

## 斜方輝石の含水メカニズム：IR スペクトルによる水素位置決定

○櫻井萌<sup>1</sup>・佐久間博<sup>2</sup>・辻野典秀<sup>3</sup>・高橋栄一<sup>1</sup>・河村雄行<sup>4</sup>

<sup>1</sup>東工大院地惑(〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

<sup>2</sup>NIMS (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)

<sup>3</sup>岡山大 ISEI(〒682-0193 鳥取県東伯郡三朝町山田 827)

<sup>4</sup>岡山大院環境科学(〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1)

### 【緒言】

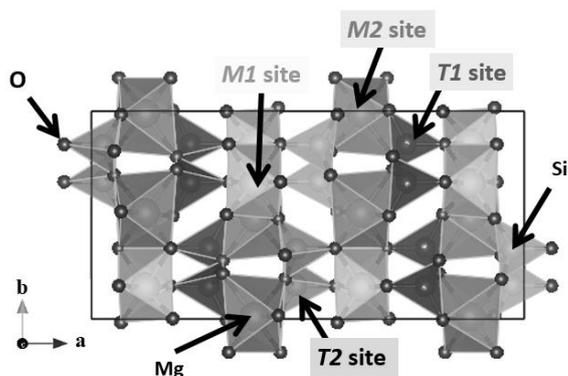
無水鉱物中に水は OH 基として取り込まれ、極微量でも鉱物物性に大きな影響を与えることから、盛んに研究が行われている。例えば、上部マントルの主要鉱物である斜方輝石( $(\text{Mg, Fe})_{2-x}\text{Al}_{2x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_6$  : orthopyroxene : 以下 Opx)は Al 濃度の増加に伴い飽和含水量が増加することが知られている[1]。しかし、Al を固溶することで水素の置換様式がどのように変化し、飽和含水量が増加するのは未だ明らかではない。

そこで本研究では、実験から得られた IR スペクトルと、計算から得られた振動数・強度比をもとに再現したスペクトルを比較することで、Opx 中の水素原子がどのような置換反応により取り込まれるかを決定し、その水素位置が Al の固溶でどのように変化するかを考察した。

### 【方法】

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算により、様々な位置に水素を配置した Opx 中の OH 伸縮振動を求め、高温高压実験[2]で得られた IR 吸光スペクトルとの比較を行った。ユニットセルは  $a = 18.233 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.8191 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.1802 \text{ \AA}$  の直方体[3]、K 点メッシュは  $1 \times 2 \times 4$ 、価電子のみをあらわに扱う擬ポテンシャル法を採用し、平面波のカットオフエネルギーは  $40 \text{ Ry}$  とした。電子の交換相関項の近似は一般化された勾配近似 (GGA-PBE) を用いた。計算コードには Quantum-ESPRESSO[4]を用いた。

Fig. 1 は Opx の Mg 端成分であるエンスタタイト( $\text{MgSiO}_3$  : 以下 En)の結晶構造の図である。結晶構造の対称性によって、2 種の  $\text{SiO}_4$  四面体(それぞれ T1, T2 site と呼ばれる)と 2 種の  $\text{MgO}_6$  八面体(それぞれ M1, M2 site)と区別でき、 $\text{SiO}_4$  四面体が単鎖構造をなしている。本研究では (1) T2 site の Si を 4 個の H で置換した構造、(2) M1 または M2 site の Mg を 2 個の H で置換した構造、(3) T2 site の Si を Al と H で置換した構造、(4) M1 と M2 site 2 個の Mg を Al と H で置換した構造、および(5)(1)のうち 1 種類と(4)を同一セル中で同時に置換した構造を考え、それぞれの全エネルギーと OH 伸縮振動・強度比を計算した。スペクトルの分布にはガウシアン分布を使用した。



## 【結果】

### (a) Opx が Al を固溶していないときの水素位置

実験結果と計算結果の比較により (Fig. 2)、実験で強度比の強く得られる高波数のピーク ( $>3450 \text{ cm}^{-1}$ ) は主に(1)の hydrogarnet 型置換と呼ばれる  $\text{Si} \rightarrow 4\text{H}$  の置換反応によって得られることがわかった。また、(2)の置換からは  $3400 \text{ cm}^{-1}$  より小さい波数しか得られないことが分かった。高温高压実験より得られた結果では高波数側の強度が強く得られており、実験結果を再現するためには  $T2$  site において  $\text{Si} \rightarrow 4\text{H}$  の置換が必要であることが分かった。

