

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H01174

研究課題名(和文) マントル鉱物におけるOH欠陥：先端NMR分光法と第一原理計算による徹底解明

研究課題名(英文) OH defects in mantle minerals: A study using advanced NMR spectroscopy and first-principles calculation

研究代表者

薛 献宇 (Xue, Xianyu)

岡山大学・惑星物質研究所・教授

研究者番号：70362986

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,000,000円

研究成果の概要(和文)：水は主要な「無水」マントル鉱物におけるOH欠陥として存在し、マントルの構造やダイナミクスを大きく影響するため、その存在状態を明らかにする必要がある。本研究では、複数の主要マントル鉱物(enstatite, grossular, pyrope, ringwoodite等)について、高温高压下で合成した試料または天然鉱物を用いて、NMR測定や第一原理計算等により、他の手法から得難い水素欠陥の存在様式等に関する知見を得た。また、水素の振る舞いのカチオン依存性を理解するため、亜鉛珪酸塩系についても比較的研究を行った。発見した含水亜鉛珪酸塩高压相Zn-phase Aについては、結晶構造を決定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、赤外分光法などを用いた先行研究を補って、水の主要な「無水」マントル鉱物におけるOH欠陥の存在様式並びにその鉱物構造や圧力依存性を明らかにした。また、一部の鉱物については、一部の水素は強い水素結合を示し、よく用いられる赤外分光法では検出されていなかった可能性を示唆し、NMR分光法による解明の有用性を証明した。また、本研究による構造知見は、マントルの物性(電気伝導度、元素の拡散率など)並びにダイナミクスを理解するための基盤を提供した。また、亜鉛珪酸塩系に関する比較的研究は、水素の振る舞いのカチオン依存性に関する結晶化学的知見を提供した。

研究成果の概要(英文)：Water may be present in nominally anhydrous mantle minerals in the form of OH defects, affecting the structure and dynamics of the Earth's mantle. Thus, it is important to clarify how water is incorporated in such minerals. In this study, we have used a combined approach of NMR spectroscopy, first-principles calculation, etc. on a number of mantle minerals (enstatite, grossular, pyrope, ringwoodite, etc.), either synthesized at high pressure and high temperature or natural samples, and have revealed new insights into the incorporation mechanisms of OH defects in these minerals.

In addition, we have also carried out a comparative study on Zn silicate system in an attempt to understand how the behaviors of hydrogen in high-pressure minerals vary with cation type. We have found a new high-pressure hydrous Zn silicate phase (Zn-phase A) and have determined its crystal structure.

研究分野：鉱物学

キーワード：鉱物構造 分光法 水 高压 欠陥

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

これまでの地震学研究、高圧実験、深部起源ダイヤモンド中の包有物などの解析から、相当の量の水が地球深部に存在し、マンツルの物質循環やダイナミクスに寄与することが分かってきた。水は沈み込みスラブでは、様々な「含水」鉱物によってマンツルに供給され、一方で、マンツルの大部分では、主要な「無水」鉱物 (nominally anhydrous minerals)、つまり、理想的な構造では水素が含まれていない鉱物の中の水素欠陥として存在する可能性が高い。水は少量でも相関係や様々な物性 (密度、粘性、弾性、元素拡散率、電気伝導度等) に大きく影響を及ぼし、しかもその効果は一様ではなく、鉱物での存在状態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、水はどのようにマンツル鉱物の構造に取り込まれているのかを解明する必要がある。

「無水」マンツル鉱物における水の存在状態や定量化に関する研究の多くは、赤外分光法 (IR) や、X線または中性子回折法によるものであった。しかし、赤外分光法は微小な試料や微量の水でも検出できるメリットがある一方、バンドの帰属や定量法の組成依存性などについて十分解明されていない問題点がある。X線が水素に敏感でなく、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。そのため、多くの研究がなされたにもかかわらず、水の存在状態などに関する合意が未だ得られていない。この局面を打破するには、先端 NMR 分光法の活用が有効である。NMR は選択した元素 (核) だけを見る方法であり、水素の配置と水素結合強度、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。さらに、第一原理計算による NMR パラメータの予測がかなり正確になってきたため、先端 NMR 測定と第一原理計算の組み合わせは、複雑な構造問題の解明に非常に役立つ。このことは我々が行った Mg_2SiO_4 forsterite (上部マンツルの主要鉱物であるオリピンの主成分) における先行研究 (Xue et al. 2017, Hydrogen incorporation mechanisms in forsterite: New insights from ^1H and ^{29}Si NMR spectroscopy and first-principles calculation, Am. Mineral. 102, 519-53) で実証された。本課題では、同様なアプローチを用いて、主要「無水」マンツル鉱物における水の存在状態の解明を目指す。

