

## 様式 C-19

# 科学研究費補助金研究成果報告書

平成 21 年 4 月 13 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19340163

研究課題名（和文）

高温高压下におけるケイ酸塩メルト／フルイド局所構造への多面的アプローチ

研究課題名（英文） Multi-faceted approaches for understanding local structures of silicate melts/fluids under pressure and temperature

研究代表者

神崎 正美（KANZAKI MASAMI）

岡山大学・地球物質科学研究センター・教授

研究成果の概要：

地球及び惑星内部のマグマ等の流体の構造を解明するために本研究を行った。核磁気分光法を駆使することにより含水アルミニウムケイ酸塩メルトへの水の溶解機構を解明した。また高压装置を使ったその場実験により、圧力および温度とともにメルト又はガラスの構造がどのように変化するかについて様々な分光法を用いて研究を行い、配位数変化や構造種の分布、水酸基の構造変化についてのより詳しい情報を得る事ができた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2008年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
年度			
年度			
年度			
総計	12,000,000	3,600,000	15,600,000

研究分野：マグマ・鉱物分光学

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：メルト構造、顕微ラマン分光法、NMR分光法、高压その場測定、ダイヤモンドアンビルセル、ケイ酸塩メルト、X線ラマン分光、局所構造

### 1. 研究開始当初の背景

メルトやガラスの構造は複雑なもので、様々な分光手法（及び回折法）を使って解明する必要があるが、これまでの研究はどれか1つの分光法に絞られることが多かった。本研究では我々がこれまで得意としてきた固体NMR分光法に加えて、ラマン、赤外分光法、さらにX線ラマン散乱法

を使って、より包括的にケイ酸塩メルト及びフルイドの構造を理解することを目指した。またNMR分光法は詳細な情報を与えるが、その場測定は得意ではないということも背景にあり、高温・高压下での測定についてはNMR以外の方法に展開していこうという動機もあった。

そのため高圧その場測定についてはダイヤモンドアンビルセル(DAC)を主に利用することにして、急冷できる試料についてはNMRで研究するという手法で研究を行うことを考えた。

DACでは温度や圧力的には到達領域が狭いが、精度よく実験のできる水熱DACと、より高温高圧で実験可能なレーザー加熱DACの両面からアプローチすることを計画した。我々は特に水を含む系に興味があるため、対象としては含水メルトやガラスに焦点を置いた。

## 2. 研究の目的

研究の目的はメルトやフルイドの構造をより詳しく知ることである。一般にこれらの構造について地球科学の研究者はあまり興味がないようであるが、全ての物質においてまず構造を知らないと物質の本質的な理解は困難である。1例を挙げるなら、なぜある元素がフルイドに分配されるかを知るにはフルイドの構造を知ることが必要不可欠である。しかしメルトやフルイド等の非晶質体の構造は複雑であり、また過酷な条件でのその場測定が必要となることもあり、進んでいるとは言いがたい状況である。本研究ではこの状況を少しでも打開できるように、高温高圧下でのその場測定を目指した。

## 3. 研究の方法

急冷可能な含水ガラスについては内熱式ガス圧装置で合成した。NMR用の含水アルミニウムケイ酸塩ガラスとDAC用の含水 $\text{GeO}_2$ ガラス出発試料はこの方法で合成した。NMRでは $^1\text{H}$  MAS NMR,  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$ 及び $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ - $^1\text{H}$

CP法,  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$ の2次元異核高分解能NMR法等を使って測定を行った。

DACを使った実験は室温では対称セルを使い、高温では水熱DACを使用した。水熱DACではガラス等と水を出発物質として使う。顕微ラマンおよび顕微FT-IR分光器を使ってDAC中の高圧(高温)試料を測定した。ラマン装置は部品を集めて作った手作りのものであり、DAC中で測定できるように感度増強などの多くの改造を行った。

X線ラマン散乱は上記のラマン分光と名前は似ているが、全く異なる分光法であり、得られる情報はXAFSに原理的に近い。この実験はSPring-8のBL12XUの台湾ビームラインで行った。DACを使い高圧室温での測定を行った。

## 4. 研究成果

まずNMRを使った研究では内熱式ガス圧装置を使い、2kbにて含水ガラスを合成した。これまでの我々の研究よりは天然マグマ組成に近いdiopside-anorthite系及び $\text{SiO}_2$ -nepheline系で実験を行った。前者は非架橋酸素量に変化する系であり、後者は変化しない。後者はポストクのWim Malfaitが主に研究を行った。これらの系では $\text{SiOH}$ に加えて $\text{AlOH}$ の存在が確認され、主な水の溶解機構としてネットワークの切断がアルミを含む系でも重要であることが示された。さらに $\text{SiO}_2$ -nepheline系では $\text{AlOH}$ 量は $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 量に対して非線形的に変化したが、これは $\text{Al}$ 排除則を考えるとによりうまく説明できることも分かった。これらはメルト構造から熱力学的性質を予測する道を拓く。さらに $\text{CO}_2$ を含む系の実験も行っている。これらの含

