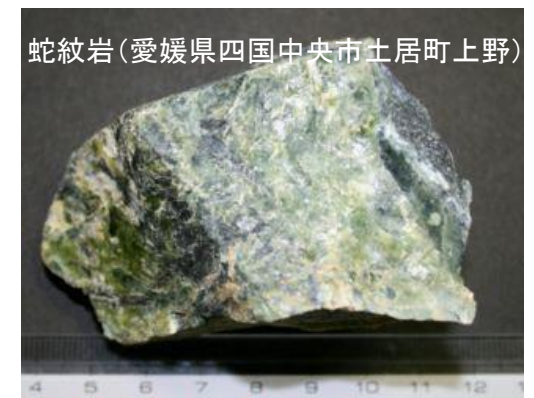
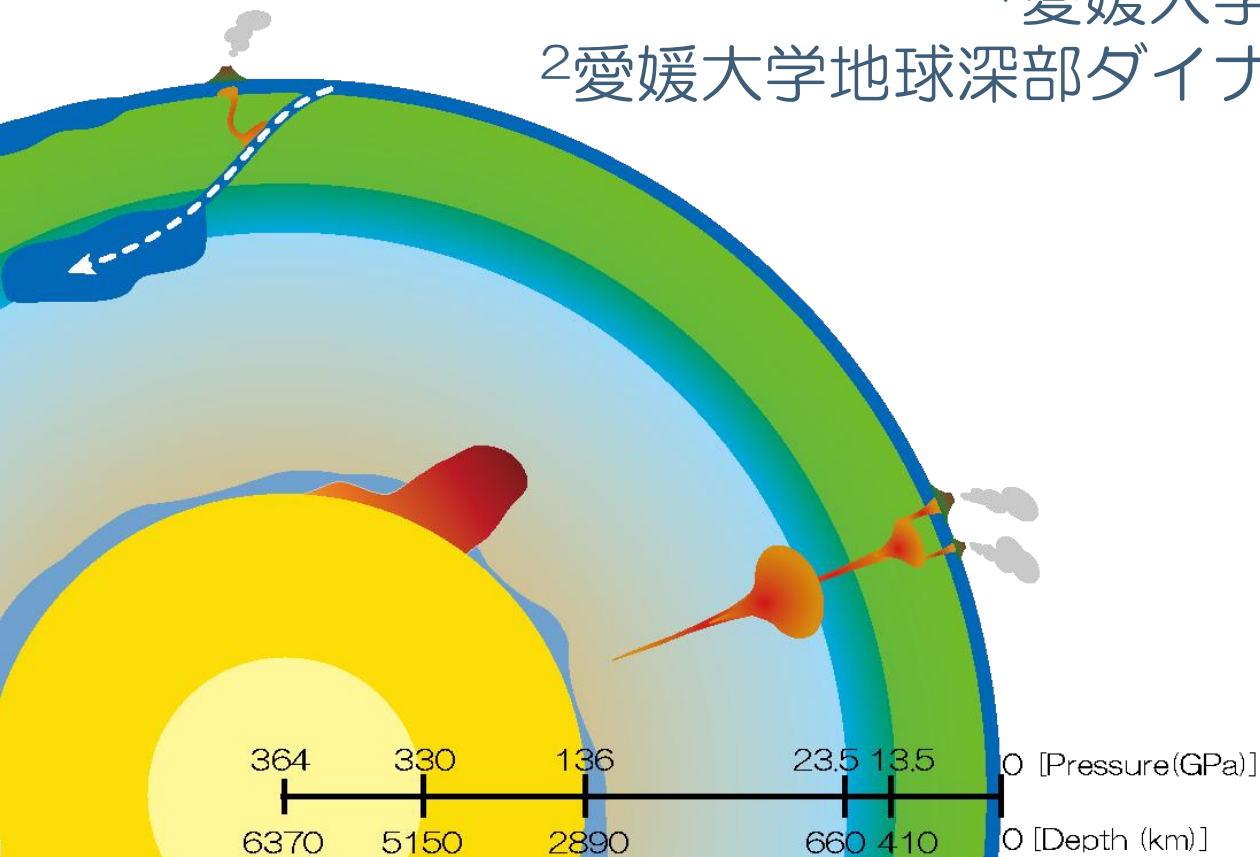


Elastic softening of lizardite under pressure 高圧下における蛇紋石の弾性軟化

¹土屋 旬, ²土屋 卓久,
¹愛媛大学上級研究員センター
²愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター



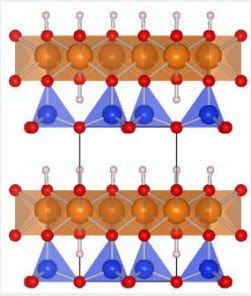
地球内部における水

含水鉱物

Layered or open structure

serpentine (Tsuchiya et al. in prep.)

