

平成30年6月4日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13593

研究課題名(和文) パルス中性子準弾性散乱によるマントル深部含水鉱物の水素拡散ダイナミクス

研究課題名(英文) hydrogen diffusion dynamics of deep-Earth hydrous minerals by quasielastic neutron scattering

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：地球の進化において、その内部へ輸送または分配された水素の役割は重要である。水素は最も軽い元素で拡散が速く、また少量が結晶構造中に固溶することで鉱物の物性を大きく変化させるなど、挙動が他の元素と明確に異なる。水素の原子スケールにおける拡散のダイナミクス、特にサイト間拡散の頻度や距離を調べることができれば、水素のこのような特異な挙動の理由を理解することができるだろう。我々はそこで、地球マントル深部含水鉱物に対する、世界で初めての中性子準弾性散乱の応用を実施した。この手法によって、鉱物中の水素の原子スケールの拡散ダイナミクスを実験的に解析することができるようになった。

研究成果の概要(英文)：In the evolution of the earth, hydrogen plays many important roles. Hydrogen can be transported within minerals in a fast manner. A small amount of hydrogen dissolves into crystal structures of minerals which greatly changes many physical properties of them; these behaviors are distinctly different from the other elements. These phenomena are understood and predicted by finding atomic-scale diffusion dynamics process of hydrogen in the mineral media. Here we have applied quasielastic neutron scattering for first successfully analyzing the atomic-scale dynamics of hydrogen with the crystal structures of hydrous minerals.

研究分野：高圧実験、鉱物学

キーワード：中性子準弾性散乱 水素拡散ダイナミクス 含水鉱物

## 1. 研究開始当初の背景

地球の進化史において、その表層及び内部における水(H<sub>2</sub>O)の存在は、常に特別な意味を持っていた。地球が海洋、プレートテクトニクス、大陸地殻、生命を持つためには、いずれもある程度の水の存在が必須であった。水は鉱物の結晶構造中に固溶した水素(OH基)として、現在の地球内部にも多量に存在する。約1%の水を結晶構造中に含むリングウッダイト[ $\gamma$ -(Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>]が、ダイヤモンドインクルージョンとして深さ500 km以上の地底から回収されたことで、地球内部の水の役割への注目がさらに高まっていた(Pearson *et al.* *Nature*, 2014)。しかしこのような深部マントル鉱物中の水素は、従来から研究されてきたものの、研究の方法がラマンや赤外吸収などの分光学的方法にほぼ限られてきたこともあって、その性質については未だに理解の及ばない点が多く残されている。

ここで鉱物構造中の水素の挙動についての物理的なイメージを整理しておきたい。水素は軽いので最も動きやすい元素である。水素は中程度の結合力を持ち、長さと結合角度が柔軟な、水素結合を形成する唯一の元素である。そのために鉱物中の水素は、隣接原子間程度の距離において、H配置の動的無秩序化、OH配向方向の切替わり、H<sup>+</sup>やH欠陥の拡散、水素結合方向へのH<sup>+</sup>のトンネリングなど、多様な微視的ダイナミクス(運動)を示す。このような水素の多様な運動は水素結合の柔軟性と深い関係があるので、それらの理解を進めるためには、水素の化学結合と運動状態を併せた観察が必要である。しかしそれが従来の手法によっては困難であった。

この課題の包括的な解決のために、我々は、先端的な陽子加速器施設において利用が可能になってきた、高強度パルス中性子線を活用する道を選んだ。その最初に、J-PARC物質・生命科学実験施設において、パルス中性子線を用いた粉末回折計測の高感度化・低バックグラウンド化を進めたことで、上記の地球内部水を含むリングウッダイトの、複雑な水素配置と化学結合状態を、世界で初めて解明することに成功した(Purevjav *et al.* *Geophys. Res. Lett.* 2014)。

## 2. 研究の目的

本課題においては、水素のもう一つの未解決の課題である運動状態の観察のために、J-PARCにおけるパルス中性子線の利用を、回折法を越えた先へと進めることを試みた。中性子準弾性散乱法は、物質中の水素の微視的な拡散運動の跳躍周期と跳躍距離を、いずれも直接観測できる強力な方法である。

この手法は、地球惑星科学では粘土鉱物の層間の水分子の運動を調べる目的などには以前から使われてきた。これを地球内部の含水鉱物に新たに適用することで、上記の水素の運動を観察する。パルス中性子の高強度化により、高压合成が可能な限られた量の含水鉱物試料中へのその応用が、いまや全く不可能ではなくなったと考えた。