水ガラスのNMR研究は現在のところ我々の独壇場であり、ケイ酸塩メルトのNMRによる研究においては、世界的なレベルに達していると言っても過言ではない。

X線ラマン散乱ではシリカガラスの高圧での構造変化をシリコンと酸素に着目して行った。この研究は主にポストクの福井宏之が行った。X線ラマン散乱は非常に弱くSPring-8のビームを使っても1つの測定が半日から1日かかる。そのため現状では室温高圧の実験しか行っていない。ほぼ同じ頃Linら(Phys. Rev. B., 75, 012201, 2007)により酸素のみのX線ラマンの観察からシリカガラスの構造が高圧下でstishoviteのような構造になることが、結晶のスペクトルとの比較から示唆されていた(実はこのstishoviteのスペクトルは我々の測定結果である)。しかしガラスの構造は複雑であり、そのような単純化は危険であり、またシリコン側も測定しないといけないというのが我々の考えであった。

我々は最初にシリカの結晶相について常温常圧でシリコンと酸素についての測定を行い、その上で高圧ガラスの測定を行った。さらに第一原理計算で各種結晶等の予想されるスペクトルを計算した。その結果シリコンからはLinらの結果とは異なり、配位数変化はあってもゆるやかであり、74GPaでも完全に終了していないとの結果が得られた。この研究は非晶質物質においては多面的に調べる事が重要であることを示している。

本研究で使用する顕微ラマン分光器は市販品ではなく、部品を組み上げたものであり、感度はかならずしも高くなかつ

た。そこで本研究期間中に光学系を徹底的に改良し、2桁の感度向上を達成した。これによりガラスなどでも1秒以内でそのスペクトルが確認でき、また微弱なSiの4次ラマンモードも観察でき、高級市販品と遜色ないものになっている。これにより高温高圧下での水熱DAC中でのラマン測定が可能となった。最近ではさらにマッピング機能を追加し、ほとんどの機能をPCから制御できるようにした。このラマン分光器は他の研究グループの試料の評価にも役立っている。

水熱DACではアルカリケイ酸塩-水の系での実験を主に行った。この部分は共同研究者の山下茂, Bjorn Mysen(カーネギー地球物理学研究所)との国際共同研究として行っている。水熱DACでは圧力は水の状態方程式を利用して決定するのが普通であるが、水がケイ酸塩を溶かし込んでいたりすると信頼性は悪い。そこで圧力の測定法にも注意を払った。まずcBNをラマンを圧力計として試したが、高温で水と反応することが判明した。現在は $^{13}\text{C}$ ダイヤモンドを使うことを試みている。少し圧力の決定精度は悪いが、反応性の面では問題が少ない。

水熱DACにおいては800°Cまでの水を多量に含むアルカリケイ酸塩メルト/フルイドのラマン及び赤外スペクトルを取る事に成功した。高温側では1相の流体、低温側ではメルトとフルイドに相分離したり、石英が消失するが、それらの相を全て測定した。ラマンスペクトルからはケイ酸塩メルト/フルイドの構造ユニット種の分布が決定される。さらに赤外スペクトルからは相の水の量が決まる。こ

これらのデータの解析により、相関係はもちろん、メルトやフルイドの構造の理解が進み、さらに含水ケイ酸塩メルトの熱力学的なモデリングに役立つ。

我々の水熱DACは現在のところ数GPaが発生圧力の限度である。より高い圧力を発生させるには別のDACを使う必要がある。対称DACを使い、室温で含水GeO<sub>2</sub>ガラスのラマン/赤外スペクトルを12GPaまで測定した。これは2008年の国際インターシッピングプログラムの一環として、フランス人学生と一緒に実験を行った。無水のGeO<sub>2</sub>ガラスについては既にいくらかの研究があり、5GPaほどでGeの配位数変化が生じることがラマン及びXAFSによりほぼ分かっているが、含水ガラスについてはこれまで調べられていない。含水GeO<sub>2</sub>ガラスは内熱式ガス圧装置で合成した。圧力媒体にはKBrを使い、圧力は試料とともに詰めたルビーの蛍光線のシフト量から求めた。その結果、無水ガラスと同様のネットワーク構造の変化が同じ圧力領域で見られた。水はこのネットワーク構造変化自体に大きな影響を与えてはいないようである。Ge-OH伸縮振によるラマンピークは、同じ変化領域で非常にブロードになり、OH伸縮振動は水素結合が強くなる方向に変化した。これはネットワーク構造の変化に対応して、OH部分の局所構造も変化していることを意味し、Ge配位数変化によりGe(VI)OH /Ge(V)OH等が生じ、それに伴い、より多様な環境が生じ、またGe-OH結合が相対的に弱くなり、水素結合が強くなったと解釈できる。今後さらに詳しく解析して、OH基の構造変化モデルを確立したい。