2. 研究の目的

本研究の主な目的は、先端 NMR 分光法を、第一原理計算やラマン測定等と組み合わせて、マンツルの主要「無水」構成鉱物における水の存在状態、含水量、及びその他の局所構造を含む全体像を明らかにする。これらの鉱物の電気伝導度などの物性を理解するための基礎データを提供する。

3. 研究の方法

本研究では、 ^1H static & MAS NMR に加えて、 ^{29}Si , ^{27}Al MAS NMR, ^1H - ^{29}Si , ^1H - ^{27}Al CPMAS NMR などの NMR 測定も行い、それらを結晶構造における水素欠陥の存在様式モデル及び NMR パラメータの第一原理計算による予測との比較により、マンツル鉱物における水素欠陥の存在状態の解明に取り組んだ。また、NMR 測定を補うために、顕微ラマン測定、赤外吸収測定、粉末 X 線回折法測定なども実施した。

試料の合成は、圧力範囲に応じて、川井型マルチアンビル高圧装置 (>5 GPa) または熱水合成装置 (0.1 GPa) を用いて行った。また、一部は天然鉱物 (grossular など) も調べた。

4. 研究成果

本研究では、複数の主要マンツル鉱物 (enstatite, grossular, pyrope, ringwoodite 等) について、高温高圧下で合成した試料または天然鉱物について、水素欠陥の存在様式等を明らかにするため、NMR 測定や第一原理計算などを行った。

また、水素の振る舞いのカチオン依存性を理解するため、申請段階の計画になかった亜鉛珪酸塩系についても比較的研究を行った。その結果、複数の含水亜鉛珪酸塩高圧相の存在、並びに無水亜鉛珪酸塩高圧相における水素欠陥の存在が示唆された。そのうち、新しく発見した含水亜鉛珪酸塩高圧相 Zn-phase A については、結晶構造を決定した。

以下では、3つの研究成果について、重点的に取り上げる。

(1) MgSiO_3 エンスタイトにおける水素欠陥の存在様式

上部マンツルに2番目に多い鉱物である low-Ca pyroxene における水素欠陥の存在様式を解明するため、異なった圧力 (7-14 GPa) 及び 1200 °C 下で 0.05-0.1 wt% H_2O を含む MgSiO_3 エンスタイトを合成し、 ^1H , ^{29}Si NMR 測定、顕微ラマンと赤外吸収測定、及び第一原理計算を行った。

その結果、図1の通り、7 GPa で合成した orthoenstatite 及び clinoenstatite の ^1H MAS NMR スペクトルは 5.8 and 7.8 ppm 付近の二つの線幅の狭いピークで構成され、一方で、14 GPa で合成した clinoenstatite はブロードなスペクトルを示し、複数のピーク (0, 3, 8, 12 ppm 付近) が観察された。その中間の圧力では、ブロードな成分の割合が圧力の増大に伴い、増える傾向にある。

第一原理計算から、7 GPa で合成した試料の二つのピークは MgO_6 八面体欠陥に配置する OH であり、14 GPa で合成した試料のブロードなピークは SiO_4 四面体欠陥に配置する OH であると帰属できる。従って、圧力の増大に伴い、OH 欠陥は主に2つの水素の Mg の置換から4つの水素

の Si の置換に変わることが分かった。

また、 ^1H 化学シフト、OH 伸縮周波数と水素結合強度の相関から、12 ppm 付近の ^1H NMR ピークは水素結合の強い水素であり、振動分光法スペクトルでは低周波数 ($<3000\text{ cm}^{-1}$) が予想される。このような低周波数バンドは、Fermi resonance により観測されにくくなり、実際には本研究で測定した顕微ラマンと赤外吸収スペクトルには、明確な低周波数バンドが見られていない。また、これまで報告された赤外吸収研究でも 3000 cm^{-1} 以下のバンドが報告されていなかった。従って、強い水素結合を持つ OH を含み、全ての OH を定量的検出するには、 ^1H NMR の方が有効であると言える。

また、同じ SiO_4 四面体欠陥に配置する OH でも、enstatite は forsterite や grossular と ^1H 化学シフト、水素結合強度、OH の配置様式などで異なり、その相違は結晶構造自体の違いによるものと推定される。

