

平成23年 5月13日現在

機関番号：15301

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

研究成果の概要(和文)：本研究では水を含む重要なマントル鉱物並びに関連化合物の構造(水の含有量・存在状態、カチオン(Si, Al, Mg等)配置の秩序性、欠陥構造など)を高度な多核種・多次元固体NMR分光法により解明した。また複数の新しい高圧相を発見し、その結晶構造を決定した。これらの情報は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不可欠な基礎データとなる。

研究成果の概要(英文)：In this research program, we have unraveled the detailed structure (water content and speciation, cation order/disorder, defect, etc) for a number of important water-bearing mantle minerals and related compounds using advanced multi-nuclear and multi-dimensional NMR spectroscopy. We have also discovered several new high-pressure phases and have determined their crystal structures. Such information is indispensable for understanding the physical properties of minerals at the earth's interior and for modeling the dynamics and evolution of the earth.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	22,200,000	6,660,000	28,860,000
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2010年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
年度			
総計	35,600,000	10,680,000	46,280,000

研究分野：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、核磁気共鳴法、高圧、水、欠陥

1. 研究開始当初の背景

近年の地震学研究から、沈み込むスラブは場所によっては下部マントルにまで達していることが分かってきた。一方、高圧実験から

は複数の高圧含水鉱物安定相が報告され、水はこのようなキャリアによって沈み込むスラブから下部マントルに供給される可能性が高い。更に、水は本来は無水マントル主要

鉱物にも数%まで溶存できるため、スラブから放出された水は一部再びマントル鉱物に取り込まれることが予想される。また、地球形成初期のマグマオーシャンに含まれた水も一部このような形で地球深部に潜んでいる可能性がある。水の注目すべき特徴は少量でも相関係、元素の分配と拡散率、及び様々な物性（密度、粘性、弾性、電気伝導度等）に大きく影響を及ぼすことである。しかもその効果は一様ではなく、鉱物への溶解機構により複雑に変化する。そのため、地球深部構成物質の振る舞いを理解・予測するためには、水を含む高圧鉱物の原子レベルでの構造を解明する必要がある。

マントル主要構成鉱物の構造のアウトラインについては、これまでの多くの研究から判明してきた。しかし、鉱物の物性や安定領域等に影響する重要な因子である水の溶解やそれに伴う構造の秩序変化（特にマントルの主成分であるSi, Al, Mgの分布）といった重要な課題が残っている。鉱物の構造解析について、X線や中性子回折法が主流であるが、X線が水素位置やSi, Al, Mgの分布に敏感でなく、また、回折法全般が平均的な構造情報しか与えないという欠点がある。水の溶解については、これまで赤外分光法による研究がほとんどであったが、バンドの帰属や定量化のための強度の組成依存性の校正などへの疑問が払拭しきれていない。一方で、NMR分光法は水素の配置と水素結合距離、カチオンの配位数と分布の秩序等の局所構造の定量的解明に最適な手法である。近年固体NMRに関する理論や技術が大きく発展を遂げてきたが、高圧鉱物への応用は未だ少なかった。最先端NMR理論・技術を生かし、重要なマントル鉱物を系統的に調べる必要がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は水を含む重要なマントル鉱物及び関連化合物の構造を高度な多核種・多次元固体NMR分光法により解明し、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を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究の特色は高度な多次元NMR分光測定法を応用し、最大限にNMRの能力を引き出すという研究手法に関する工夫にある。NMR分光法が赤外吸収など他の分光法より優れているのは複雑なパルス系列や試料の回転制御

により様々な多次元NMR測定法が設計でき、それらを用いて異種核または同種核原子間の繋がりに関する直接的情報が得られるところにある。NMR測定は当研究センターにあるVarian Unity-Inova 400 MHz分光器とVarian 2.5 mmまたは1.6 mm T3 MASプローブを用いて行なった。用いた主要なNMR測定法は下記の通りである。

