

Phase A と chondrodite における圧縮機構の類似点と相違点について

The similarities and differences of the compression mechanism between phase A and chondrodite structure

栗林 貴弘[1], 工藤 康弘[2], 鍵 裕之[3]

Takahiro Kuribayashi[1], Yasuhiro Kudoh[2], Hiroyuki Kagi[3]

[1] 東北大・院・理, [2] 東北大・理, [3] 東大院・理・地殻化学

[1] Inst. of Min., Pet. and Econ. Geol., Tohoku Univ., [2] Tohoku Univ, [3] Lab. Earthquake Chem., Grad. School Sci. Univ. Tokyo

Phase A 相, $Mg_7Si_2H_6O_{14}$ および chondrodite, $Mg_5Si_2O_8(OH, F)_2$ は地球深部への水の運搬や貯蔵に大きく関与していると考えられている DHMS 相の鉱物である。両者の化学組成色が $mFo + nBr$ として示されるように $MgO-SiO_2-H_2O$ 系の brucite-forsterite 線上にあるが、結晶構造的には Horiuchi et al. (1979) が報告しているように phase A 相では chondrodite の属する humite 族の構造とは若干異なっている。両者は地球深部の温度圧力条件 (-1100C, -11 GPa) で安定に存在しうることが相平衡実験により示されており (ex. Burnley and Navrotsky, 1996), phase A 相の方が若干高温高压側で安定である。この要因として、結晶構造の違い、特に H 原子周辺の環境の違いが圧縮メカニズムおよび安定性に影響を与えている可能性が考えられる。本研究では、これまでに報告してきた圧縮データと新たに追加して得られたデータから phase A 相および chondrodite の圧縮機構の類似点と相違点を H 原子周りの環境変化に着目して明確にし、構造の安定性について考察した。

Phase A 相と chondrodite はともに酸素原子の六方最密充填を基本構造としおり、パッキング方式はそれぞれ ABCB と ABAB で表現することができる。圧縮の異方性については phase A 相および chondrodite とともに最密充填方向が最も圧縮されにくく、phase A 相の圧縮率の方が chondrodite よりもかなり大きい。また、層内に対応する圧縮率については chondrodite の b, c 軸方向と phase A 相の a 軸方向の圧縮率は同じ程度か chondrodite の方がやや小さい。これは、配位多面体の配置と H 原子位置に関係していると考えられる。Phase A 相における H 原子は O2 および O4 に配位しており O3 と水素結合を形成しうる位置関係にあり (Kagi et al., 2001), 一方 chondrodite では O5 に配位し、O5 と水素結合を形成しうる関係にある。高压下における赤外吸収スペクトルの観察において、chondrodite の OH 伸縮振動スペクトルは低波数側にシフトするもの (3380 cm^{-1} 付近のピーク) と高波数側にシフト (3580 cm^{-1} 付近のピーク) するものがあり、圧力増加に伴う水素結合の形成と H 原子どうしの反発を反映していると考えられるが、水素の配位する酸素原子位置の変化はこの結果と調和的である。一方、phase A 相については本結果による高压下の構造データと放射光を用いた工藤らによる結果から O4-H...O2 距離などで短縮が明瞭に見られることから、Kagi et al. (2001) が指摘している水素結合の形成は明らかであると推察される。また、phase A 相においても H 原子どうしは chondrodite で見られるような配置環境に近い。このため圧力の増加に伴い H-H の反発の影響が大きくなり高波数シフトするものがあると予想され、DHMS 相の分解には H-H の影響が大きく働いていると考えられる。