

## ポータラダイトのプロトン自己拡散

## Self-diffusion of proton in portlandite

# 野口 直樹 [1]; 篠田 圭司 [1]

# Naoki Noguchi[1]; Keiji Shinoda[1]

[1] 大阪市大・理・地球

[1] Geosciences, Osaka City Univ.

ブルーサイト族  $M(\text{OH})_2$  ( $M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$ ) の結晶構造の従来のモデルでは、プロトン ( $\text{H}^+$ ) は三回対称軸にある 2d サイトを占有していると考えられてきた。しかし、近年のポータラダイト ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) の高温および高圧下での粉末中性子回折実験の結果 (H.Xu et al.2007) は、隣接する酸素により近い位置にある 3 つの等価なサイト (6i サイト) の一つをプロトンが無秩序に占有している可能性があること示している。さらに、Raugei ら (1999) の第一原理計算による研究は、常温高圧下においてこの 6i サイトをプロトンが動的に回転している可能性があることを指摘している。もし、この動的無秩序配列モデルが正しいのであれば、プロトンの占有し得るサイト間の距離が短くなり、複数のプロトンが連動して移動するというリング機構に似た迅速な拡散機構が  $\{001\}$  面内で実現している可能性がある。我々はこれを検証するためにポータラダイトの単結晶にトレーサーの重水素を拡散させプロトンの自己拡散係数を決定した。

ポータラダイトの単結晶は水酸化カルシウムの飽和水溶液を窒素、またはアルゴン雰囲気中で蒸発させることによって析出させた。ポータラダイトの単結晶数粒を約 0.01ml の  $\text{D}_2\text{O}$  と共に Au チューブに封入した。これをテストチューブ型水熱炉で加熱し、結晶中へ重水素を拡散させた。圧力は 1.5kbar で、温度は 573K から 723K の範囲で実験を行った。回収試料の液体を FT-IR で分析し、 $\text{D}_2\text{O}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の比を確認した (モル吸光係数は Venyaminov and Prendergast,1997 を参照)。c 軸に平行な薄片と  $\{001\}$  へき開面を顕微ラマン分光器を使って 0.01mm 間隔で線分析し、OD 基の伸縮振動と OH 基の伸縮振動に帰属するラマンバンドの強度比のプロファイルを調べた。このプロファイルを予め作成しておいた検量線で解析することによって重水素濃度のプロファイルに変換した。これに拡散方程式の解 (Crank,1975) を残差の二乗和が最小になるようにフィットさせて拡散係数を求めた。

[100] 方向と [110] 方向では拡散係数に有意な違いは認められなかった。これらの方位では  $D_0$  は  $6.9 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ 、活性化エンタルピーは 48kJ/mol であった。この活性化エンタルピーの値はこれまでに報告されている含水鉱物の中でも最低値に近く、かなり速くプロトンが拡散することが分かる。しかし、Zhao と Zheng(2007) が導いた拡散の活性化エンタルピーとイオン間隙率の関係を表す経験式に乗ることから、少なくとも低圧下においては、リング機構はプロトン拡散の主要な機構ではないことが推察される。発表当日は [001] 方向の拡散係数と、異方性についての考察も報告する。