

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23244105

研究課題名(和文)CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O成分を含むケイ酸塩メルトの構造解明研究課題名(英文)Unraveling the structure of CO<sub>2</sub>- and H<sub>2</sub>O-bearing silicate melts

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 24,900,000円、(間接経費) 7,470,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では水及び二酸化炭素を含むケイ酸塩メルトの構造を解明するために、様々なケイ酸塩組成の急冷ガラスをピストンシリンダー高圧装置及び内熱式ガス圧装置を用いて合成し、多彩なNMR測定並びにラマン測定を行なった。さらに、データの解釈を支援するために、量子力学計算も行なった。その結果、二酸化炭素は重合度の低いメルトでは主にケイ酸塩ネットワークと連結しないfree炭酸塩として存在し、重合度の高いメルトでは主にケイ酸塩ネットワークと連結する炭酸塩及びCO<sub>2</sub>分子として存在することが分かった。また、水のケイ酸塩メルトにおける溶解機構の組成依存性に関する新たな知見も得た。

研究成果の概要(英文)：In order to unravel the structure of H<sub>2</sub>O- and CO<sub>2</sub>- bearing silicate melts, we have synthesized silicate glasses of a range of compositions using piston cylinder apparatus and internally heated gas pressure vessel, and have characterized them by various NMR techniques as well as Raman spectroscopy. Quantum chemical calculations were also performed to assist data interpretation. This study has provided new insights into the compositional dependency of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> dissolution mechanisms in silicate melts. It was confirmed that CO<sub>2</sub> is dissolved in depolymerized silicate melts dominantly as free carbonates, i.e. carbonate species not linked to the silicate network, and dominantly as network carbonates and molecular CO<sub>2</sub> in fully polymerized silicate melts.

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：マグマ ガラス 構造 二酸化炭素 水 核磁気共鳴法 分光法

### 1. 研究開始当初の背景

H<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>は天然マグマの最も重要な揮発性成分であり、しかも少量でもマグマの物性や相関係に大きく影響を与えるため、マグマ研究の上で鍵となる存在である。H<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>成分のマグマにおける存在状態及び物性等への影響は組成等に強く依存する。そのため、天然マグマの振る舞いを理解・モデリングするには、広い組成範囲におけるそれらの成分を含むメルトの構造・物性の知見が必要不可欠である。

水を含むケイ酸塩メルト/ガラスの構造については、我々は近年精力的に取り組んできた。特に原子間距離・つながりに関する直接的な情報を与える先端多核種・多重共鳴 NMR 測定により、長年論争が繰り広げられてきた水の溶解機構の組成依存性を解明してきた。水は重合度の高い組成においては、主にネットワークを切断し、SiOH/AlOH 種を形成し、重合度が低く、かつネットワーク修飾イオン (M) の field strength が高い組成 (e.g. CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 系) では free OH (MOH) も形成され、しかも後者は M の field strength が高いほど割合が高いことが分かった。ただし、アルカリケイ酸塩組成のような M の field strength がより低い場合に、これまで単純な NMR 測定などに限られたため、free OH の有無について、まだ決着がついていない。先端 NMR 測定による解明が必要である。

二酸化炭素を含むメルト/ガラスの構造については、これまで主に赤外吸収などの振動分光法により調べられてきた。CO<sub>2</sub>分子と炭酸塩イオン (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) の区別には役立つが、最もメルトのネットワーク構造の変化をもたらす、異なった炭酸塩イオンの局所構造 (e.g., Si, Al と繋がってネットワーク構造に取り込まれているのか、それともネットワーク修飾イオンと結合して、ネットワーク構造に関わらないのかなど) の判別が難しい。<sup>13</sup>C MAS NMR 測定もごく限られた組成において行なわれたが、構造解釈に不確定な部分が残っている。CO<sub>2</sub>を含むメルト/ガラスの構造を本格的に解明するには、上記の含水メルト/ガラスの構造研究と同様、多様な NMR 測定の活用及び第一原理計算による知見が有効と考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、H<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>成分のマグマの構造・物性への影響を本質的に理解するために、最も豊富な局所構造情報をもたらす先端 NMR 分光法を駆使し、量子力学計算及び振動分光法とも組み合わせて、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>O成分を含むケイ酸塩メルト/ガラスの構造の全体像と組成依存性を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