## 3. 研究の方法

我々は、川井型マルチアンビル装置の加熱セル構造を大きく改良することによって、マントルの遷移層領域に対応する15~20 GPa程度の圧力において、従来よりもはるかに大量の、ラン当たり50~100mgの試料を合成する手法を編み出した。そして、この手法を通して、地球マントル深部鉱物の解析へのパルス中性子線の応用を可能ならしめてきた(Purevjav *et al.* *Geophys. Res. Lett.* 2014; Okuchi *et al.* *Am. Mineral.* 2015、学会発表)。マントル深部鉱物の水素配置解析に際し、複雑な水素配置の解析を行うに足る、質の高い中性子回折パターンを得るためには、最低50mgの均質な純相の試料を作る必要があった。直径4mmの大きな試料カプセルを使って、この要請に合致する含水リングウッダイトの均質な粉末を合成した。

本課題においては、以上の経験をもとに、TEL(切欠長)10mmの大型(46mm)の超硬合金アンビルを使い、圧力16GPa、温度1000程度で、Mg(OH)<sub>2</sub>、MgO、SiO<sub>2</sub>の反応によってDense Hydrous Magnesium Silicate (DHMS) Phase Eの純相を合成した。5回のランを経て250mgの結晶を中性子準弾性散乱計測のために準備した。DHMS Phase Eの格子定数と合成温度の間には一定の関係がある。ランごとの回収試料の粉末X線パターンの解析から、各ランで得た試料がそれぞれ純相であること、および各ランの温度がほぼ同じであることを検証した。

J-PARCに設置されている逆転配置型の中性子非弾性散乱分光器・DNAの利用によって、ナノ秒のホッピング周期に至る、遅い水素ダイナミクスを観察することができる。粘土鉱物の層間水分子の運動など、地球科学分野での中性子準弾性散乱の応用範囲は、周期にして10~100ピコ秒、拡散係数にして10<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/sが中心であった。DNAではこれよりも1~2桁遅い運動を含めた、より広いダイナミックレンジの水素ダイナミクスが観測できるので、これが本課題の目的の達成には最も適した装置である。我々はこのDNA分光器において、ヘリウム循環型冷凍機を用いたトップロ

ーディング式のクライオファーンズを用いて、50K から 480K までの温度範囲で中性子準弾性散乱の測定と解析を行った。

測定の際には、入射中性子のエネルギーを  $E_0$ 、散乱中性子のエネルギーを  $E_f$  として、運動量変化  $Q$  一定の条件での散乱中性子数を  $E = E_0 - E_f$  の関数として計測する。水素の拡散運動がある場合には、 $E = E_0$  を中心とするローレンツ関数型スペクトルが観測される。この関数のスペクトル幅と水素の拡散の跳躍周期が相関する。

#### 4. 研究成果

ブルーサイトは層構造内に OH 基を含む代表的な含水鉱物であり、約 600K で脱水を開始する。DHMS Phase E は、いわば地球深部で安定な高含水量鉱物群の代表であり、その水素の配置は圧縮されたブルーサイトとよく似ている（雑誌論文、学会発表）。ただし DHMS Phase E では層間を互いに連結する Si の存在によって構造がより安定になり、高圧力下では最大約 1400K まで脱水分解を起こさない。我々は 480 K までの測定温度の範囲において、これらの鉱物の準弾性散乱をいずれも初めて捉え、それぞれの水素が拡散を開始する温度、拡散の跳躍周期の温度依存性と、拡散の空間スケールの変化を明らかにした（学会発表）。

得られた結果によると、ブルーサイトの水素は、230K の温度において 0.3 nm 程度の制限空間における拡散運動を開始した。温度の増加とともにこの空間スケールが拡大し、かつ跳躍の頻度も増加した。高温側での制限空間のスケールは隣接サイト距離をはるかに超えるため、空孔機構による拡散では現象の説明は難しく、格子間水素イオンの出現が起きていることが示唆された。一方で DHMS Phase E の水素は、430K の温度において、0.1 nm 程度の制限空間における拡散運動を開始した。DHMS Phase E の水素のサイト間跳躍距離がブルーサイトよりも短く、その跳躍頻度も遅いことが明確になり、その脱水分解温度がブルーサイトよりも高いことを微視的な視点から裏付ける結果が得られた。

今後は新しい科研費の研究課題の実施により、上記の高圧合成法を発展させて、さらに重要な含水鉱物である含水ワズレアイト・含水リングウッダイトなどの準弾性散乱計測を進めていきたい（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」平成 29 年度開始）。

#### 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 3 件、全て査読有り）

- 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
- 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

〔学会発表〕（計 6 件）

- 奥地拓生・プレジャブナランゴ・富岡尚敬・柴田薫，中性子散乱による含水鉱物の水素配置と水素拡散の統合解析，日本鉱物科学会 2017 年年会，2017.9.12-4，愛媛大学（愛媛県・松山市）
- 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）
- 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).
- 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）
- 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).

〔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