Talc, chlorite
Phase EGG,
Lawsonite,
Phengite...



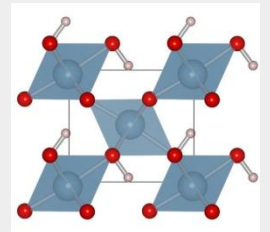
脱水・分解

高压含水鉱物

Rigid framework structure

δ -AlOOH

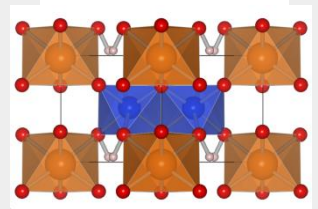
(Tsuchiya et al. 2002 GRL, 2008 Am Min, Tsuchiya and Tsuchiya 2009 PEPI)



Phase D

(MgSi₂O₆H₂)

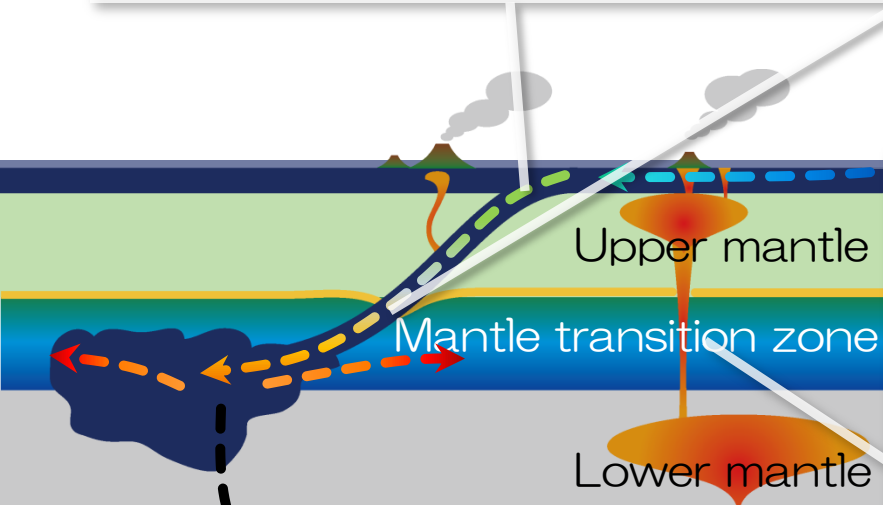
(Tsuchiya et al. 2005 Am Min, Tsuchiya and Tsuchiya 2008 PEPI)



Pressure

Pressure

Pressure



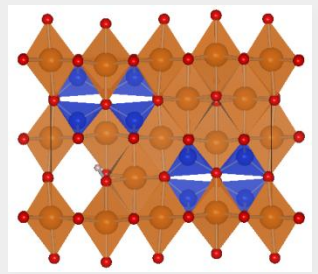
Nominally anhydrous minerals (NAMs)

(hydrogen as defects)

Hydrous wadsleyite

(Tsuchiya and Tsuchiya 2009 JGR)

