

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26287135

研究課題名(和文) パルス中性子回折による高品質含水マントル深部鉱物単結晶の水素配置解析

研究課題名(英文) Quantitative analysis of hydrogen sites and occupancies in deep-mantle hydrous minerals by time of flight single crystal neutron diffraction

研究代表者

奥地 拓生 (Okuchi, Takuo)

岡山大学・惑星物質研究所・准教授

研究者番号：40303599

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,800,000円

研究成果の概要(和文)：地球深部マントルに存在する含水ワズレイトと含水リングウッドイトの結晶構造中のどの場所にどれだけの量の水素が存在するのかを、高強度パルス中性子線を用いた単結晶回折法によって直接かつ精密に解析した。目的の達成のために、物理的・化学的に均質なマントル深部含水鉱物の単結晶を、高温高压条件の下で1 mm程度の大きさまで成長させる技術を新たに確立した。得られた結晶の品質評価の手順も確立して、中性子回折の応用に最適な結晶を選び、従来よりもはるかに高い空間分解能の解析を実現した。

研究成果の概要(英文)：Water in the Earth has been transported from the oceans into its deep interior, where it forms hydrous deep mantle minerals. Wadsleyite and ringwoodite have been considered as the two most important host minerals incorporating this type of water as hydroxyl groups. To constrain the capacity of water in their structures and also to understand the effect of such water on their physical properties, it is essential to quantitatively determine the sites and occupancies of hydrogen in their structures. We thus conducted neutron time-of-flight Laue single crystal diffraction studies of synthetic crystals of them. Single crystals, which have size and quality suitable for the method, were synthesized by a newly-developed slow-cooling method at the relevant high pressure and temperature conditions. The structures of two hydrous minerals have been successfully determined in very high resolution in space.

研究分野：高压実験、鉱物学

キーワード：パルス中性子 単結晶回折 マントル含水鉱物 水素

1. 研究開始当初の背景

地球のマントルの地震波速度や電気伝導度の不均質が高精度で観測できるようになるにつれて、海洋質量(地球の0.02wt.%)にも匹敵する量の水が、この不均質を作り出している可能性が現実的になってきた。深さ410~660kmのマントル遷移層を主に構成する鉱物である、ワズレアイト[β -(Mg,Fe) $_2$ SiO $_4$]とリングウッドイト[γ -(Mg,Fe) $_2$ SiO $_4$]は、それらの結晶構造中に、最大で約3wt.%のH $_2$ Oを取り込むことができる。沈み込むスラブからの水を、これらの鉱物がマントル遷移層において吸収、保持しているならば、マントルに物理・化学的不均質を作り出すほかに、地球史における水の循環にも大きな影響を与えているだろう。また遷移層よりも深い下部マントルの主成分鉱物、ケイ酸塩ペロプスカイト(ブリッジマナイト)[(Mg,Fe)SiO $_3$]の結晶構造中にも、許容量については議論があるものの、無視できない量のH $_2$ Oが吸収され得ることが指摘されつつある。

ワズレアイトとリングウッドイトは、最上部マントルの主要構成鉱物・カンラン石[α -(Mg,Fe) $_2$ SiO $_4$]の高圧多形である。ところがカンラン石の構造中にはH $_2$ Oはあまり吸収されない。つまり、ワズレアイトとリングウッドイトは、カンラン石と化学組成が同じであっても、水に関する性質が対照的である。この対照性は、化学組成が同じである以上、結晶構造の違いに起因するはずである。高圧側の構造においては、Mg $^{2+}$ やFe $^{2+}$ 、Si $^{4+}$ とH $^+$ の交換はるかに容易になるのだが、それはどのようなメカニズムによるのだろうか。また、交換できるH $^+$ の濃度の上限はどのようにして決まるのだろうか。過去に合成された各相の含水量は、系の温度や圧力、共存相のH $_2$ O濃度など、実験条件によって大きく違っているのだが、この違いを系統化した上で、マントルに水が吸収されるべき量を予測してゆくことはできないだろうか。