### (b) Opx が Al を固溶したときの水素位置

Fig. 3 に示したように、Opx は Al を固溶した時、新たに  $3273 \text{ cm}^{-1}$  の位置にピークが現れる。このピークは(1)のみの置換では再現できず、(1)および(4)の置換反応を同時に生じた(5)のときのみ再現でき、Al を固溶した時に新たに得られたピークであることが計算によりよく再現できた。また、Opx が Al を固溶していないときには  $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  付近の最強線は(1)の構造からのみ得られていたが、Al を固溶することで、新たに(4)の構造をとることが可能になり、 $\text{Si} \rightarrow 4\text{H}$  の置換だけではなく、 $2\text{Mg} \rightarrow \text{Al} + \text{H}$  の置換が新たに生じることがわかった。

波数と OH 距離には負の相関性があり、この関係は置換の種類によらなかった。

### (c) Al の固溶による置換反応の変化に対する考察

実験から得られた IR スペクトルと、計算から得られた強度比を比較することで、Opx が Al を固溶していないときは(1)、(2)の構造がほぼ 1 対 1 の割合で存在していた。一方、Opx が Al を固溶するときは置換の種類も増え、(4)の構造の存在比が主要なものとなることがわかった。Opx に Al が固溶することで、H は Al とペアを作り、Opx 中の陽イオンとの置換反応により水素の固溶量が増加すると考えられる。

## 【参考文献】

- [1] M. Rauch, H. Keppler, (2002) Contrib. Mineral. Petrol., 143, 525-536
- [2] 櫻井 他 (2011) 鉱物科学会 2011 年年会 : P13
- [3] A. Demelza et al. (1994) Am. Min., 79, 405-410
- [4] P. Giannozzi et al. (2009) Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 395502

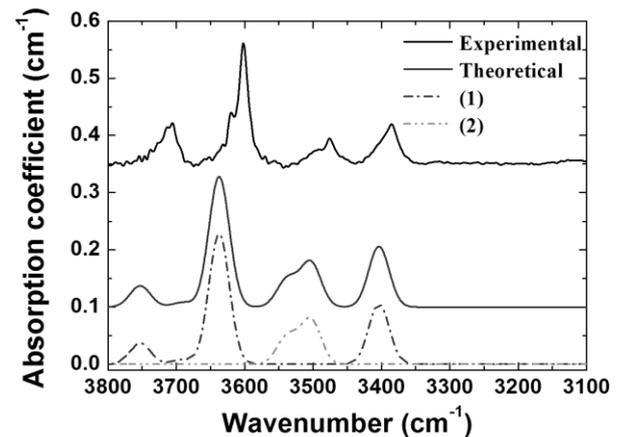


Fig. 2 A comparison of experimental (1.5 GPa and  $1300^\circ\text{C}$ ; upper solid line) and calculated (lower solid line) IR spectra. The dotted lines indicate the IR spectra for (1) and (2).

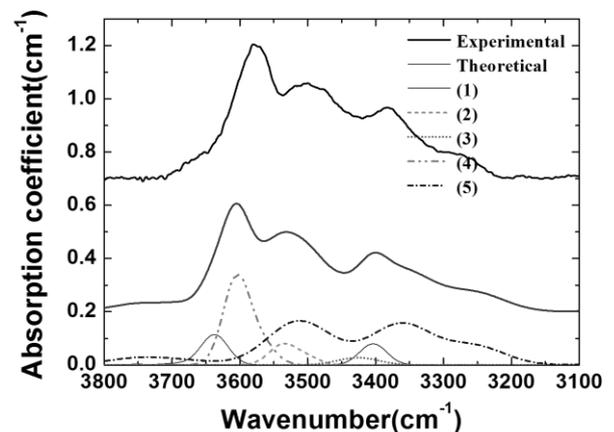


Fig. 3 A comparison of experimental (1.5 GPa and  $1300^\circ\text{C}$ ; upper solid line) and calculated (lower solid line) IR spectra. The dotted lines indicate the IR spectra for (1), (2), (3), (4) and (5).