二酸化炭素を含むガラスはピストンシリンダー型高圧装置 (QUICKPRESS) を用いて 1-1.5 GPa, 1200 - 1500 °C 下でメルトを急冷させて

合成した。水を含むガラスは同様に、内熱式ガス圧装置 (0.2 GPa, 1500 °C) またはピストンシリンダー型高圧装置 (1 GPa, 1200 - 1300 °C) を用いて合成した。

水及び二酸化炭素の化学種を区別するために、多様な NMR 測定法及び顕微ラマン分光法を用いた。含水アルカリケイ酸塩ガラスの場合は、<sup>1</sup>H MAS NMR、<sup>23</sup>Na (または <sup>7</sup>Li)-<sup>1</sup>H 二重共鳴 NMR 測定 (CPMAS や TRAPDOR 測定等) 及び <sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H の二重共鳴測定 (<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si CPMAS NMR) の組み合わせが特に有効であることが分かった。CO<sub>2</sub>を含むガラスの場合は、CO<sub>2</sub>分子と炭酸塩イオンの区別にはラマン分光法及び <sup>13</sup>C MAS NMR はいずれも有効である。異なった炭酸塩化学種の区別には <sup>13</sup>C MAS 及び static NMR と量子力学計算による NMR パラメータの予測の組み合わせが有効であることが分かった。また、<sup>27</sup>Al 3Q MAS NMR 測定によって、Al の配位数などの局所構造情報が得られる。

### 4. 研究成果

#### (1) ケイ酸塩メルトにおける水の化学種の組成依存性の解明

アルカリケイ酸塩メルト/ガラスにおける free OH の有無については、これまで論争となっていた。そのため、本研究では重合度 (SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O 比) の異なったナトリウム及びリチウムケイ酸塩組成の含水ガラスを合成し、それぞれ <sup>1</sup>H MAS NMR、<sup>23</sup>Na (<sup>7</sup>Li)-<sup>1</sup>H CPMAS NMR、<sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si CPMAS NMR、<sup>23</sup>Na 3QMAS NMR などの測定を行なった。その結果、free OH (NaOH/LiOH) 種は重合度の低い組成のガラスに限ってわずかに存在し、その他の組成では無視できることが分かった (図 1)。これは我々のこれまでの CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 系ガラスから得た結論と一致する。

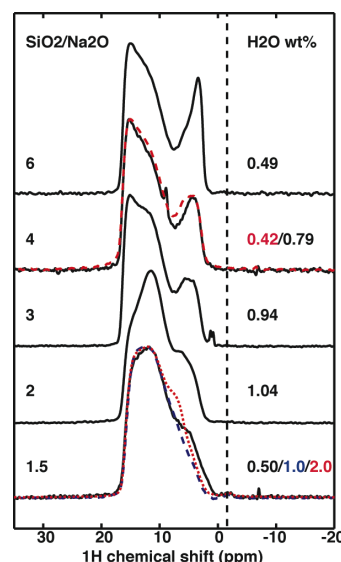


図 1 異なった SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 比組成の含水ナトリウムケイ酸塩ガラスの <sup>1</sup>H MAS NMR スペクトル。縦の点線は free OH (NaOH) 種のピーク位置を示す。Free OH が極めて少ないことが分かる。

