

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 Hydrogen Transportation Dynamics in Hydrated Minerals by Quasielastic Neutron Scattering

奥地拓生¹、プレジャブナランゴ¹、富岡尚敬^{1,2}、柴田薫³

1 岡山大惑星研、2 海洋研究機構高知コア研、3 原子力機構 J-PARC セ

中性子準弾性散乱は、結晶や液体の中を移動している水素原子に対して、サイト間の移動距離と跳躍頻度を定量的に計測することができる手法である。このような水素のダイナミクスに関する情報は、中性子が軽水素の原子核によって非干渉性散乱される際の運動エネルギーのわずかな変化を、運動量の変化と併せて計測することで得られる。地球科学・環境科学の分野では、例えば粘土鉱物の層間水分子の拡散の計測に利用されてきた。しかし鉱物の結晶構造中の水素、つまり H₂O 分子ではなく OH 基の H は、その移動がはるかに遅く、計測がより技術的に難しかったことから、これまでは例がなかった。

ブルーサイト[Mg(OH)₂]は層構造内に OH 基を含む代表的な含水鉱物であり、1 気圧では 550K 程度の温度で脱水分解を開始する。Phase E [Mg₂SiH₄O₆]は、Dense Magnesium Hydrated Silicate という地球深部で安定な高含水量鉱物の代表例であり、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[1,2]。ただし Phase E では層構造を互いに連結する Si の存在によって構造がより安定になり、例えば地下 400km(圧力 14GPa)では 1100°C 以上まで脱水分解が起こらない。これらの鉱物の水素ダイナミクスの温度変化を調べることができれば、含水鉱物の脱水分解の微視的過程を理解し、予言するための重要な手がかりが得られる。我々は J-PARC MLF の高分解能非弾性散乱分光器・DNA[3]において、これまでに 50 K から 480 K までの温度でこれらの鉱物の準弾性散乱を計測することに成功した。得られた結果から、いずれの相においても 180 K 以下の低温では水素のダイナミクスが停止すること、およびブルーサイトでは 230K において 5Å 程度のスケールの制限空間を拡散運動する水素が存在し始め、温度とともにその濃度が次第に増加してゆくことがわかった。制限空間のスケールは隣接サイト距離より常に大きく、よって空孔機構による拡散ではその説明が難しい。むしろ、格子間にあつて隣接サイトを越える距離を直接跳躍できる水素イオン(H⁺)の存在が強く示唆された。以上の結果を、より高温で安定である Phase E の準弾性の結果と比較検討しつつ、鉱物中の水素配置[1,2,4]と、その微視的な輸送の起こり方との関係を議論する。

[1] N Tomioka et al. (2016) Phys. Chem. Mineral. 43, 267. [2] T Okuchi et al. (2014) High Pressure Res. 34, 273. [3] K Shibata et al. (2015) JPS Conf. Proc. 8, 036022. [4] Purevjav et al. (2016) Sci. Rep. 6, 34988.