

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23340161

研究課題名(和文)ダイヤモンドアンビルセルNMRによる地球惑星内部の水素系物質の高圧その場観察

研究課題名(英文) Hydrogen in earth and planetary materials observed by high-pressure diamond anvil cell NMR

研究代表者

奥地 拓生 (Okuchi, Takuo)

岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授

研究者番号：40303599

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：太陽系の惑星や衛星内部の鉱物や氷物質に含まれる水素の化学結合状態と拡散ダイナミクスを、高圧その場条件で観測した。水素は拡散が最も速い元素であり、また水素結合をつくることから、その挙動が特異的である。この水素の挙動の問題に対して新たな研究成果を提出した。代表的な成果としては、水素ハイドレートと水素流体のNMRによるダイナミクス、ブルーサイトの中性子回折による結晶構造と高温アニーリングによる水素拡散、およびメタンハイドレートの中性子回折を、いずれも高圧その場条件で観測した。

研究成果の概要(英文)：Chemical bonding state and microscopic dynamics of hydrogen in minerals, ices and gas hydrates at high pressure are important problems in earth and planetary material sciences. Diamond anvil cell nuclear magnetic resonance spectroscopy is a unique probe to determine microscopic structure and dynamics of hydrogenous materials confined at high pressures. Here we successfully applied this technique to observe hydrogen's dynamics in hydrogen hydrate and in fluid hydrogen in situ at high pressures to 5 GPa. In addition to this achievement, we have also determined hydrogen diffusion coefficients in brucite at high pressure and temperature conditions. We also newly developed a technique to observe neutron diffraction of methane hydrate at a few gigapascals of pressures.

研究分野：地球惑星内部物理学

キーワード：NMR 水素 高圧力

1. 研究開始当初の背景

地球型惑星や氷衛星の進化の過程において、天体内部の鉱物や氷物質に含まれる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、また水素結合をつくることから、鉱物中の水素の挙動には他の元素にない特異性がある。水素を含む含水鉱物は、地球内部の沈み込み帯周辺における水循環に重要な役割を果たすことがよく知られている。そのなかでも遷移層から下部マントルに至る領域においては、含水鉱物がより強い水素結合を含む構造をとることで、大量の水素の固溶が可能になると考えられているが、そのような結合状態の観測的な立証は技術的に難しかった。さらに鉱物や氷物質中の水素は、その活発な拡散によって媒質の流動特性や電気伝導特性に影響を与えることも想定されてきたが、やはりその観測的な立証は困難であった。以上の問題の解決を目指して、鉱物や氷物質の水素の化学結合状態を高圧その場で調べ、さらにはこれらの水素の分子運動をも捉えようとする研究を構想した。

2. 研究の目的

海洋や大陸地殻の形成に水が必要なことからわかるように、地球の進化に果たす水の役割は本質的である。水は鉱物中に固定された水素として、固体地球内部に大量かつ安定に存在することができる。上部マントルの遷移層よりも深い領域、さらには下部マントルの上部においても、水素を多量に固溶する鉱物が安定に存在することが知られている。水素に固有の化学結合である水素結合が、結合距離の短縮によって強化され、安定化されることで、このような水素の固溶が可能になるとの考察が、理論的研究の成果として提案されている。しかし水素の化学結合状態の最も直接的な観察、つまり結晶構造中の水素原子の配置の観測は、手法の点で困難があるので、この提案の実験的な立証はなされていなかった。

一方でこれらの含水鉱物中の水素が、鉱物の変形や粒成長を著しく促進させたり、その相転移の速度に大きな影響を及ぼすことが、研究の蓄積によって明らかになってきている。水素は最も軽く、それゆえに最も動きやすい元素であり、また水素結合を作る唯一の元素である。水素結合は中程度の強度を持ちながら、長さや結合角度がともに柔軟な結合である。鉱物や氷物質の構造中の水素は、この柔軟性を反映して、微小な拡散運動を活発に行っていることが予想されている。本研究の目的は、このような微小な拡散運動を、上記の水素原子の配置とともに高圧その場の条件で観察することである。

3. 研究の方法

水素の微小な拡散運動と結晶構造中の配置の高圧その場観測は、それぞれ単独においても困難な課題であった。本研究においては、代表者がこれまでに開発してきたダイヤモンドアンビルセル(DAC)を使った核磁気共鳴(NMR)技術を発展的に応用すること、さらに近年になって利用が可能になってきた強力なパルス中性子線を効率的に利用することで、この目的をともに実現することを試みた。

DAC-NMR を使った水素核スピンの緩和時間測定では、縦緩和時間(T₁)、横緩和時間(T₂)がそれぞれ独立に測定できるので、そこから氷物質や水素流体内部の微小拡散現象を調べることができた。これらの緩和時間は、サイト間移動の頻度が異なる拡散過程にそれぞれ敏感である。また水素と重水素を含む含水鉱物試料を密着させた上で、高温高圧その場におけるアニーリングを行うことで、水素の巨視的な拡散の速度を調べた。