以上のマントルの水の量の問題に対する回答を得るために、過去の研究においては、X線構造解析の結果などを用いた結晶化学的な検討が主に行われてきた。いわば、水素を直接見ていない状況下での構造の議論が主流であったといえる。しかし、それでは実験データがもっと増加しても、問題の理解はあまり本質的には進まない。問題の回答を得るための最も重要な鍵は、各構造中の水素の配置を、直接かつ精密に解析する、つまり水素を実際に「見る」ことにある。

2. 研究の目的

ワズレアイトとリングウッドイトに吸収された水素が、各鉱物の結晶構造中のどの場所に存在するのかわ、直接かつ精密に解析することが研究の目的である。そのための手法として、高強度パルス中性子施設を活用した単結晶中性子回折法を、世界で初めてマントル深部鉱物に適用した。

この目的の達成のためには、1mm程度の大きさの、物理的・化学的に均質なマントル深部含水鉱物の単結晶を、高温高压条件下で成長させ、回収する必要がある。そのために、適切な試料結晶を成長させる手法を新たに開発した。また得られた結晶の品質評価の手順を確立することで、中性子回折の応用に最適な結晶を選択して、パルス中性子施設における貴重なマシンタイムを効率的に利用した。

3. 研究の方法

我々がこれまでに進めてきた川井型装置のセル設計の改良によって、マントルの遷移層領域に対応する20GPa程度の圧力において、従来よりもはるかに大量の試料を合成し、回収することができるようになった(雑誌論文)。この粉末合成用セルの利用を拡張して、試料が融解するまで加熱した後に、1日程度の長時間をかけて除冷した。その結果、含水ケイ酸塩メルトとの平行共存条件下で、含水マントル深部鉱物の均質な単結晶を、1mmを超えるサイズにまで成長させることが可能になった(雑誌論文)。

得られた結晶の品質の評価は、プリセッションカメラの使用を含むX線回折法を特に重視した上で、研磨試料の電子線アナライザ等による化学分析もあわせて包括的に行った。単結晶の一部を粉砕して得た粉末のX線パターンから、格子定数を精密に決定することで、含水量を定量的に評価した。また単結晶のプリセッション写真から、それらの物理的不均質や結晶性の評価、および定方位化を行った(雑誌論文)。以上の手順を経て選択した最も優れた品質の試料結晶を、米国オークリッジ国立研究所の高強度パルス中性子施設・Spallation Neutron Sourceに設置されている飛行時間ラウエ型の単結晶回折装置・TOPAZにおいて測定し、水素を含む全原子の配置、占有率、温度因子を、Rietveld法によって解析した。

4. 研究成果

上記の手法により、最小d値が0.30にも達する非常に高い空間分解能の回折強度データを取得、含水ワズレアイトの水素の配置を明確に可視化し、濃度を定量的に測定し、さらにその化学結合状態を決定した(雑誌論文)。また我々は同じ手法によって、含水リングウッドイトの水素の解析にも成功した。以上の米国のTOPAZ単結晶回折装置の利用成果とあわせて、日本の高強度パルス中性子施設(J-PARC物質・生命科学実験施設)における粉末中性子回折装置群の利用を進めて、各種のマントル含水鉱物やその他の物質の結晶構造解析についての成果を得た(雑誌論文)。さらに、高压合成した大型マントル鉱物単結晶の応用による、各種の鉱物物性の測定の研究も進展させた(雑誌論文)。

以上の成果の達成を経て研究計画の再構築を行い、本課題の成果を土台とした、より包括的な課題を提案したところ、それが採択された。よって今後4年間の予定で実施する新しい課題(基盤研究(A)「高強度中性子散乱と高分解能電顕によるマントル鉱物の水素配置と水素輸送の統合解析」)に、本課題の成果を引き継いだ。この新しい課題の学術的・技術的枠組みの下で、さらに研究を進展させる。

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13件、全て査読有り)