(2) ケイ酸塩メルトにおける二酸化炭素の化学種の組成依存性の解明

これは本研究課題の最も重要な部分である。これまでの研究で CO<sub>2</sub> は重合度の高いメルトにおいては CO<sub>2</sub> 分子と炭酸塩イオンとして存在し、重合度の低いメルトでは主に炭酸塩イオンとして存在することが分かった。しかし、炭酸塩イオンはどのようにメルト中に取り込まれるのかについては合意が得られていない。本研究では量子力学計算及び様々な組成の CO<sub>2</sub> を含むケイ酸塩・アルミノ珪酸塩ガラスを合成し、多様な NMR 測定法及び顕微ラマン分光法を用いて調べてきた。その結果、<sup>13</sup>C MAS NMR (図2) 及び <sup>13</sup>C static NMR (図3) が炭酸塩の化学種を区別するには有効であることが分かった。重合度の低いメルト(ガラス)においては、炭酸塩イオンは主にネットワークと繋がっていない free carbonate として存在し、重合度の高い組成では、主にネットワークと繋がっている network carbonate として存在することが分かった。これらの構造情報は CO<sub>2</sub> のケイ酸塩メルトの物性、熱力学性質への影響を理解する上で有用であろう。

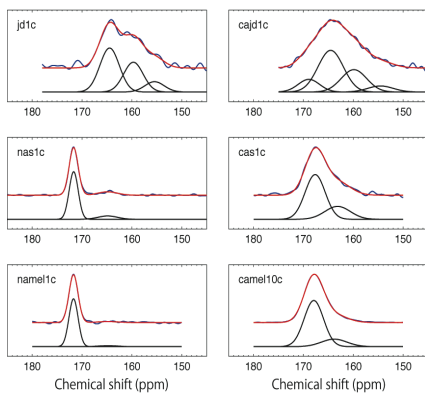


図2 CO<sub>2</sub> を含むナトリウム(左)及びカルシウム(右)アルミノ珪酸塩ガラスの <sup>13</sup>C MAS NMR スペクトル及びシミュレーション結果。上の段は完全重合 (jadeite, Ca-jadeite) 組成のガラス、下はより重合度の低い組成のガラスのスペクトル。

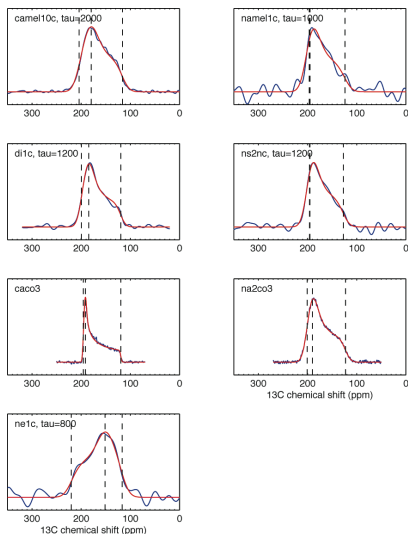


図3 CO<sub>2</sub> を含むケイ酸塩・アルミノ珪酸塩ガラス及び炭酸塩結晶相の <sup>13</sup>C static NMR スペクトル及びシミュレーション結果。上の2段は重合度の低い組成のガラス、3段目は炭酸塩結晶相、下の段は完全重合 (nepheline) 組成のガラスのスペクトル。重合度の低い組成のガラスの <sup>13</sup>C static NMR スペクトルは炭酸塩鉱物と同じ特徴をもち、一方で完全重合組成ガラスのスペクトルは量子力学計算から予測した network carbonate の特徴 (図4参照) と一致する。

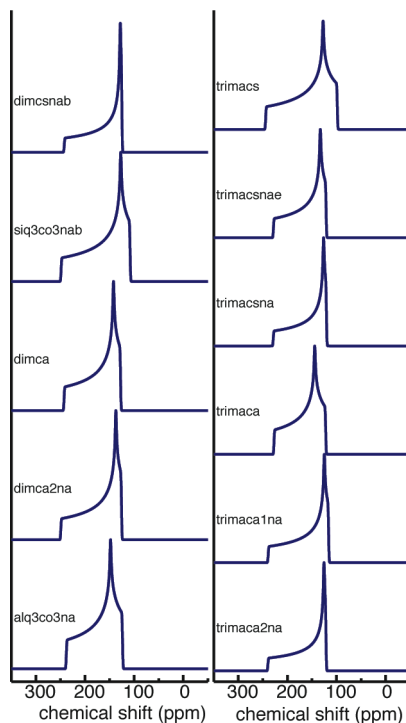


図4 様々なクラスターにおける非経験的分子軌道法計算 (Gaussian09) から予測した一つ(左)あるいは二つ(右)の SiO<sub>4</sub>/AlO<sub>4</sub> 四面体と繋がっている炭酸塩の <sup>13</sup>C static NMR スペクトル。