当初の計画では高温高压下でのレーザー加熱DAC実験も行う予定であったが、加熱用レーザーの導入は本研究費では困難であった。しかし大学内の予算により最終年度の後半に100WのCO<sub>2</sub>レーザーを導入することが出来た。導入時期が遅くなり、また実験室の改装などを行ったために、まだ加熱実験を定常的に行えるところまで到達していない。現在CO<sub>2</sub>レーザーでの加熱用の光学系は完成してテスト加熱は終わっており、温度測定系を立ち上げているところであり、今後速やかに実験を行う予定である。この実験では高压下でレーザー加熱し急冷して出来たガラスを圧力をそのまま測定する。最終的には高温高压その場でラマン測定ができるシステムを作り、その場での構造を解明するところまで到達したいと考えている。

ロシアの研究者Vadim Brazhkinとの共同研究でSpring-8でAs<sub>2</sub>S<sub>3</sub>メルト、Seメルトの高压下での粘性測定も行った。測定法は代表者が25年近く前に開発したX線ラジオグラフィ法を使っている。これらの系はケイ酸塩とは一見無関係のように思われるかもしれないが、ネットワーク構造を持つ点では共通な部分があり、ケイ酸塩も含めてその高压下での振る舞いはpolyamorphizationという新しい概念を生んだ。どちらも圧力により、急激な粘性の低下が見られた。これは結合性の変化に伴うネットワーク構造の崩壊と理解できる。これらの実験はビームラインBL04B1で行い、既に2つの論文が出ている。

本研究および大学内で措置された研究費により、顕微ラマン分光法装置および

レーザー加熱式ダイヤモンドアンビル高圧装置の整備が進み、高温高圧実験ができるようになった。また実験室も改装して頂いた。予算を配分された学術振興会、岡山大学、および地球物質科学研究センターに感謝する。

## 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 10 件)

(1) V. V. Brazhkin, M. Kanzaki, 他 2 名、Viscosity behavior spanning four orders of magnitude in As-S melts under high pressure, Phys. Rev. Lett., 102, 115901, 2009, 査読有

(2) H. Fukui, M. Kanzaki, 他 2 名, X-ray Raman scattering for structural investigation of silica/silicate minerals, Phys. Chem. Minerals, 36, 171-181, 2009, 査読有

(3) M. Kanzaki, Elastic wave velocities and Raman shift of MORB glasses at high pressures-Comment, Journal of Mineralogical Petrological Sciences, 103, 427-428, 2008, 査読有

(4) X. Xue and M. Kanzaki, Structure of hydrous aluminosilicate glasses along the diopside-anorthite join: a comprehensive one- and two-dimensional  $^1\text{H}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR study, Geochim. Cosmochim. Acta, 72, 2331-2348, 2008, 査読有

(5) X. Xue, M. Kanzaki, and A. Shatskiy, Dense hydrous magnesium silicates, phase D and superhydrous B: New structural constraints from one- and two-dimensional  $^{29}\text{Si}$  and  $^1\text{H}$  NMR, Am. Mineral., 93, 1099-1111, 2008, 査読有

(6) H. Fukui, M. Kanzaki, 他 2 名、Coordination environment of silicon in silica glass up to 74 GPa: An X-ray Raman scattering study at the silicon L edge, Phys. Rev. B, 78, 012203, 2008, 査読有

(7) X. Xue and M. Kanzaki, High-Pressure delta-Al(OH)<sub>3</sub> and delta-AlOOH Phases and Isostructural Hydroxides/Oxyhydroxides: New Structural Insights from High-Resolution  $^1\text{H}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR, Journal of Physical Chemistry B, 111, 13156-13166, 2007, 査読有

(8) V. V. Brazhkin, K. Funakoshi, M. Kanzaki and Y. Katayama, Nonviscous metallic liquid Se, Phys. Rev. Lett., 99, 245901 (2007), 査読有

(9) K. Mibe, M. Kanzaki, その他 4 名, Second critical endpoint in the peridotite-H<sub>2</sub>O system, J. Geophys. Res., 112, B03201, doi:10.1029/2005JB004125, 2007, 査読有

(10) X. Xue and M. Kanzaki, Al coordination and water speciation in hydrous aluminosilicate glasses: Direct evidence from high-resolution heteronuclear  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  correlation NMR, Solid State NMR, 31, 10-27, 2007, 査読有

[学会発表] (計 1 件)

神崎正美・薛献宇、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、2008 年 5 月 25 日、幕張（千葉）

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

本研究の成果および研究のために開発したラマン装置等については以下のホームページで公開している。  
<http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~masami/pukiwiki/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

神崎 正美 (KANZAKI MASAMI)

岡山大学・地球物質科学研究センター

ー・教授

研究者番号：90234153

### (2) 研究分担者

薛 献宇 (SYUE SYANU) 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