含水鉱物および氷物質結晶構造中の水素の配置の観測は、高圧その場におけるパルス中性子線粉末回折による精密結晶構造解析の技術の開発によって実現した。

4. 研究成果

(1) 圧力約 5 GPa までの高圧その場での DAC-NMR の応用により、水素ハイドレートおよび水素流体中の水素分子の微視的な拡散ダイナミクスを観測することに成功した。この観測の結果から水素の拡散のメカニズムを決定する際には、2 種の緩和時間の圧力変化の傾向と傾きが重要な情報源となった。

(2) 圧力 15 GPa までの高温高圧の条件にける、ブルーサイト単結晶および多結晶中の水素拡散係数を測定した。得られた拡散係数の圧力依存性の傾向から、結晶方位ごとの原子拡散のメカニズムの圧力による変化を議論した。

(3) ダイヤモンド及びサファイアを対向アンビルとして用いた、高圧力その場におけるパルス中性子線粉末回折の実験技術を新たに開発した。また、これらの技術をブルーサイト及びメタンハイドレートに対して応用した。その結果、圧力 3 GPa までの条件におけるブルーサイトの精密な結晶構造解析を実現して、圧力によって誘起される水素結合形成の詳細なメカニズムを捉えた。

(4) 約 20 GPa までの圧力において、均質に重水素化された含水鉱物試料を大量に合成する技術を新たに開発した。今後のパルス中性子線をさらに活用した研究の進展にとって、この合成法の確立は重要な一歩である。

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)

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, *American Mineralogist*, 査読有, 印刷中, 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, *Geophysical Research Letters*, 査読有, vol.41, 2014, 6718-6724, 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 Pressure Research*, 査読有, vol.34, 2014, 273-280, DOI:10.1080/08957959.2014.909931

T. Okuchi, M. Yoshida, Y. Ohno, N. Tomioka, N. Purevjav, T. Osakabe, S. Harjo, A. Abe, K. Aizawa and S. Sasaki, Pulsed neutron powder diffraction at high pressure by capacity-increased sapphire anvil cell, *High Pressure Research*, 査読有, vol.33, 2013, 777-786, DOI:10.1080/08957959.2013.852190

X. Guo, T. Yoshino, T. Okuchi and N. Tomioka, H-D interdiffusion in brucite at pressures up to 15 GPa, *American Mineralogist*, 査読有, vol.98, 2013, 1919-1929, DOI:10.2138/am.2013.4550
奥地拓生, 水素クラスレートハイドレートの水素吸収反応速度と固体内拡散, *定温科学*, 査読有, 71 巻, 2013, 181-185, <http://hdl.handle.net/2115/52371>

T. Okuchi, Collision and diffusion dynamics of dense molecular hydrogen, *Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, vol.116, 2012, 2179-2182, DOI:10.1021/jp206732f

T. Okuchi, S. Sasaki, Y. Ohno, J. Abe, H. Arima, T. Osakabe, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, K. Komatsu, H. Kagi, W.

Utsumi, S. Harjo, T. Ito and K. Aizawa, Neutron powder diffraction of small-volume samples at high pressure using compact opposed-anvil cells and focused beam, *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有, vol.377, 2012, 012013, DOI:10.1088/1742-6596/377/1/012013

佐々木重雄・奥地拓生・久米徹二・清水宏晏, 高圧力下におけるガスハイドレートの単結晶成長, *日本結晶成長学会誌*, 査読無, 38 巻, 2011, 45-54, <http://ci.nii.ac.jp/naid/110008661895>

[学会発表](計 25 件)

奥地拓生・富岡尚敬・プレジャブナランゴー・ハルヨスティファヌス・阿部淳・Gong Wu, 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, 日本地球惑星科学連合, 2014 年 5 月 1 日, パシフィコ横浜, 神奈川県

奥地拓生・富岡尚敬・プレジャブナランゴー・阿部淳・ハルヨスティファヌス・Gong Wu, パルス中性子回折による地球深部含水鉱物結晶相の水素の無秩序配置について, 第 11 回水素量子アトムクス研究会, 2014 年 3 月 20 日, 高エネルギー加速器研究機構

奥地拓生・富岡尚敬・プレジャブナランゴー・鍵裕之・入舩徹男・阿部淳・ハルヨスティファヌス・相澤一也, 小型対向アンビルセル・ナノ多結晶ダイヤモンド・焼結ダイヤモンド・高強度化 TiZr 合金の組合せによる微小試料の高圧中性子粉末回折実験技術, 第 54 回高圧討論会, 2013 年 11 月 15 日, 朱鷺メッセ, 新潟県

富岡尚敬・奥地拓生・プレジャブナランゴー・阿部淳・ハルヨスティファヌス・相澤一也, J-PARC における高含水ケイ酸塩高圧相 PhaseE のパルス中性子粉末回折, 2013 年 10 月 13 日, 日本結晶学会, 熊本大学