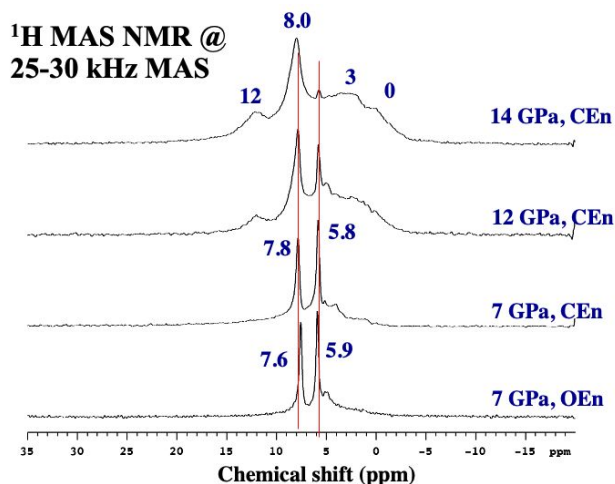


Fig. 1. ^1H MAS NMR spectra of orthoenstatite (OEN) and clinoenstatite (CEN) synthesized at 7 - 14 GPa (as labelled) and $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

(2) katoite-grossular 及び天然 grossular おける水素欠陥の存在様式

4つの水素が一つの Si を置換するハイトロガーネット置換 (hydrogarnet substitution) は katoite ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{H}_4\text{O}_4)_3$)-grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) 系列の比較的水素含有量の高いガーネット鉱物でよく知られている。一方で、微量の水素を含む天然 grossular 鉱物における水素の存在様式については、よく分かっていない。

本研究では、以下の天然及び合成試料の ^1H NMR 測定と第一原理計算により、この問題に取り組んだ。(1) 熱水合成により、 0.3 GPa , $250\text{ }^\circ\text{C}$ で合成した $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{H}_4\text{O}_4)_3$ katoite, (2) 熱水合成により、 0.1 GPa , $380\text{ }^\circ\text{C}$ で合成した $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{2.3}(\text{H}_4\text{O}_4)_{0.7}$ hydrogrossular 固溶体、(3) Jeffrey Mine, Asbestos, Quebec 産の無色、透明の天然 grossular (約 $0.1\text{ wt}\%$ H_2O を含む)。

^1H static 及び MAS NMR 測定の結果 (図 2) $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{H}_4\text{O}_4)_3$ katoite と $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{2.3}(\text{H}_4\text{O}_4)_{0.7}$ hydrogrossular 固溶体試料は、いずれも強い水素間双極子相互作用に由来する特徴を示し、4つの水素が1つの Si を置換する hydrogarnet substitution で説明できる。

また、天然 grossular 試料の ^1H static 及び MAS NMR スペクトルも同様な特徴を示し、水素の存在状態は、先行研究の赤外分光法データの解釈と異なって、hydrogarnet substitution であることを示唆する。

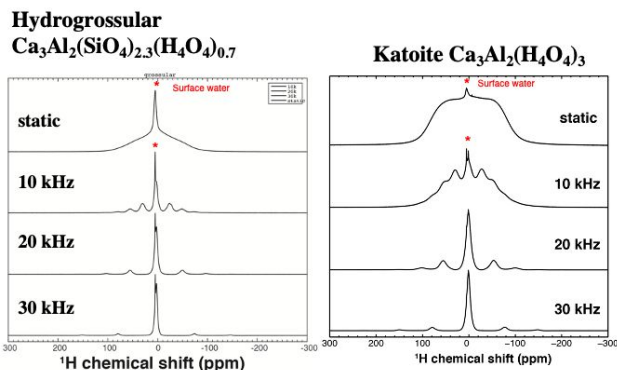


Fig. 2. ^1H static and MAS NMR spectra (MAS rate as marked) of synthetic $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{2.3}(\text{H}_4\text{O}_4)_{0.7}$ hydrogrossular (left) and $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{H}_4\text{O}_4)_3$ katoite (right)

(3) 含水亜鉛ケイ酸塩高圧相 Zn-phase A の構造解析

含水 Mg ケイ酸塩相には、高圧下では phase A, B, D, E, G など多様な高圧相が発見されており、地球マントルの水の貯蔵庫となり得る。一方、ほぼ同じイオン半径を持つ Zn の含水ケイ酸塩相においては、高圧下での研究はほとんどなかった。本研究では、天然の hemimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 等を出発物質として、合成実験及び NMR, Raman 等の分光法を使った測定を実施した。いくつかの新規高圧相と思われる相を得ている。その中で、天然 hemimorphite 粉末を出発物質として、本研究所の川井式マルチアンビル高圧装置を使って、9 GPa, 500 °C で合成した試料については、粉末 X 線回折法測定の結果、Zn-phase A 相 ($\text{Zn}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_6$) と構造既知の clinopyroxene 構造 ZnSiO_3 の 2 相からなることが分かった。phase A は含水 Mg ケイ酸塩高圧相の 1 つであり、Mg 系以外でこの構造を見つかったのは初めてである。