奥地拓生・プレジャブナランゴ・富岡尚敬, 単結晶中性子回折による地球深部含水鉱物の結晶構造解析, 日本結晶学会誌, 59, 309-315, 2017,

doi:10.5940/jcrsj.59.309

Z. Mao, F. Wang, J. F. Lin, S. Fu, J. Yang, X. Wu, T. Okuchi, N. Tomioka, V. Prakapenka, Y. Xiao, and P. Chow, Equation of state and hyperfine parameters of high-spin bridgmanite in the Earth's lower mantle by synchrotron X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy, *Am. Mineral.*, 102, 357-368, 2017, doi:10.2138/am-2017-5770

N. Noguchi, and T. Okuchi, A Peltier cooling diamond anvil cell for low-temperature Raman spectroscopic measurements, *Rev. Sci. Instrum.*, 87, 125107, 2016, doi:10.1063/1.4972254
N. Purevjav, T. Okuchi, N. Tomioka, X. Wang, and C. Hoffmann, Quantitative analysis of hydrogen sites and occupancy in deep mantle hydrous wadsleyite using single crystal neutron diffraction, *Sci. Rep.*, 6, 34988, 2016. doi:10.1038/srep34988

J. F. Lin, Z. Mao, J. Yang, J. Liu, Y. Xiao, P. Chow, and T. Okuchi, High-spin Fe²⁺ and Fe³⁺ in single-crystal aluminous bridgmanite in the lower mantle, *Geophys. Res. Lett.*, 43, 6952-6959, 2016. doi:10.1002/2016GL069836

奥地拓生・富岡尚敬・プレジャブナランゴ, パルス中性子粉末回折による地球マントル高密度含水相の水素配置解析, *高圧力の科学と技術*, 26, 140-148, 2016. doi:10.4131/jshpreview.26.140

N. Noguchi, and T. Okuchi, Self-diffusion of protons in H₂O ice VII at high pressures: Anomaly around 10 GPa, *J. Chem. Phys.*, 144, 234503, 2016.

doi:10.1063/1.4953688

N. Tomioka, T. Okuchi, N. Purevjav, J. Abe, and S. Harjo, Hydrogen sites in the dense hydrous magnesian silicate phase E: A pulsed-neutron powder diffraction study, *Phys. Chem. Mineral.*, 43, 267-275, 2016.

doi:10.1007/s00269-015-0791-4

T. Okuchi, A. Hoshikawa, and T. Ishigaki, Forge-hardened TiZr null-matrix alloy for neutron scattering under extreme conditions, *Metals*, 5, 2340-2350, 2015.

doi:10.3390/met5042340

A. F. Goncharov, S. S. Lobanov, X. Tan, G. T. Hohensee, D. G. Cahill, J. F. Lin, S. M. Thomas, T. Okuchi, and N. Tomioka, Experimental study of thermal conductivity at high pressures: implications for the deep Earth's interior, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 247, 11-15, 2015.

doi:10.1016/j.pepi.2015.02.004

T. Okuchi, N. Purevjav, N. Tomioka, J. F. Lin, T. Kuribayashi, L. Schoneveld, H. Hwang, N. Sakamoto, N. Kawasaki, and H. Yurimoto, Synthesis of large and homogeneous single crystals of water-bearing minerals by slow cooling at deep-mantle pressures, *Am. Mineral.*, 100, 1483-1492, 2015,

doi:10.2138/am-2015-5237

N. Purevjav, T. Okuchi, N. Tomioka, J. Abe, and S. Harjo, Hydrogen site analysis of hydrous ringwoodite in mantle transition zone by pulsed neutron diffraction, *Geophys. Res. Lett.*, 41, 6718-6724, 2014.

doi:10.1002/2014GL061448

T. Okuchi, N. Tomioka, N. Purevjav, J. Abe, W. Gong, and S. Harjo, Structure refinement of sub-cubic-mm volume sample at high pressures by pulsed neutron powder diffraction: application to brucite in an opposed anvil cell, *High Press. Res.*, 34, 273-280, 2014.

doi:10.1080/08957959.2014.909931

[学会発表](計24件)