Hydrous ringwoodite

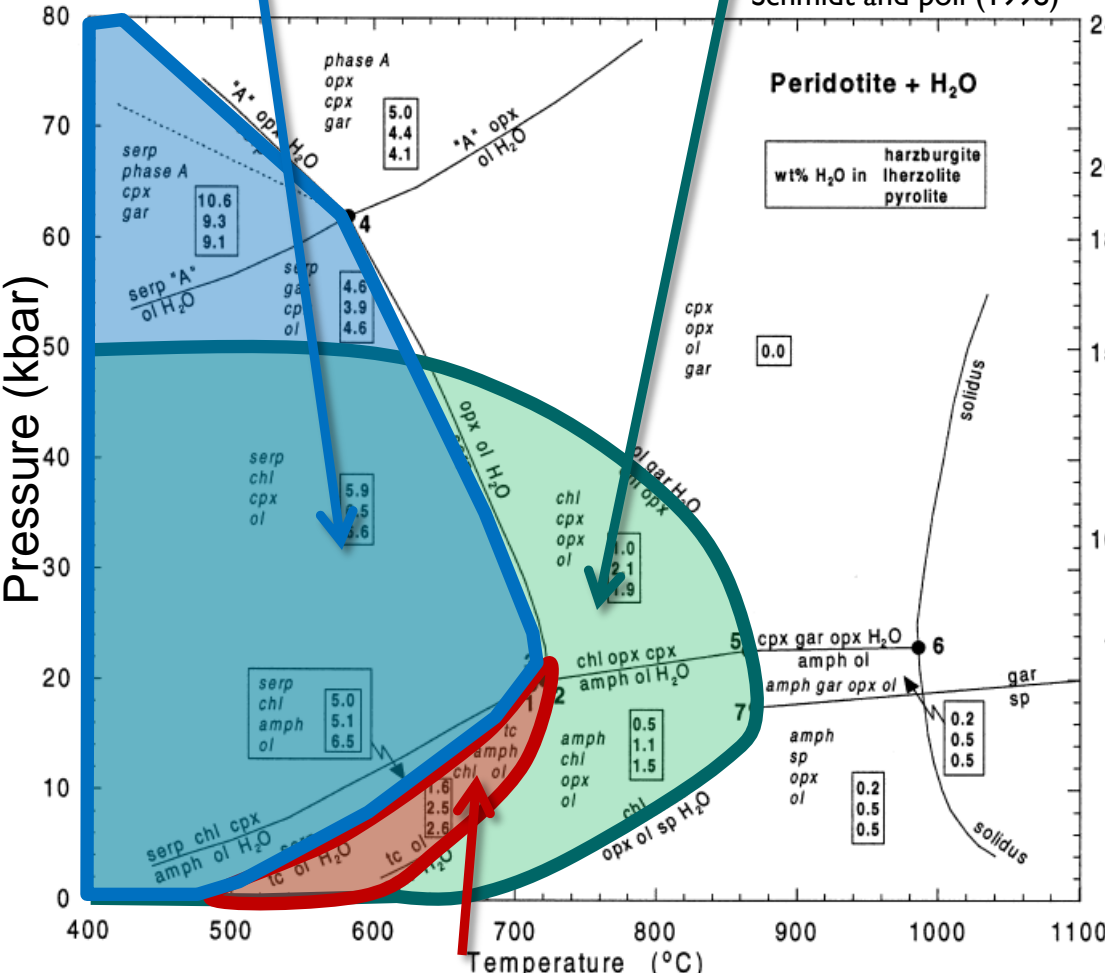


第一原理計算法により含水物質の構造・物性を調べることにより
地球深部水の状態・量を明らかにする

Serpentineの安定領域

Chloriteの安定領域

Schmidt and poli (1998)

