

回折実験と第一原理分子動力学計算による含水 Na 珪酸塩メルトの構造物性

理学研究科地学専攻 量子ビーム地球科学分野 大橋 智典

マグマは地球のダイナミックな現象を駆動する代表例だが、噴火によるもの(深さ約 2–3 km)に加え、地下数百~数千 km の深部にも局在する可能性が、地球内部を伝播する地震波の観測などから示唆されている。この深部のマグマは水を含んで地球内部に溜まり、周囲の物質と素早く反応して地球の物質循環に大きく影響する可能性がある。また、地表の 7 割を海が占めるように水は地球を代表する物質だが、地球の奥深くにも水は存在し、その質量は海水に匹敵するか、その数倍にまで上ると推定されている。

こうした中、本研究では水を含むマグマの構造(原子配列)を調べた。マグマの構造は、密度や粘性など地球内部でのマグマの重力的安定性や駆動力を支配するマクロな物性をミクロなレベルで理解するのに役立つ。加えて、マグマ(液体)の複雑な構造それ自体も興味深い。液体のマグマに結晶のような規則的な構造はないが、「どれほどの距離にどのような位置関係で何個の原子があるか」を数えればそれらはある分布を持つと知られ、これを液体の構造と呼ぶ。このように複雑な液体の構造・物性は数理物理学的な記述が困難ゆえに未解決問題が多く、固体や気体よりも理解が遅れている。

本研究は、0–10 万気圧における含水ナトリウム珪酸塩液体($\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19} + \text{H}_2\text{O}$)の構造を実験と数値計算の両方から調べた。 $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ は本質を見やすくするために単純化したマグマの化学組成である。実験的な難しさから含水マグマの構造を観察した研究は極めて少なく、特にマグマ中の水素位置を決定した実験はない。そこで、X 線に加えて水素に鋭敏な中性子を用いる回折実験も行い、高温高压における含水マグマの構造をその場で観察する実験に成功した。更に第一原理分子動力学計算も組み合わせ、含水マグマの構造・物性の圧力・温度・含水量依存性の体系的な理解を目指した。

圧力増加により $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ 液体は 2 つの異なる圧縮メカニズムを示した。約 0–3 万気圧の低圧下では主に Na のチャンネル構造からなる領域が優先的に圧縮した。より高压下では体積減少により原子間の隙間体積が十分小さくなり、密に配置する原子が近づき配位多面体を縮めた。この構造変化を反映してマクロな振動エントロピーの圧力依存性も変化していた。加えて $\text{Si-O-H} + \text{Si-O} \rightarrow \text{Si-O-H-O-Si}$ の反応により H-O 距離が圧縮によって伸長すると明らかにした。この O-H-O 種は水素を H_2O や OH 基より強く拘束するため、マグマの水の溶解度が高压で上昇することへのミクロなレベルでの説明となる。

温度を変化させ高温の平衡液体から低温の過冷却液体まで原子のダイナミクスを観察した所、Na の構造緩和時間は Si, O より 1–2 桁小さかった。過冷却状態で SiO_4 四面体の動きは遅い一方、Na は依然として拘束されず速いままのため、過冷却液体でも乱れた構造は保たれ、Na 珪酸塩は高いガラス形成能(結晶化しにくさ)を示すと考えられる。また、マグマ中では様々な結晶が形成されるが、一般に Na に富む結晶形成の順番は後方である。このような結晶化過程を理解する上でも本研究の結果は重要である。

含水量が増えると SiO_4 四面体間の結合が水によって切断され、四面体のなすネットワーク構造が変化すると知られているが、ごく定性的な理解に留まっていた。本研究では四面体秩序変数を用いて、水が加わると SiO_4 四面体のなすネットワーク構造の局所的な方位の秩序が失われると解明した。

本研究の成果は、マグマの圧力・温度・含水量による構造物性の変化のメカニズムをより一般的に記述したばかりでなく、Mg 珪酸塩など他の代表的な組成の構造物性との系統的な比較をも容易にし、かつ Na 珪酸塩の高いガラス形成能を構造の見地から説明した意味で、応用上の意義も大きいと期待される。