケイ酸塩ガラスを例に—。地球化学, 42, 133-155. 査読有

- ④ Xue, X., Kanzaki, M., and Shatskiy, A. (2008) Dense hydrous magnesium silicates, phase D and superhydrous B: New structural constraints from one- and two- dimensional  $^{29}Si$  and  $^1H$  NMR. *American Mineralogist*, 93, 1099-1111. 査読有
- ⑤ Xue, X. and Kanzaki, M. (2007) High-pressure  $\delta-Al(OH)_3$  and  $\delta-AlOOH$  phases and isostructural hydroxides/oxyhydroxides: New structural insights from high-resolution  $^1H$  and  $^{27}Al$  NMR. *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 13156-13166. 査読有

[学会発表] (計 14 件)

- ① 神崎正美・薛献宇 (2009) NMRと粉末X線回折法による  $AlPO_4$  高压相の構造解析、日本鉱物科学会 2009 年度年会 9月10日
- ② X. Xue and M. Kanzaki (2008) Structures of high-pressure hydrous minerals: Insights from one- and two dimensional NMR spectroscopy, 4<sup>th</sup> Asian Conference on High Pressure Research, 10月15日, ソウル (招待講演)
- ③ 薛献宇 (2007) 多核種・多次元固体 NMR 分光法の鉱物・メルトへの応用、日本地球化学会 2007 年度年会、9月21日, 岡山 (招待講演)

[その他]

ホームページ

[http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~xianyu/xianyu\\_j.shtml](http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~xianyu/xianyu_j.shtml)