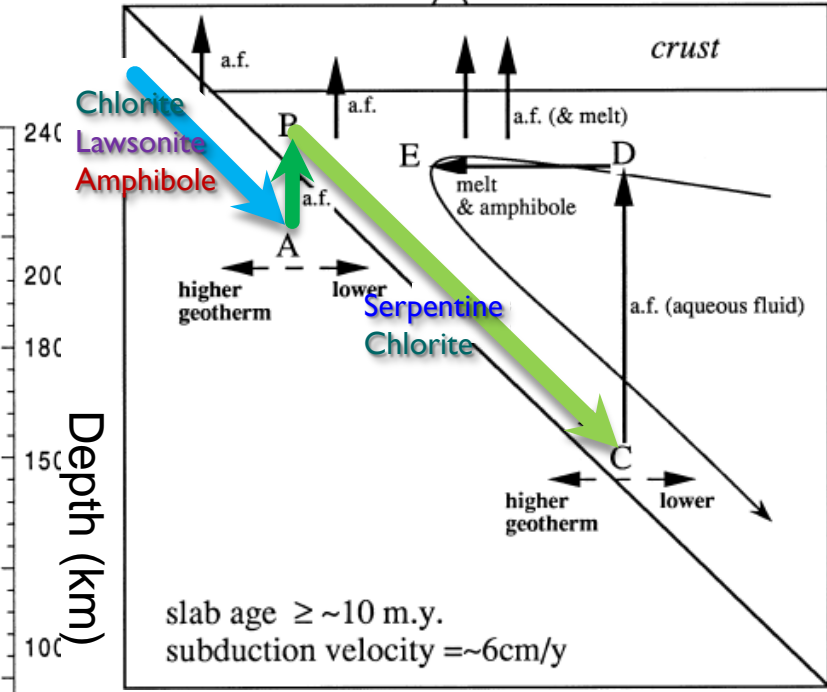


Talcの安定領域

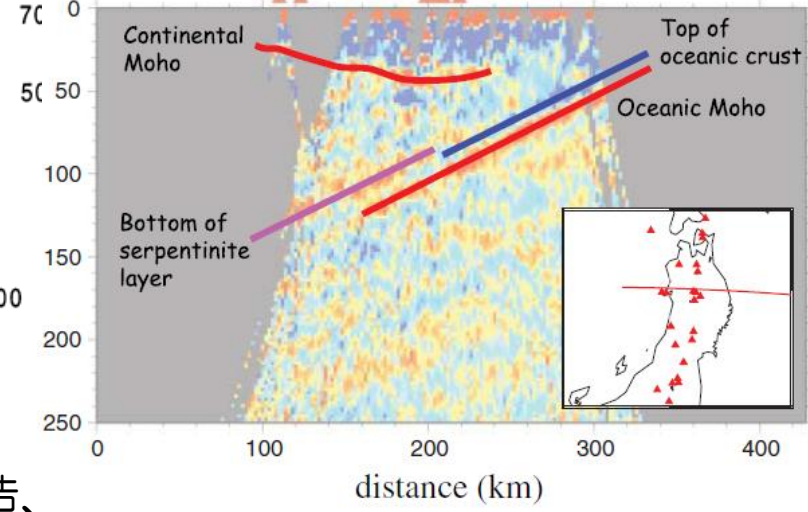
地球内部へ水を運搬・貯蔵する重要な含水鉱物

鉱物学的観点よりこれらの層状含水鉱物の高压構造、弾性について研究する。

volcanic front
Iwamori 1998 EPSL



Kawakatsu and Watada (2007)



フィロケイ酸塩の構造

- ▶ フィロケイ酸塩:水素結合, SiO_4 4面体層, MgO_6 八面体層からなる層状含水鉱物 (e.g. mica, serpentine, talc, chlorite etc.)

Serpentine

低温相 (below 300°C): **Lizardite**, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9\text{H}_4$

高温相 (200-600°C): **Antigorite**, $\text{Mg}_{45}\text{Si}_{32}\text{O}_{138}\text{H}_{58}$

Chlorite, $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}, \text{Al})_{12}[(\text{SiAl})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_{16}$

Clinochlore: $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Talc, $\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

One-layered triclinic, two-layered monoclinic and two-layered orthorhombic polytypes have been reported.

Very weak or almost no hydrogen bond!

Lizarditeの結晶構造

Lizardite ($Mg_3Si_2O_9H_4$)

Trigonal

Space group: $P3_1m$ (no.157) 0 GPa

(18 atoms in unit cell)

Mg x3 (c) : 0.3311, 0, 0.4585

Si x2(b) : 1/3, 2/3, 0.079

O x1(a) : 0, 0, 0.3090

O x2(b) : 1/3, 2/3, 0.2969

O x3(c) : 0.6641, 0, 0.5898

O x3(c) : 0.5129, 0, 0.9967

H x1(a) : 0, 0, 0.1771

H x3(c) : 0.6504, 0, 0.7217

$a = 5.3631 \text{ \AA}$

$c = 7.4166 \text{ \AA}$

20 GPa

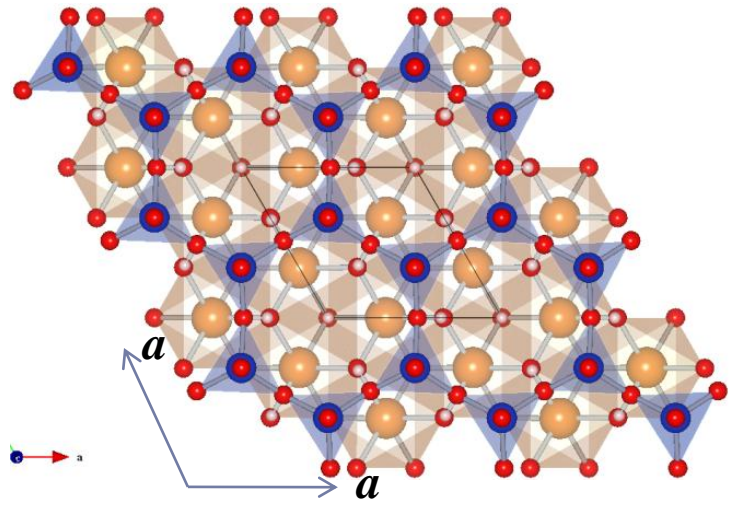
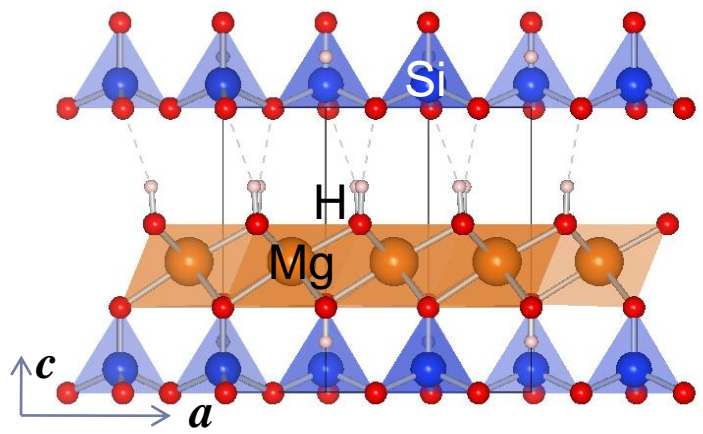
$a = 5.0830 \text{ \AA}$