- (1) 高分解能プロトンNMR測定法: 高速¹H MAS NMRと二次元¹H CRAMPS-MAS NMRを使い分けて、多くの含水鉱物及び無機化合物の高分解能プロトンNMR測定を可能にした。
- (2) 高度な2重共鳴固体NMR測定法: 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同種核 (NOESY, INADEQUATE, C7-DQ MAS NMR, homonuclear spin echo, 3Q MAS NMR, 5Q MAS NMR, etc.) 及び異種核間相関測定法 (INEPT, HMQC, heteronuclear spin-echo, 3Q-J-HETCOR, 3Q-D-HETCOR, etc.) を実現した。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が得られるようになった。
- (3) NMR crystallography 法: 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。

また、NMR測定を補うために、顕微ラマン及び粉末X線回折測定も行なった。

試料の合成は圧力温度範囲に応じて、熱水合成装置 (0.1 GPa, 250~350°C)、内熱式ガス圧装置 (0.2 GPa, 1400~1500°C)、及び川井型マルチアンビル高圧装置 (4~24 GPa, 400~1800°C) を用いて行なった。

4. 研究成果

(1) 高度なNMR測定法・解析法の確立

「研究の方法」で挙げたNMR測定法は地球科学分野に限らず、固体NMRの全ての応用分野においても最先端の技術であった。それらの実現は本研究で目指していた複雑な鉱物の局所構造の解明の上で重要な役割を果たした。

また、高度なNMR測定法に関する理論・データ解析についても成果を挙げた。例として、spin echo や INEPT 測定データからスピンのJ結合定数を見積もる解析法について、研究代表者はこれまで報告されたものに欠陥があることを突き止め、鉱物を始めとした無機・有機化合物の解析に適応できる新しい解析法を発表した (Xue, 2010)。

様々な高度なNMR測定法の更なる発展はこれからの高圧鉱物・ガラス及び関連物質の構造解明において、引き続き重要な意義をもつ。

(2) 無機化合物の¹H NMRのデータベースの構築

高速¹H MAS NMRと二次元¹H 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 ^1H NMR のデータベースを構築し、 ^1H 化学シフトと水素結合距離の相関を従来よりも正確に決定した (図 1)。このようなデータベースは今後様々な分野で広く無機物質の水素結合距離の予測に生かされるであろう。これらの成果は J. Am. Ceram. Soc. の feature article (Xue and Kanzaki, 2009) として掲載した。

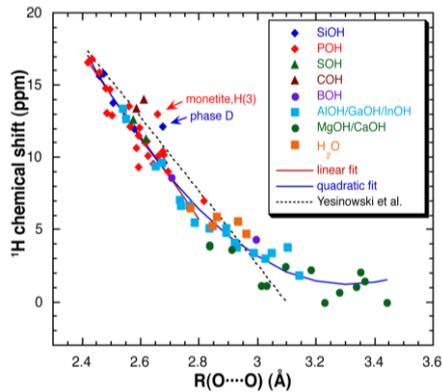


図 1 : 無機化合物の ^1H 化学シフトと水素結合 $\text{O}\cdots\text{O}$ 距離の相関 (Xue and Kanzaki, 2009)

(3) 含水及び無水高压鉱物の構造解明

これは本課題の核心的な部分である。上記の測定法進歩に伴い、多くの重要な高压鉱物において、他の手段から得難い局所構造及び水の存在状態に関する知見を得た。

- ① 下部マントルの水の貯蔵庫と思われる phase D における Si-Mg や水素分布の無秩序の解明及び水素結合の解明 (図 2) (Xue et al., 2008)。

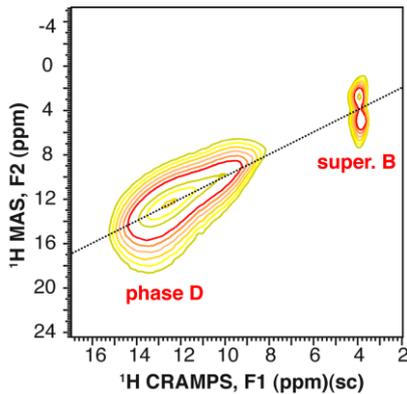


図 2 : phase D+superhydrous B 試料の 2 次元 ^1H CRAMPS-MAS NMR スペクトル。Phase D のピークの CRAMPS 次元における広がり水素結合距離の分布 (disorder) を示唆する。(Xue et al., 2008)