また、 ^1H MAS NMR および ^1H - ^{29}Si MAS NMR スペクトル(図 3)から、Zn-phase A は二つの H 席と 2 つの Si 席を持つことが分かり、phase A の構造と調和する。放射光を用いた粉末 X 線回折法データを RIETAN-FP プログラムを使って、Zn-phase A 構造を精密化した。得られた構造を VESTA で描いたものを図 4 に示す。

また、第一原理計算による圧力に伴う構造変化及び Mg-phase A との M サイトの相違点についても検証した。

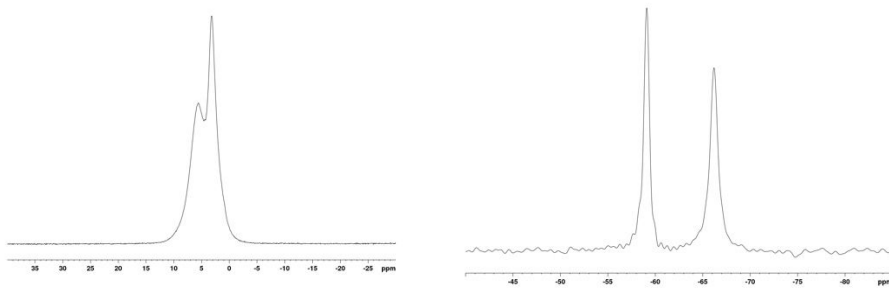


Fig. 3 ^1H MAS NMR (left) and ^1H - ^{29}Si MAS NMR spectra (right) of a sample consisting of Zn-phase A ($\text{Zn}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_6$) and clinopyroxene (ZnSiO_3), synthesized from hemimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) at 9 GPa, 500 °C. The two ^1H NMR peaks and two ^{29}Si NMR peaks are attributable to Zn-phase A.

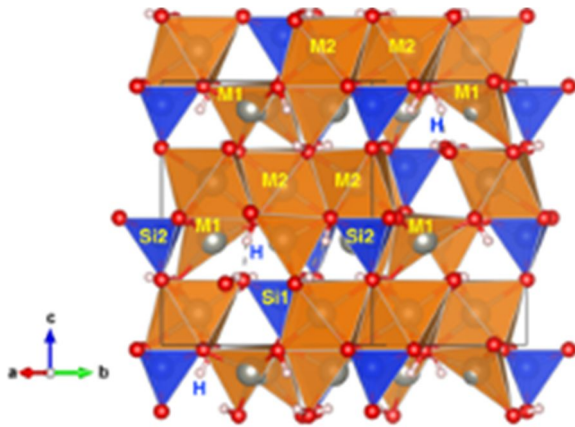


Fig. 4. Crystal structure of Zn-phase A.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 9件）