$c = 6.8264 \text{ \AA}$

Cf. (Balan et al. 2002)

$a = 5.327 \text{ \AA}$

$c = 7.254 \text{ \AA}$



密度汎関数理論 (DFT)に基づく第一原理電子状態計算
 擬ポテンシャル+平面波基底(Quantum-espresso)
 高压構造, 弾性

Lizardite ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$)

Antigorite ($Mg_{45}Si_{32}O_{138}H_{58}$) → SSS026-05 (5月26日 14:45 - 15:00)

高压結晶構造

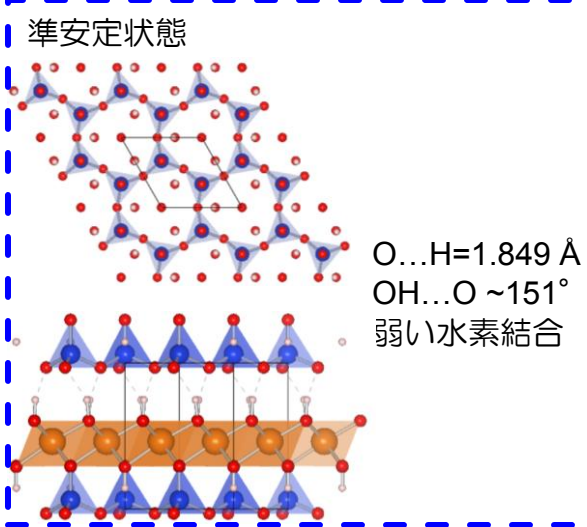
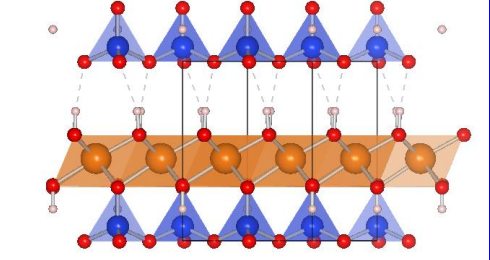
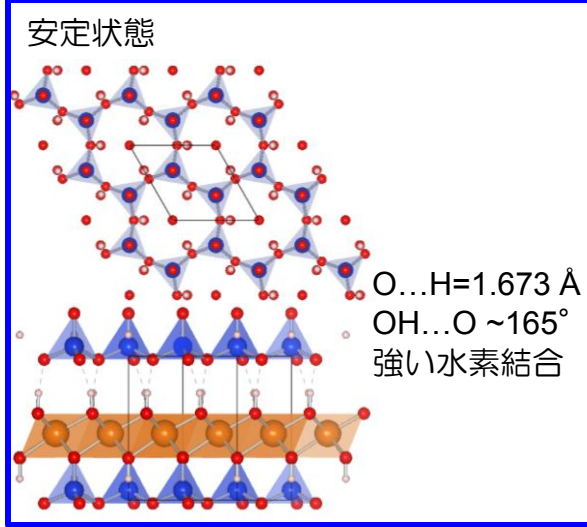
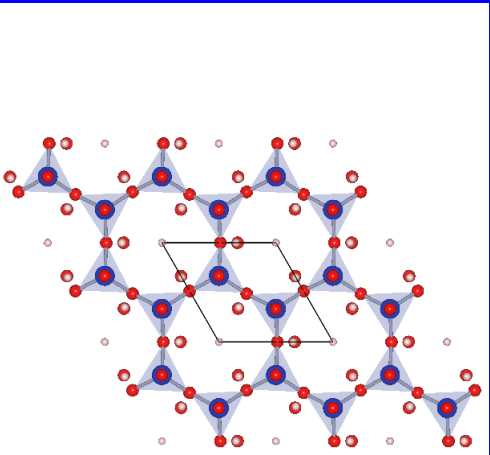
Lizardite