- ② 含水鉱物の中で最も高い圧力安定領域をもつと思われる $\cdot\text{-Al}10\text{OH}$ 相、ペロブスカイトに類似する構造を有する $\cdot\text{-Al}(\text{OH})_3$ などの高压水酸化物及び関連

化合物の水素結合及び水素分布の秩序性の解明 (Xue and Kanzaki, 2007a)。

- ③ 沈み込み帯及び下部マントルまで安定と思われる superhydrous B の水素の分布と空間群の解明 (Xue et al., 2008)。

④ 沈み込み帯に存在すると思われる topaz-OH I の温度・圧力の上昇に伴う non-stoichiometry と構造欠陥の形成 (図 3) 及び水素結合の解明 (Xue et al., 2010)。

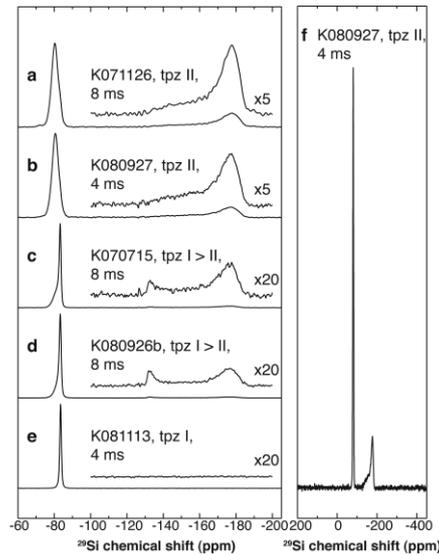


図 3 : topaz-OH I 及び II の ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR スペクトル。-80 ppm 付近のピークは 4 配位 Si、-130 ~ -200 ppm 範囲のピークは 6 配位 Si によるもの。Topaz-OH I は比較的低温低圧 (7 GPa, 640°C, e) では Si は全て四面体サイトを占有し、I-II の相転移付近のより高温高压 (13-14 GPa, 1400-1500°C) 条件下 (c-d) ではわずかな八面体サイトを占有する Si も観測され、欠陥の形成を示唆する。Topaz-OH II (a, b, f) では約 1/3 の Si は八面体サイトを占有する。(Xue et al., 2010)

- ⑤ 沈み込み帯に存在すると思われるきわめて unique な構造を有する高压 CAS ($\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$) 相の Si, Al の配位数と配置の秩序性の解明 (Xue et al., 2009) 及び微量の水の局所構造 (Xue et al., unpublished)。

- ⑥ マントルの主要鉱物である Mg_2SiO_4 高压相中の少量の水の分布とカチオン秩序性の解明 (Xue et al., in prep)。

比較的感度の高い含水鉱物 (phase D, topaz-OH など) においては、様々な 2 次元相関測定法の適応は豊富かつ確実な構造情報の抽出につながった。一方、少量の水しか含まれていない本来無水鉱物 (Mg_2SiO_4 相など) について、低い水素含有量及び長い緩和時間による低感度のため、測定は主に一次

元(^1H MAS, ^1H - ^{29}Si CP-MAS NMR)に限られ、データの解釈に曖昧さが残る場合がある。今後より高磁場 NMR 装置の導入などによる感度の向上は、微小な高压鉱物の詳細な構造の解明に極めて重要である。

(4) 新しい高压相の発見と構造解析
複数の高压含水・無水鉱物を発見し、高度な NMR 測定法と粉末 X 線回折法を総合した NMR crystallography 法により、結晶構造を決定した。

① topaz-OH の新しい高压相 II の発見、その結晶構造の解析及び詳細な Si, Al や H 配置の秩序性の解明 (図 3, 4) (Xue et al., 2010, Kanzaki, 2010)。

