

ブルーサイト等、層状けい酸塩鉱物表面における水分子の挙動

Water behaviour on layered silicate minerals such as brucite

佐久間 博[1], 土屋 卓久[2], 河村 雄行[3], 大槻 憲四郎[4]

Hiroshi Sakuma[1], Taku Tsuchiya[2], Katsuyuki Kawamura[3], Kenshiro Otsuki[4]

[1] 東工大・理工・地惑, [2] 東工大院理工, [3] 東工大・理・地球惑星, [4] 東北大・理・地球科学

[1] Earth Planet. Sci. Titech, [2] Earth and Planetary Sci., TITech, [3] Earth and Planetary Sci., Tokyo Inst. Technology, [4] Earth Sci., Tohoku Univ.

はじめに

地殻、マントルに存在する水は岩石の破壊強度、流動特性、島弧マグマの生成に大きく関与している。スラブは蛇紋石や角閃石のような含水鉱物として、また結晶粒界に捕獲した状態で水をマントルに供給していると考えられている。スラブ中の含水鉱物はスラブの沈み込みに伴う圧力増加に伴い分解して水を放出する。このような水が液体として地殻、マントル中に存在する場合、その存在様式は接する鉱物表面との相互作用によって決まる。鉱物表面と水の相互作用が詳しく調べられたものの一つに muscovite 表面上の水があるものの[1,2]、一般的に実験の困難さから鉱物表面と水の挙動の関連性はほとんど明らかになっていない[3]。我々は、鉱物表面と水の挙動を系統的に理解するため、brucite のへき開面に挟まれた水分子の挙動について分子動力学法を用いて計算した。Brucite は蛇紋石を含む MgO-SiO₂-H₂O 系の低温のスラブが沈み込んでいく際にマントル遷移層付近で発生する含水鉱物と言われており[4]、マントル遷移層付近での水の挙動、存在様式を考える上で非常に重要な鉱物の一つである。

計算方法

鉱物表面上での水の自己拡散、誘電的性質等を求めるには非常に多くの計算ステップ数を必要とする。そのため現時点では第一原理分子動力学法ではなく、古典的分子動力学法を採用した。古典的分子動力学法を用いる場合に最も重要なことは表面と水の相互作用をどう考えるかにある。水 鉱物表面のような界面での実験データが非常に少ないことから経験的に表面 水相互作用を決定することはできない。そこで我々は第一原理電子状態計算を用いて表面上での水の最安定構造を求め、それを再現するようにポテンシャルパラメータを最適化した。この最適化されたポテンシャルパラメータを用いて brucite 表面に挟まれた水分子の配向性、2次元平均2乗変位 (MSD-xy) 回転に関する自己相関関数 (C_{2y}(t))、誘電率を 298.15K, 0.1MPa の NPT アンサンブル条件下で計算した。ここで MSD-xy は表面と平行な方向の平均2乗変位を示す。鉱物表面はへき開面を採用した。分子動力学計算には MXDORTO[5]と MXDTRICL [6]を用いた。水の物性は表面からの距離に依存して変化すると考えられるので、表面と平行な方向にスライスした約1分子層の厚さ (0.25 nm) をもつレイヤーごとに水の物性を計算した。

結果・考察

以下に brucite 表面に挟まれた厚さ 1.25 nm の水の結果を示す。

厚さ 1.25 nm の水の場合、5つのレイヤーに区切って解析した。各レイヤーの水分子の配向性をみると、表面近傍の1分子層に存在している水分子はOH基の片方を表面方向に下ろし、もう片方のOH基を表面と平行な方向に向けて安定化する。表面近傍以外のレイヤーにいる水分子の配向性はほぼランダムで、バルクの水の状態に近い状態にある。MSD-xy は表面近傍で傾きが増大し、C_{2y}(t)は表面近傍で緩和時間が短くなっている。これはすなわち表面近傍の水分子の動きやすさが増大していることを示している。一般に粘土鉱物表面近傍の水は表面に吸着し、動きが鈍ると考えられる傾向にあるが、このように表面近傍で水の動きやすさが増大する場合があるという新たな知見が得られた。

幅広い温度圧力条件下で、Brucite および gibbsite, muscovite に挟まれた水の挙動の結果については学会で発表する。

参考文献

[1] Hu, J., Xiao, X.-d., Ogletree, D. F. & Salmeron, M. Surf. Sci. 344, 221-236 (1995).

[2] Odellius, M., Bernasconi, M. & Parrinello, M. Phys. Rev. Lett. 78, 2855-2858 (1997).

[3] Henderson, M. A. Surf. Sci. Rep. 46, 1-308 (2002).

[4] Ohtani, E., Shibata, T., Kubo, T. & Kato, T. Geophys. Res. Lett. 22, 2553-2556 (1995).

[5] Kawamura, K. SCCJ (<http://www.sccj.net/>) #29 (1996).

[6] Kawamura, K. SCCJ (<http://www.sccj.net/>) #77 (1996).