10 GPa以上においてc軸の圧縮挙動の変化

水素結合の強化

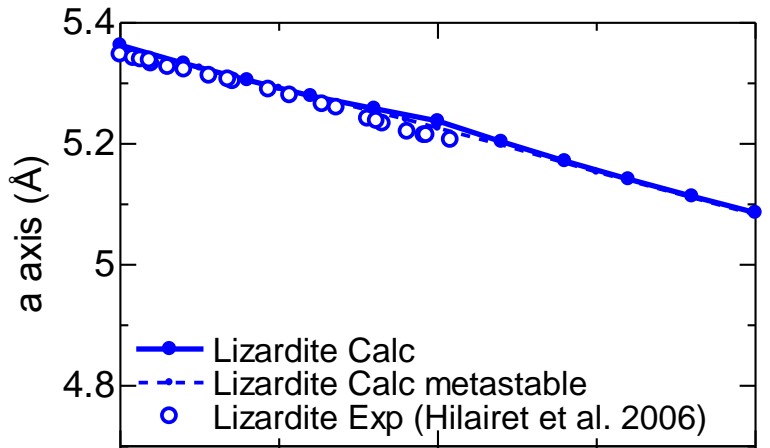
正6員環構造

歪6員環構造

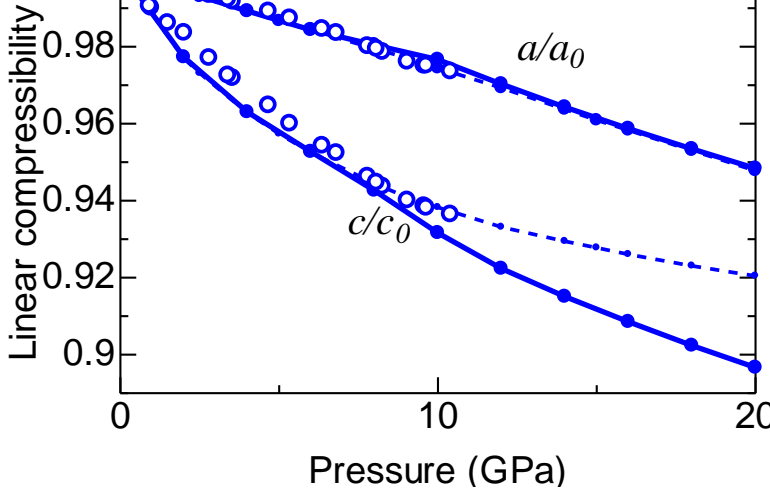
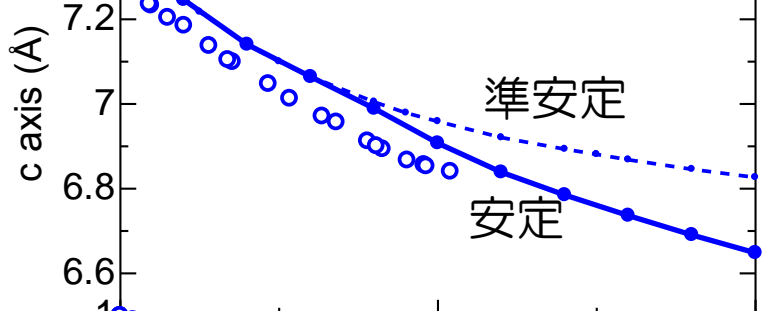