富岡尚敬・奥地拓生・プレジャブナランゴー・阿部淳・ハルヨスティファヌス・相澤一也, Phase E の粉末中性子回折, 2013 年 9 月 11 日, 鉱物科学会, 筑波大学

N. Purevjav, T. Okuchi, N. Tomioka, J. Abe, S. Harjo, and K. Aizawa, Neutron diffraction study of hydrous ringwoodite, 2013 年 9 月 11 日, 鉱物科学会, 筑波大学

奥地拓生・佐々木重雄・竹谷敏・吉田将司・富岡尚敬・プレジャブナランゴー, メタンハイドレート高圧相の粉末中性子回折による精密構造解析, 日本地球惑星科学連合, 2013 年 5 月, 幕張メッセ国際会議場, 千葉県

奥地拓生・富岡尚敬・プレジャブナラン
ゴウ・竹谷敏・吉田将司・大野祥希・佐々
木重雄, ガスハイドレートの高圧力その場
NMR・中性子・ラマン散乱同時測定技術の
開発, 低温科学研究所共同研究集会「H2O
を科学する」, 2012年12月7日, 北海道
大学

奥地拓生・佐々木重雄・吉田将司・大野
祥希・長壁豊隆, 高圧NMR・中性子・ラマ
ン散乱同時測定用対向アンビルセル技術
の開発, 2012年11月9日, 大阪大学

奥地拓生・富岡尚敬・プレジャブナラン
ゴウ・佐々木重雄・吉田将司・竹谷敏, メ
タンハイドレート高圧相の粉末中性子回
折による精密構造解析, 第4回MLFシンポ
ジウム, 2012年10月10日, 日本科学未
来館, 東京都

T. Okuchi, Storage of molecular
hydrogen into leaky clathrate hydrate
cages, Advanced Research Workshop on
Recent Trends and Prospects for
Renewable Energy, 2012年10月2日,
Grand Mir Hotel, Tashkent, Uzbekistan
X. Guo, T. Yoshino, T. Okuchi, and N.
Tomioka, Pressure-induced enhancement
of proton migration in brucite, Asia
Oceania Geosciences Society - AGU
(WPGM) Joint Assembly, 2012年8月,
Resorts World Convention Centre,
Singapore

奥地拓生, 高圧NMRによる高密度液体水
素の分子運動観測, 日本地球惑星科学連
合, 2012年5月23日, 幕張メッセ国際会議
場, 千葉県

富岡尚敬・奥地拓生・プレジャブナラン
ゴウ・グオシンツァン, 高温高圧下にお
けるブルーサイト中の水素同位体の振る
舞い, 2012年5月23日, 幕張メッセ国際
会議場, 千葉県

X. Guo, T. Yoshino, T. Okuchi, and N.
Tomioka, Pressure-induced enhancement
of proton migration in brucite, 日本地
球惑星科学連合, 2012年5月, 幕張メ
ッセ国際会議場, 千葉県

T. Okuchi, Hydrogen dynamics in atomic
scale at high pressure by in-situ NMR
and neutron diffraction: case study for
brucite Mg(OH)₂, Joint Symposium of
Misasa-2012 and Geofluid-2, 2012年03
月20日, プランナールみささ, 鳥取県

N. Tomioka, T. Okuchi, N. Purevjav,
X. Guo, Behavior of hydrogen isotopes in
brucite at crustal conditions, Joint
Symposium of Misasa-2012 and Geofluid-2,
2012年03月20日, プランナールみささ,
鳥取県

N. Purevjav, N. Tomioka, and T. Okuchi,
Hydrogen diffusion in brucite at high
pressure, Joint Symposium of
Misasa-2012 and Geofluid-2, 2012年03
月20日, プランナールみささ, 鳥取県
X. Guo, T. Yoshino, T. Okuchi, and N.
Tomioka, Proton migration and
electrical conductivity of hydrous
minerals under high pressure, Joint
Symposium of Misasa-2012 and Geofluid-2,
2012年03月20日, プランナールみささ,
鳥取県

奥地拓生, Diamond Anvil Cell NMRによ
る水素の化学結合とダイナミクスの超
高圧力その場観察, 第49回固体NMR材
料フォーラム, 2011年5月17日, 産業技
術総合研究所臨海副都心センター, 東
京都

〔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・地球物質科学研究センター・
准教授

研究者番号: 40303599

(2) 研究分担者

芳野 極 (YOSHINO TAKASHI)

岡山大学・地球物質科学研究センター・
准教授

研究者番号: 30423338

佐々木 重雄 (SASAKI SHIGEO)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号: 30196159

(3) 連携研究者

山下 茂 (YAMASHITA SHIGERU)

岡山大学・地球物質科学研究センター・
准教授

研究者番号: 30260665