奥地拓生・関根利守・尾崎典雅・松岡健之・高橋謙次郎・宮西宏併・瀬戸雄介・丹下慶範・犬伏雄一・矢橋牧名・プレジャブナランゴ・田中和夫・兒玉了祐, パワーレーザーとXFELによるフォルステライト単結晶から高密度構造への高速相転移観

察, 日本物理学会第 72 会年次大会, 2017.3.17-20, 大阪大学(大阪府豊中市)
奥地拓生・プレジャブナランゴ・富岡尚敬・柴田薫, 中性子準弾性散乱による含水鉱物内部の多様な水素輸送現象, 2016 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 2017.3.14-15, つくば国際会議場(茨城県・つくば市)(招待講演)
N. Purevjav, T. Okuchi, N. Tomioka, X. Wang, and C. Hoffmann, Single crystal neutron diffraction of hydrous wadsleyite and the reason of sensitivity difference for hydration between upper and lower mantle transition zones, American Geophysical Union 2016 Fall Meeting, 2016.12.12-16, San Francisco (USA).
T. Okuchi, N. Ozaki, T. Sano, Y. Sakawa, and R. Kodama, Insulator to semiconductor transformation of planetary ice mixtures compressed by laser-driven shock wave and its implication for interior property of icy giant planets, American Geophysical Union Fall Meeting, 2016.12.12-16, San Francisco (USA).
N. Purevjav, T. Okuchi, X. Wang, and C. Hoffmann, Structure analysis of hydrous ringwoodite by single-crystal neutron diffraction, 第 57 回高圧討論会, 2016.10.26-28, 筑波大学(茨城県・つくば市)
奥地拓生・尾崎典雅・瀬戸雄介・丹下慶範・関根利守・プレジャブナランゴ・梅田悠平・松岡健之・高橋謙次郎・宮西宏併・犬伏雄一・矢橋牧名・山内和人・田中和夫・兒玉了祐, フォルステライト単結晶のレーザー衝撃圧縮 X F E L 時間分解観察, 第 57 回高圧討論会, 2016.10.26-29, 筑波大学(茨城県・つくば市)
奥地拓生・プレジャブナランゴ・柴田薫, 中性子準弾性散乱によるブルーサイトの水素局在拡散の観測と脱水分解反応におけるその役割の評価, 日本鉱物科学会 2016 年年会, 2016.9.23-25, 金沢大学(石川県・金沢市)
N. Purevjav, T. Okuchi, and N. Tomioka, Hydrogen site analysis of hydrous ringwoodite in mantle transition zone by pulsed neutron diffraction, Goldschmidt 2016, 2016.6.26-7.1, Yokohama (Japan).
T. Okuchi, N. Ozaki, M. Kita, T. Ogawa, A. Bruno, K. Miyanishi, R. Kodama, N. Purevjav, T. Sano, and Y. Sakawa, Insulator to electronic conductor transition of synthetic planetary ices at interior conditions of icy giants compressed by laser-driven shock wave, Japan Geoscience Union Meeting 2016,