水素結合距離

$O...H=2.168 \text{ \AA}$



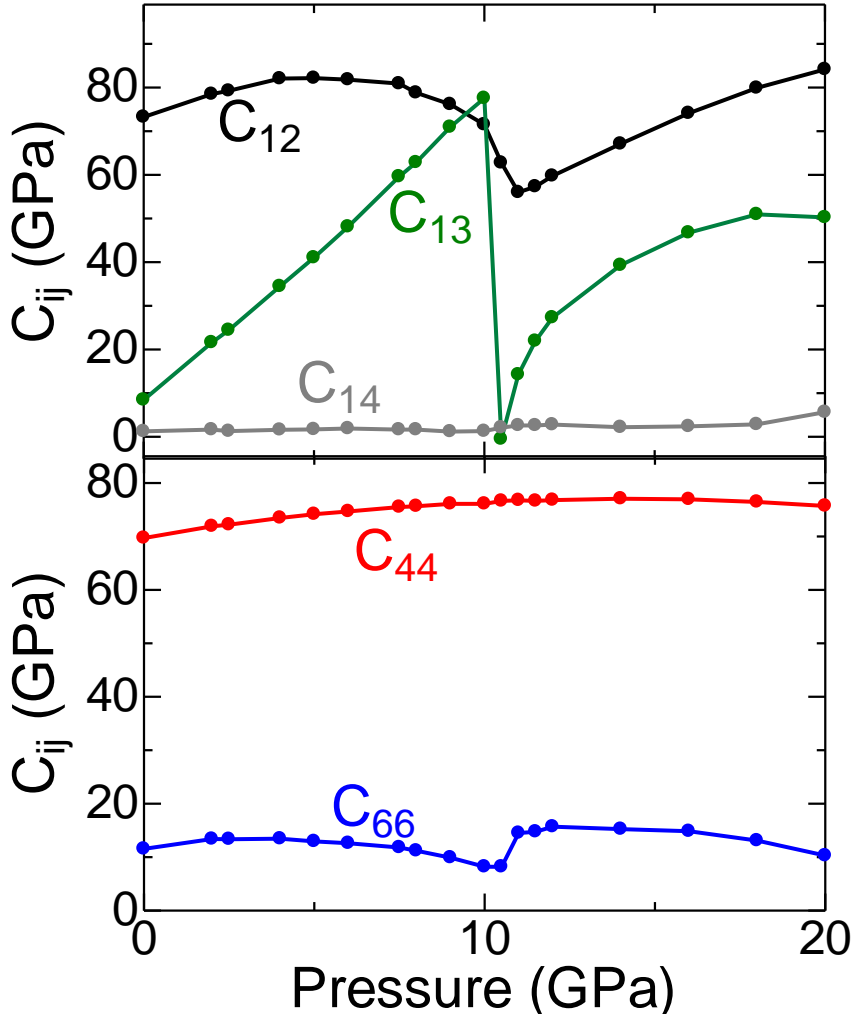
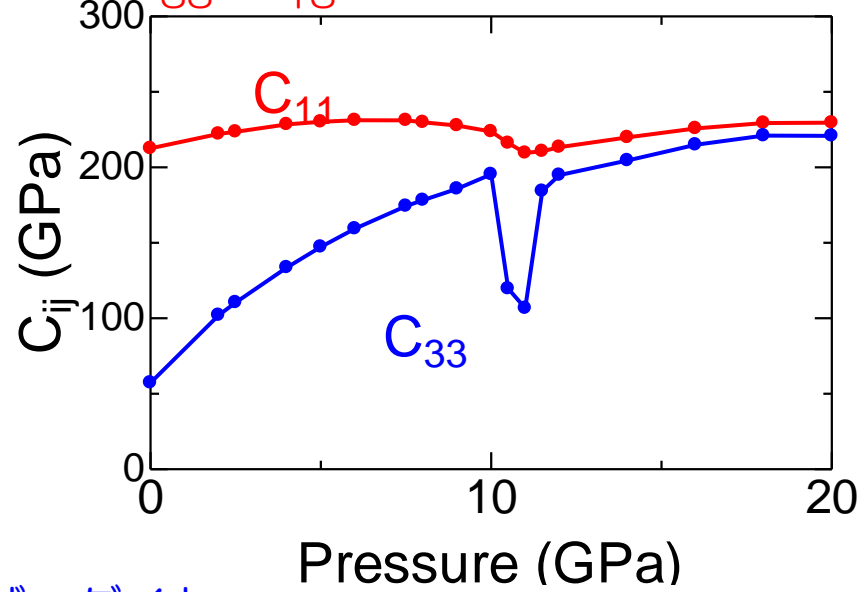
Regular hexagonal rings Distorted rings