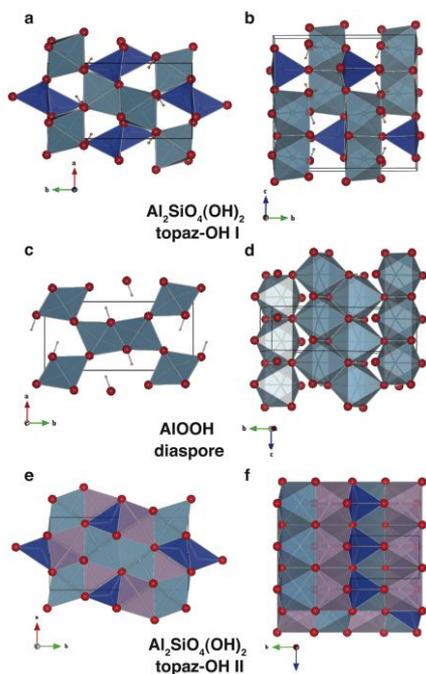


図 4: Topaz-OH I (a, b), diaspore (b, c) と topaz-OH II (e, f) の結晶構造の比較。(Xue et al., 2010)

② AlPO_4 の 3 つの新しい高压相の発見とそれらの結晶構造の決定 (図 5) (Kanzaki et al., 2011; Kanzaki and Xue, in prep.)。

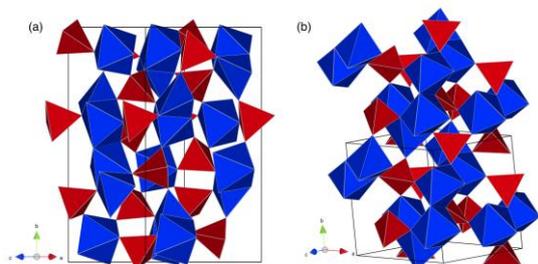


図 5: AlPO_4 の新しい高压相の結晶構造。(a) $P2_1/c$ 相 (7 GPa, 1500°C); (b) $P-1$ 相 (6 GPa, 1250°C) (Kanzaki et al., 2011)

このような斬新な NMR crystallography 法は今後新しい相の結晶構造の簡便かつ強力な構造解析手段として益々威力を発揮するであろう。

また、今回の複数の高压相の発見から、高压鉱物及び関連無機化合物の系統的調査により、更なる新しい高压相の発見が十分あり得ることを示した。先端 NMR 分光法を生かした新しい高压結晶化学研究はこれからも推進していく意義が大きい。

(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
 ^1H MAS NMR と ^{29}Si - ^1H , ^{27}Al - ^1H 二重共鳴測定により、含水ケイ酸塩急冷メルト (ガラス) の局所構造 (含水種の分布) を定量的に解明した (Xue and Kanzaki, 2007b, 2008; Xue, 2009)。更に、準熱力学モデリングにより、広い組成範囲における化学種の分布の予想を可能にした (Xue and Kanzaki, 2009; Malfait and Xue, 2010a, b)。この問題は長年論争が続いてきて、研究代表者等の高度な NMR 測定を生かしたアプローチにより初めて決着でき、マグマ研究の上で大きな意義があった。同様な手法は複雑な構造を有する高压鉱物にも威力を発揮できる。

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 26 件)

- ① Kanzaki, M., Xue, X., Reibstein, S., Berryman, E., and Namgung, S. (2011) Structures of two new high-pressure forms of AlPO_4 by X-ray powder diffraction and NMR spectroscopy. *Acta Crystallographica B*, 67, 30-40. 査読有
- ② Malfait, W. J. and Xue, X. (2010a) The nature of hydroxyl groups in aluminosilicate glasses: quantifying Si-OH and Al-OH abundances along the SiO_2 - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ join by ^1H , ^{27}Al - ^1H and ^{29}Si - ^1H NMR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 719-737. 査読有
- ③ Malfait, W. J. and Xue, X. (2010b) The partial ^1H NMR spectra of Al-OH and molecular H_2O in hydrous aluminosilicate glasses: Component-Resolved analysis of ^{27}Al - ^1H cross polarization and ^1H spin-echo MAS NMR spectra. *Solid*

