

## マントル条件下におけるメタンの分子重合と解離水素のカンラン石への影響

## Polymerization of methane molecules and release of hydrogen under the Earth's mantle conditions

# 篠崎 彩子 [1]; 平井 寿子 [2]; 鍵 裕之 [3]; 浜根 大輔 [4]; 近藤 忠 [5]; 八木 健彦 [6]

# Ayako Shinozaki[1]; Hisako Hirai[2]; Hiroyuki Kagi[3]; Daisuke Hamane[4]; Tadashi Kondo[5]; Takehiko Yagi[6]

[1] 筑波大・生命環境; [2] 筑波大 地球; [3] 東大院・理・地殻化学; [4] 東大・物性研; [5] 大阪大・理; [6] 東大・物性研  
[1] Life and environmental sci. Tsukuba Univ; [2] Geoscience, Tsukuba Univ.; [3] Geochem. Lab., Grad. School Sci. Univ. Tokyo; [4] ISSP Tokyo Univ.; [5] Osaka Univ.; [6] Inst. Solid State Phys, Univ. Tokyo

C-O-H 流体は、地球マントルのダイナミクスに影響を与える物質であり、その存在や状態を理解することは重要である。C-O-H 流体は、酸化還元状態によって組成が変化する。酸化的地殻やマントルの上部では二酸化炭素、水流体として存在する。一方、マントルは深部に向かうにつれて還元的になり、メタン、水が主体となると報告されている。実際、天然のダイヤモンド包有物中にメタン流体が見つかった。これまで、マントル中の水に関する研究は盛んに行なわれているが、メタンに関する実験的な検証はほとんど行われていない。そこで、本研究では、マントル鉱物が存在する条件下でメタンが安定に存在するのか、もしくは分子乖離、分子重合して高次炭化水素やダイヤモンドが生成するかを調べることを目的とした。また、カンラン石の安定性や結晶構造へのメタンの影響を明らかにすることを目的とした。

高温高压実験には サン・カルロス産カンラン石 (Fo<sub>90</sub>)-メタン-水、カンラン石 (Fo<sub>90</sub>, Fo<sub>100</sub>)-メタン、カンラン石 (Fo<sub>100</sub>)-水素を用いた。高压の発生にはレバー式ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、圧力測定はルビー蛍光法を用いた。加熱には Nd-YAG レーザー、CO<sub>2</sub> レーザーを用いた。温度測定には輻射温度計、白熱の有無の観察により行なった。DAC 内の試料の室温下での評価には光学顕微鏡、XRD、ラマン分光、赤外分光を用いた。回収試料の評価には光学顕微鏡、X 線回折、ラマン分光、赤外分光、TEM-EDS を用いた。

メタンを出発物質を含む高温高压実験は、5.5-29.4 GPa, 1400-2200 K の温度圧力条件で行なった。加熱後、試料の黒色化が観察され、その領域では、X 線回折、ラマン分光の測定で、メタンのほか、エタン、高次炭化水素、無定形炭素、黒鉛の生成が観察された。このことにより、メタンの分子重合が起き、水素が放出されたことが明らかになった。X 線回折からカンラン石とその高压相が観察された。カンラン石はメタンが存在する条件でも無水条件と同様の構造変化を起こすことが明らかになった。また、カンラン石の体積は加熱前に比べ、若干増加していた。メタンより放出された水素がカンラン石に影響を与えた可能性がある。

そこで、水素のカンラン石への影響を調べるため、出発物質を、鉄を含まない合成カンラン石 (Fo<sub>100</sub>) と水素のみに単純化して高温高压実験を行なった。13.2-18.0 GPa, 1200 K 以下で加熱を行った試料では、加熱前に比べてカンラン石の体積の顕著な増加が観察された。この増加は約 1 % 程度であり、カンラン石-メタン系の実験で観察された増加より大きかった。体積の増加は水とカンラン石の反応によって生成する含水カンラン石でも観察されるが、体積増加量は 0.5% 程度であり、本研究で観察された体積増加量より少ない。また、ラマン分光では、カンラン石の Si-O 振動モードの 5cm<sup>-1</sup> 程度の低波数側シフトが観察された。これらの現象は含水 wadsleyite でも観察されている。本研究の場合、常圧に回収すると、これらの体積増加や Si-O 振動モードの低波数シフトが維持されず、これらの現象が 1 気圧下に凍結できないことが分かった。これは含水カンラン石では見られない現象である。さらに、TEM-EDS による回収試料のカンラン石の観察から、積層欠陥が発生しており、欠陥部に Mg と O の析出が示された。

これらの結果により、メタンから放出された水素が、また、水素分子からの水素が、カンラン石に取り込まれたと考えられる。含水カンラン石の場合、水素原子がカンラン石中の酸素原子に結合し、水酸基を形成する。本研究でも、一つには、メタンや水素分子からの水素が含水カンラン石と同様に -OH 基形成した可能性がある。しかし、非常に大きな体積増加や、反応が常温常圧下に回収できない現象は、従来の含水カンラン石では説明することができない。従って、従来の含水カンラン石とは異なるメカニズムでも、すなわち水素分子として、水素が取り込まれた可能性もある。いずれの場合でも、水素が取り込まれるためには Mg が抜ける必要がある。実際、TEM-EDS によって、欠陥中に Mg と O の析出が測定されており、水素の包有を裏付けている。カンラン石への水素の入り方については赤外分光やラマン分光などの分光学的手法によって検討を行なっている。