(3) その他

先端 NMR 測定法をケイ酸塩及び関連無機化合物結晶相 (K-cymrite, AlPO<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, カルシウムアルミノ珪酸塩ペロブスカイト等の高圧相) に応用し、他の手法から得難い知見を得た。これらは NMR 測定法の開発という面において、CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 成分を含むケイ酸塩ガラスの研究にも役立った。

5. 主な発表論文等

(上記の研究成果の(1),(2)に関連する発表のみ示す。)

[雑誌論文](計 2 件)

Jonathan F. Stebbins and Xianyu Xue (2014) NMR Spectroscopy of Inorganic Earth Materials, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 78, 605-653, doi:10.2138/rmg.2014.78.15

Wim Malfait and Xianyu Xue, (2014)  
Hydroxyl speciation in felsic magmas,  
Geochimica et Cosmochimica, accepted.

〔学会発表〕(計 10 件)

Xianyu Xue, Masami Kanzaki, Paul  
Floury and Tsubasa Tobase (2014) CO<sub>2</sub>  
speciation in Ca- and Na-  
aluminosilicate glasses as a function  
of melt polymerization: A  
multi-nuclear NMR study. Goldschmidt  
2014, Sacramento, CA, USA, 2014 年 6  
月 10 日

Masami Kanzaki and Xianyu Xue (2014)  
Spectroscopic study of CO<sub>2</sub>-bearing  
magmas, Geofluid 3: Nature and  
Dynamics of Fluids in Subduction  
Zones, Tokyo Inst. Technology, 2014  
年 3 月 2 日

Xianyu Xue and Masami Kanzaki (2013)  
Dissolution mechanism of carbonate in  
silicate melts: Information from ab  
initio calculations and <sup>13</sup>C NMR  
measurements, 第 5 2 回 NMR 討論会  
金沢市石川県立音楽堂 2 0 1 3 年 1 1  
月 1 3 日

薛献宇・神崎正美(2012)ケイ酸塩メル  
ト(ガラス)における炭酸塩の化学種:  
ab initio 計算と <sup>13</sup>C NMR からの新しい  
知見, 日本鉱物科学会 2013 年度年会、  
筑波大学, 2013 年 9 月 13 日

Xianyu Xue, Masami Kanzaki (2013)  
Carbonate speciation in  
depolymerized silicate melts  
(glasses): New evidence from ab  
initio calculations and <sup>13</sup>C MAS and  
static NMR measurements. Goldschmidt  
2013, Florence, Italy, 2013 年 8 月 30  
日

Xianyu Xue and Masami Kanzaki (2013)  
NMR crystallography of high-pressure  
silicate minerals and related  
inorganic materials. EUROMAR 2013,  
Hersonissos, Crete, Greece, 2013 年 7  
月 5 日

神崎正美・薛献宇, ケイ酸塩メルトへの  
二酸化炭素の溶解機構, 日本地球惑星科  
学連合 2013 年大会, 幕張(千葉) 2013  
年 5 月 22 日

神崎正美, 含水ケイ酸塩ガラスの構造に  
ついて, 若手懇談会, ニューガラスフォ  
ーラム, 東京, 2013 年 2 月 19 日

Xianyu Xue, Masami Kanzaki and James  
Eguchi (2012) Water speciation in  
sodium silicate glasses (quenched  
melts): A comprehensive NMR study,  
AGU fall meeting 2012, San Francisco,  
CA, USA, 2012 年 12 月 7 日

薛献宇・神崎正美(2012)アルカリケイ  
酸塩メルト(ガラス)における水の溶解

機構, 日本鉱物科学会 2012 年度年会、  
京都大学、2012 年 9 月 19 日

〔その他〕

ホームページ等

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