- State Nuclear Magnetic Resonance, 37, 60-68. 査読有
- ④ Xue, X. (2010) Determination of J coupling constants between spin-1/2 and quadrupolar nuclei in inorganic solids from spin echo and refocused INEPT experiments: A case study on AlPO_4 berlinite. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 38, 62-73. 査読有
- ⑤ Xue, X., Kanzaki, M., and Fukui, H. (2010) Unique crystal chemistry of two polymorphs of topaz-OH: a multi-nuclear NMR and Raman study. American Mineralogist, 95, 1276-1293. 査読有
- ⑥ Kanzaki, M. (2010) Crystal structure of a new high-pressure polymorph of topaz-OH. American Mineralogist, 95, 1349-1352. 査読有
- ⑦ 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, 2803-2830. 査読有
- ⑧ Xue, X., Zhai, S., and Kanzaki, M. (2009) Si-Al distribution in high-pressure $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ phase: a ^{29}Si and ^{27}Al NMR study. American Mineralogist, 94, 1739-1742. 査読有
- ⑨ Xue, X. (2009) Water speciation in hydrous silicate and aluminosilicate glasses: Direct evidence from ^{29}Si - ^1H and ^{27}Al - ^1H double-resonance NMR. American Mineralogist, 94(2-3), 395-398. 査読有
- ⑩ 薛献宇、神崎正美 (2008) 多核種・多次元固体NMR 分光法の魅力ー含水高压鉱物・含水アルミノケイ酸塩ガラスを例にー. 地球化学, 42, 133-155. 査読有
- ⑪ 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
- ⑫ Xue, X. and Kanzaki, M. (2008) Structure of hydrous aluminosilicate glasses along the diopside - anorthite join: a comprehensive one- and two- dimensional ^1H and ^{27}Al NMR study Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(9), 2331-2348. 査読有
- ⑬ Xue, X. and Kanzaki, M. (2007a) High-pressure δ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ and δ - 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
- ⑭ Xue, X. and Kanzaki, M. (2007b) Al coordination and water speciation in hydrous aluminosilicate glasses: direct evidence from high-resolution heteronuclear ^1H - ^{27}Al correlation NMR. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 31, 10-27. 査読有
- [学会発表] (計 24 件)
- ① 薛献宇・神崎正美 (2010) Topaz-OHの相転移と結晶化学的特徴日本鉱物科学会 2010年度年会, 島根大学 (松江) 2010年 9月23日
- ② X. Xue, M. Kanzaki and W. Malfait (2010) Water speciation in hydrous (alumino)silicate melts/glasses and quasi-chemical modeling, Goldschmidt Conf. 2010, Knoxville Convention Center, Knoxville, Tennessee (米国) 2010年6月15日
- ③ 神崎正美・薛献宇 (2010) AlPO_4 の相関係と高压相の結晶構造, 日本地球惑星科学連合2010年大会, 幕張メッセ国際会議場 (千葉) 2010年5月23日
- ④ 薛献宇・神崎正美 (2010) 新しい AlPO_4 高压相における高分解能NMRと粉末X線回折による構造決定及び ^{31}P - ^{27}Al と ^{31}P - ^{31}P 間のJ結合を用いたNMRピークの帰属 第47回固体NMR・材料フォーラム, (株)神戸製鋼所神戸総合技術研究所 (神戸) 2010年 5月 10日
- ⑤ 薛献宇 (2009) 含水ケイ酸塩メルト・ガラスにおける含水種の分布と準化学モデリング, 日本鉱物科学会2009年度年会、北海道大学 (札幌) 2009年9月10日
