

マントル鉱物中の水素の存在状態

Energy states of hydrogen in anhydrous mantle minerals

寺田 貴洋 [1], 河村 雄行 [2], 秋月 瑞彦 [3]

Takahiro Terada [1], Katsuyuki Kawamura [2], Mizuhiko Akizuki [3]

[1] 東北大院・理・地学, [2] 東工大・理・地球惑星, [3] 東北大・理・地学

[1] Inst. min., petro., eco. geol., Tohoku. Univ., [2] Earth and Planetary Sci., Tokyo Inst. Technology, [3] Inst. Mineral. Petrology & Economic Geol. Fac. Sci., Tohoku Univ.

本来無水のマントル鉱物に含まれる微量水素の存在位置とエネルギー状態を知るために分子動力学(MD)法を用いて計算実験を行った。forsterite中の水素原子は、SiO₄四面体の酸素に配位していることがわかった。水素結合は形成されない。wadsleyite中の水素原子は、O1サイトの酸素に配位していることがわかった。ringwoodite中の水素原子は、マグネシウムサイトの空孔生成に伴い、二つのSiO₄四面体間に位置しており、強い水素結合を形成していることがわかった。このように、強い水素結合を形成するとその水素はより安定になることがわかった。

はじめに

forsteriteとその高压多形であるwadsleyite, ringwooditeは、上部マントルの主要構成鉱物であり、これらの鉱物の物性を知ることは、地球内部を知る上で大変重要である。近年これらの鉱物に数百ppmから数wt%ほどの“水”が入りうることが天然試料の分析や高压実験により明らかになってきた。この“水”がCO₂と並んで最も岩石の物性を劇的に変える揮発性成分であり、“水”と結晶との相互作用を定量的に明らかにする事が必要である。我々は分子動力学(MD)法を用いて、本来無水である上記3鉱物中の少量の水素について、その存在位置とエネルギー状態を知るために計算実験を行った。

実験方法

MD計算にはMXDORTO (Kawamura, 1998)を用いた。系の粒子数は約1500粒子で、NTPアンサンブルの条件で計算を行った。OH伸縮振動のスペクトルは、OH結合距離の時間変化の自己相関関数を計算し、それをフーリエ変換して振動の周波数を得た。水素の自己拡散係数の測定には、水素原子の平均二乗変位を基にして、アインシュタインの関係を用いて決定した。この測定には、十万ステップのMD計算を元にして計算した。本研究で用いた原子間相互作用モデルは、水素原子に関しては、brucite Mg(OH)₂の体積弾性率とIR, Ramanスペクトルを再現するように決定した。酸素、マグネシウム、珪素の原子間相互作用モデルはMatsuiが開発したCMAS94モデルを使用した。各結晶中の水素位置の初期モデルは、基本的にマグネシウムや珪素の空孔を生成し、電化を補償する数の水素イオンを空孔サイト周辺に配置した。forsteriteに関しては3モデル、wadsleyiteに関しては2モデル、ringwooditeに関しては3モデルを仮定して計算を行った。

MD計算結果

forsterite中の水素原子は、マグネシウムのサイトの一つであるM1サイトの空孔生成に伴い、二つのSiO₄四面体間に存在した場合が最もエネルギーが低い。結合様式はSi-OH結合であり、常温常圧-2000K10GPaの温度圧力範囲で水素結合を形成することはなかった。wadsleyite中の水素原子は、マグネシウムサイトの一つであるM3サイトの空孔生成に伴い、O1サイトの酸素に配位していることがわかった。ringwoodite中の水素原子は、マグネシウムサイトの空孔生成に伴いSiO₄四面体の酸素に配位していることがわかった。結合様式はSi-OH結合と、水素結合が広い温度圧力範囲で認められた。また、上記3鉱物中の各モデルでの水素自己拡散係数を測定し、その活性化エンタルピーを求めた結果、以下の結果が得られた。圧力の増加に伴って、その活性化エンタルピーが増加したのは、強く水素結合している3モデル(wadsleyiteのM3<->2H type, ringwooditeのMg<->2H typeとSi<->4H type)のみであった。これ以外のモデルは、圧力の増加に伴って活性化エンタルピーが急速に減少し、水素は結晶中で安定でないことを示唆している。この結果より、高温高压条件で結晶内に水素が存在するためには、強い水素結合を形成する必要があることが予想される。またOH伸縮振動数と、結晶中の水素のポテンシャルエネルギーには線形関係で近似することができ、この関係より、実測のIR, Ramanスペクトルから結晶内の水素のエネルギー状態を推定することが可能となった。