1. 著者名 Xue, X.	4. 巻 550
2. 論文標題 Comment on “Towards the reconciliation of viscosity change and CO ₂ -induced polymerization in silicate melts” by Yann Morizeta, Michael Paris, David Sifre, Ida Di Carlo, Sandra Ory, and Fabrice Gaillard [Chemical Geology 458 (2017) 38-47]	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Geology	6. 最初と最後の頁 119675
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemgeo.2020.119675	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kanzaki, M.	4. 巻 115
2. 論文標題 CO ₂ distribution in CO ₂ -rich melanophlogite from Fortunillo, Tuscany, Italy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Mineral. Petrol. Sci.	6. 最初と最後の頁 471-478
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.200611	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kanzaki, M.	4. 巻 115
2. 論文標題 Phase transitions of tridymite MC: A low frequency Raman spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Mineral. Petrol. Sci.	6. 最初と最後の頁 296-301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.191122b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kanzaki, M.	4. 巻 128
2. 論文標題 Crystal structure of Ca(Fe _{0.4} Si _{0.6})O _{2.8} oxygen-deficient perovskite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Ceramic Soc. Japan	6. 最初と最後の頁 843-846
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.20138	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kanzaki, M.	4. 巻 114
2. 論文標題 Raman spectra of tridymite modifications: MC, MX-1 and PO-10	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Mineral. Petrol. Sci.	6. 最初と最後の頁 214-218
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.190414	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kanzaki, M.	4. 巻 114
2. 論文標題 High-temperature Raman spectroscopic study of CO ₂ -containing melanophlogite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Mineral. Petrol. Sci.	6. 最初と最後の頁 122-129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.180912	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Xue, X., Kanzaki, M., Flourey, P., Tobase, T. and Eguchi, J.	4. 巻 479
2. 論文標題 Carbonate speciation in depolymerized and polymerized (alumino) silicate glasses: Constraints from ¹³ C MAS and static NMR measurements and ab initio calculation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Geology	6. 最初と最後の頁 151-165
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemgeo.2018.01.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kanzaki, M.	4. 巻 113
2. 論文標題 Crystal structures of Zn ₂ GeO ₄ cubic/tetragonal spinel and Zn ₂ SiO ₄ modified spinel phases	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 41-46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.170617	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kanzaki, M.	4. 巻 113
2. 論文標題 Temperature-induced phase transition of AlPO ₄ -moganite studied by in-situ Raman spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 126-134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.171219	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kanzaki, M.	4. 巻 113
2. 論文標題 Pressure-induced phase transition of Zn ₂ SiO ₄ III and IV studies by in-situ Raman spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 263-267
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.180409	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kanzaki, M., Xue, X.	4. 巻 112
2. 論文標題 Protoenstatite in MgSiO ₃ samples prepared by conventional solid state reaction	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Mineral. Petrol. Sci.	6. 最初と最後の頁 359-364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.170616	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Xianyu Xue, Masami Kanzaki, Jianjun Jiang
2. 発表標題 Synthesis and structural characterization of a new zinc silicate phase A (Zn ₇ Si ₂ O ₈ (OH) ₆ by ¹ H and ²⁹ Si NMR and powder X-ray diffraction
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting 2020 (virtual) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 丸形詩歩、鍵裕之、小松一生、斉藤綾花、薛献宇、 杉山和正
2. 発表標題 Baを取り込んだカルサイト中の炭酸イオンの挙動
3. 学会等名 日本地球化学会オンライン年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神崎 正美
2. 発表標題 ホットプレートと偏光シートを使った硝酸アンモニウムの相転移観察
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting 2020 (virtual) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masami Kanzaki
2. 発表標題 Pressure-induced structural changes in hemimorphite and dehydrated hemimorphite: first-principles calculation
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting 2020 (virtual) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神崎 正美
2. 発表標題 CO2に富むメラノフロジャイト構造中のCO2分布について
3. 学会等名 日本鉱物科学会オンライン年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神崎 正美
2. 発表標題 光ファイバーを使ったピストンシリンダー 高圧装置のその場圧力測定法
3. 学会等名 日本鉱物科学会オンライン年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神崎 正美
2. 発表標題 光ファイバーを使ったピストンシリンダー 高圧装置の圧力測定法
3. 学会等名 第61回高圧討論会オンライン会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masami Kanzaki, Guan Longli, Wang Ran
2. 発表標題 Wulfingite (Zn(OH) ₂)の圧力誘起相転移：ラマン分光法と第一原理計算による研究
3. 学会等名 JpGU2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Xianyu XUE, Masami KANZAKI
2. 発表標題 Hydrogen defects in high-pressure crystalline silicates: Insights from NMR spectroscopy
3. 学会等名 14th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Xianyu XUE, Masami KANZAKI
2. 発表標題 Dissolution mechanisms of H2O and CO2 in silicate melts (glasses): Insight from NMR spectroscopy
3. 学会等名 The 36th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (J-K Ceramics 36) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Xianyu Xue, Masami Kanzaki and Jianjun Jiang
2. 発表標題 Hydrogen incorporation mechanisms in enstatite
3. 学会等名 JpGU Meeting 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Xianyu Xue and Masami Kanzaki
2. 発表標題 Dissolution mechanisms of H2O and CO2 in silicate melts (glasses): information from NMR spectroscopy
3. 学会等名 ICG Annual Meeting 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Xue X., Kanzaki M. & Geiger, C.A.
2. 発表標題 Hydrogen incorporation mechanism in synthetic katoite-grossular and natural grossular: 1H static and MAS NMR and first-principles calculation
3. 学会等名 Goldschmidt 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	神崎 正美 (Kanzaki Masami) (90234153)	岡山大学・惑星物質研究所・教授 (15301)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力者	ジャン ジェンジュン (Jiang Jianjun)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------