- ⑥ 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、北海道大学（札幌）2009年9月10日
- ⑦ 薛献宇 (2008) (逆検知) $^{27}\text{Al} \rightarrow ^1\text{H}$ 及び $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si} \rightarrow ^1\text{H}$ CPMAS NMR法による含水ケイ酸塩・アルミノ珪酸塩ガラス中の含水種の解明、第44回/9回固体NMR・材料フォーラム、三井化学（千葉県袖ヶ浦市）2008年10月31日
- ⑧ X. Xue and M. Kanzaki (2008) Structures of high-pressure hydrous minerals: Insights from one- and two dimensional NMR spectroscopy, 4th Asian Conference on High Pressure Research, ソウル国立大学、ソウル（韓国）2008年10月15日（招待講演）
- ⑨ 神崎正美・薛献宇 (2008) phase Dの水素結合について：ラマン分光法による研究、日本地球惑星科学連合2008年大会、幕張メッセ国際会議場（千葉）2008年5月25日
- ⑩ X. Xue (2008) Structures of high-pressure hydrous minerals and aluminosilicate melts (glasses): Insights from one- and two dimensional NMR spectroscopy, 第3回COE21三朝国際シンポジウム、三朝町総合文化ホール（鳥取県三朝町）2008年3月21日
- ⑪ 薛献宇・神崎正美 (2007) 高压含水鉱物中の水素とSi-Mg-Al分布の秩序性：高度なNMR分光法による情報、第48回高压討論会、倉吉未来中心（鳥取県倉吉市）2007年11月20日
- ⑫ 薛献宇・神崎正美 (2007) 1・2次元高分解能 ^1H と ^{27}Al NMRによる各種低圧・高压オキシ水酸化物・水酸化物相の構造解明、第42回/7回固体NMR・材料フォーラム、京都平安会館（京都）2007年11月6日
- ⑬ 薛献宇 (2007) 高压含水マグネシウムケイ酸塩D相及びsuperhydrous B相の構造：1・2次元 ^1H 、 ^{29}Si NMRによる情報、日本鉱物学会2007年度年会、東京大学（東京）2007年9月23日
- ⑭ 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、岡山大学（岡山）2007年9月21日（招待講演）
- ⑮ 薛献宇・神崎正美 (2007) 高压 $\delta\text{-Al}(\text{OH})_3$ と $\delta\text{-AlOOH}$ 相及び同一構造型 $\text{In}(\text{OH})_3$ と InOOH 相中の水素：高分解能 ^1H CRAMPS NMRとRaman分光法からの情報 日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム、名古屋工業大学（名古屋）2007年9月12日
- ⑯ X. Xue and M. Kanzaki (2007) Structure of hydrous silicate and aluminosilicate melts (glasses): Insights from one- and two-dimensional ^1H and ^{27}Al NMR Frontiers in Mineral Sciences, Cambridge大学, Cambridge (英国) 2007年6月27日
- ⑰ X. Xue, M. Kanzaki, H. Fukui, and E. Ito (2007) Proton distributions in high-pressure hydrous phases in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system: New insights from high-resolution ^1H NMR spectroscopy, Frontiers in Mineral Sciences, Cambridge大学, Cambridge (英国) 2007年6月26日
- ⑱ 神崎正美 (2007) 高压高温その場X線回折実験によるtopaz-OHの相関係 日本地球惑星科学連合2007年大会、幕張メッセ国際会議場（千葉）, 2007年5月20日
- ⑲ 薛献宇・神崎正美 (2007) 含水アルミノ珪酸塩メルト（ガラス）の構造：高度な1・2次元 ^1H 及び ^{27}Al による情報 日本地球惑星科学連合2007年大会、幕張メッセ国際会議場（千葉）2007年5月20日
- ⑳ 神崎正美 (2007) 金属と水の水熱反応を使った酸素同位体濃縮酸化物の合成 日本地球惑星科学連合2007年大会、幕張メッセ国際会議場（千葉）2007年5月20日

[その他]

ホームページ等

http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~xianyu/xianyu_j.shtml

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

神崎 正美 (KANZAKI MASAMI)

岡山大学・地球物質科学研究センター・教授

研究者番号：90234153

伊藤 英司 (ITO EIJI)

岡山大学・地球物質科学研究センター・名誉教授

研究者番号：00033259