2016.5.22-26, Chiba (Japan).
N. Purevjav, T. Okuchi, N. Tomioka, X. Wang, and C. Hoffmann, Hydrogen in hydrous wadsleyite analyzed by time-of-flight single crystal neutron diffraction, Misasa VI "Frontiers in Earth and Planetary Materials Research: Origin, Evolution and Dynamics", 2016.3.9-11, Misasa (Tottori, Japan).
奥地拓生・プレジャブナランゴ・富岡尚敬, 高密度含水 Mg 珪酸塩の水素格子フラストレーションと層間水素結合, 日本中性子科学会第 15 回年会, 2015.12.10-11, 和光市民文化センター(埼玉県・和光市)
N. Purevjav and T. Okuchi, Hydrogen sites in the deep mantle hydrous ringwoodite determined by neutron single-crystal Laue diffraction, 日本中性子科学会第 15 回年会, 2015.12.10-11, 和光市民文化センター(埼玉県・和光市)
奥地拓生・尾崎典雅・喜田美佳・佐野孝好・ALBERTAZZI Bruno・小川剛史・宮西宏併・プレジャブナランゴ・坂和洋一・兒玉了祐, 合成氷惑星物質のレーザーショック高温高圧物性計測と電離による導体化について, 第 56 回高圧討論会, 2015.11.10-12, 広島市文化財団アステールプラザ(広島県・広島市)
T. Okuchi, N. Purevjav, N. Tomioka, and J. F. Lin, Synthesis and application of water-bearing large single crystals by slow cooling of hydrous melt at deep mantle pressure, Japan Geoscience Union Meeting 2015, 2015.5.24-28, Chiba (Japan).
J. Yang, X. Tong, J. F. Lin, T. Okuchi, and N. Tomioka, Elasticity of single-crystal ferropericlase across the spin transition in the lower mantle 2014, American Geophysical Union 2014 Fall Meeting, 2014.12.15-19, San Francisco (USA).
J. Yang, J. F. Lin, T. Okuchi, and N. Tomioka, Single-crystal elasticity of iron-bearing bridgmanite in the lower mantle, American Geophysical Union 2014 Fall Meeting, 2014.12.15-19, San Francisco (USA).
Y. Y. Chang, Y. Wu, J. F. Lin, C. A. McCammon, T. Okuchi, and N. Tomioka, American Geophysical Union 2014 Fall Meeting, 2014.12.15-19, San Francisco (USA).
奥地拓生・富岡尚敬・プレジャブナランゴ・ステファヌスハルヨ・石垣徹・星川晃範, 高分解能パルス中性子回折による地球マントル高密度含水結晶相 3 種の水素化学結合・無秩序配置の状態解析, 日本中性子科学会第 14 回年会, 2014.12.11-12, 北海道立道民活動センター(北海道・札幌

市)
N. Purevjav, T. Okuchi, N. Tomioka, C. Hoffmann, and X. Wang, Unique substitution mechanism of hydrogen in deep mantle wadsleyite demonstrated by time of flight single-crystal Laue diffraction, 日本中性子科学会第 14 回年会, 2014.12.11-12, 北海道立道民活動センター(北海道・札幌市)
奥地拓生・プレジャブナランゴウ・富岡尚敬, 超高压合成した微量試料のパルス中性子粉末回折による精密構造解析法, 第 55 回高压討論会, 2014.11.22-24, 徳島大学(徳島県・徳島市)

- ⑳ 富岡尚敬・奥地拓生・プレジャブナランゴウ, Phase E の粉末中性子回折(2), 日本鉱物科学会 2014 年年会, 2014.9.17-19, 熊本大学(熊本県・熊本市)
- ㉑ N. Tomioka, T. Okuchi, P. Purevjav, Pulsed neutron diffraction study of dense hydrous magnesium silicate phase E, General Meeting of the International Mineralogical Association, 2014.9.1-5, Gauteng (South Africa).
- ㉒ 奥地拓生・富岡尚敬・プレジャブナランゴウ・ステファヌスハルヨ・阿部淳・WU Gong, 3GPa までの圧力におけるブルーサイトのパルス中性子精密粉末回折と水素配置解析, 地球惑星科学連合, 2014.4.28-5.2, パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市)
- ㉓ N. Purevjav, T. Okuchi, N. Tomioka, J. Abe, S. Harjo, and K. Aizawa, Hydrogen positions in hydrous ringwoodite determined by pulsed neutron powder diffraction, Japan Geoscience Union Meeting 2014, 2014.4.28-5.2, Yokohama (Japan).

〔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〕

ホームページ等

<http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~epml/okuchi/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥地 拓生 (OKUCHI, Takuo)
岡山大学・惑星物質研究所・准教授
研究者番号: 40303599

(2) 研究分担者

富岡 尚敬 (TOMIOKA, Naotaka)

海洋研究開発機構・高知コア研究所・主任技術研究員
研究者番号: 30335418

(3) 連携研究者

山下 茂 (YAMASHITA, Shigeru)
岡山大学・惑星物質研究所・准教授
研究者番号: 30260665

栗林 貴弘 (KURIBAYASHI, Takahiro)
東北大学・理学研究科・准教授
研究者番号: 20302086