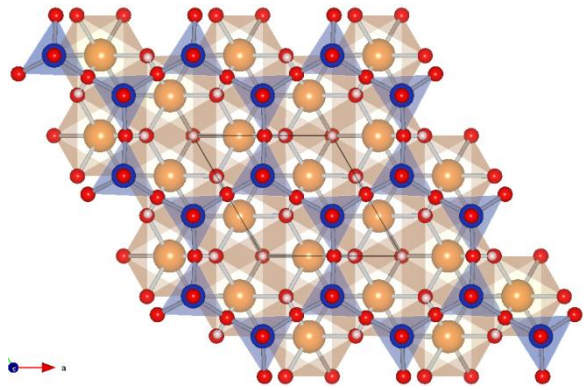
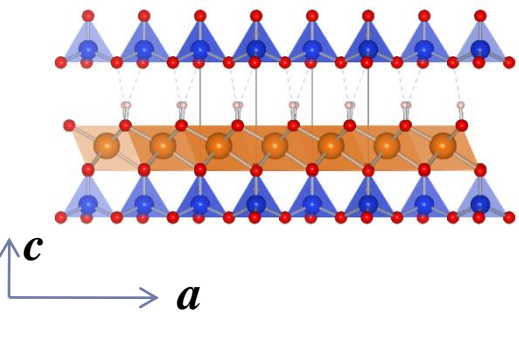
弾性定数

Trigonal: 6 elastic constants: C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , $C_{66}=(C_{11}-C_{12})/2$

水素結合の強化によるc軸の圧縮挙動の変化に関連し、約10 GPaにおいて急激な C_{33} , C_{13} の軟化



リザーダイト



ボロンの安定性条件

(Born and Huang 1954)

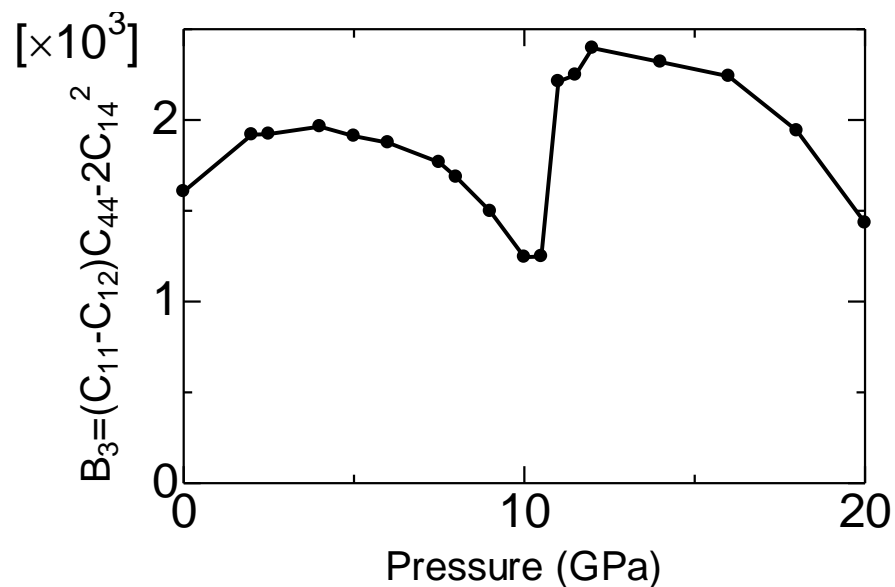
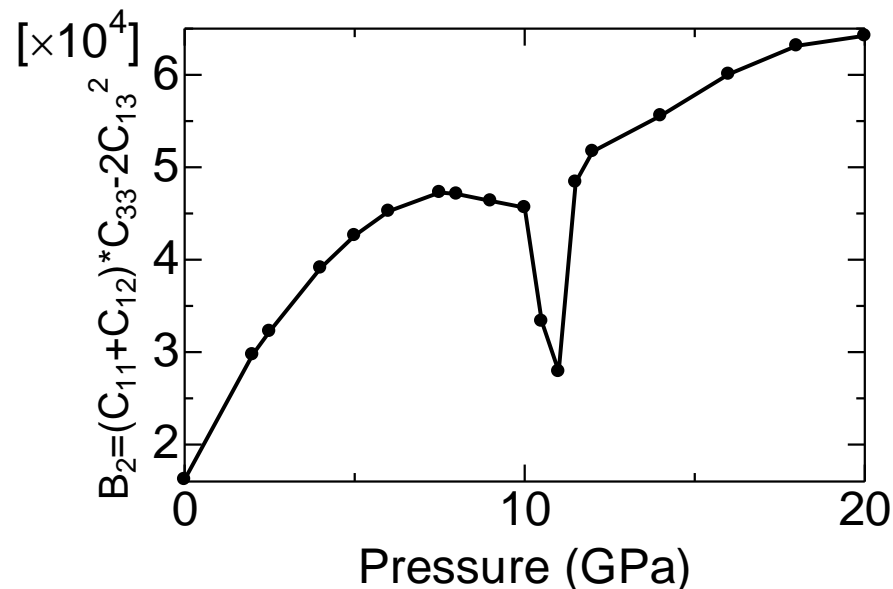
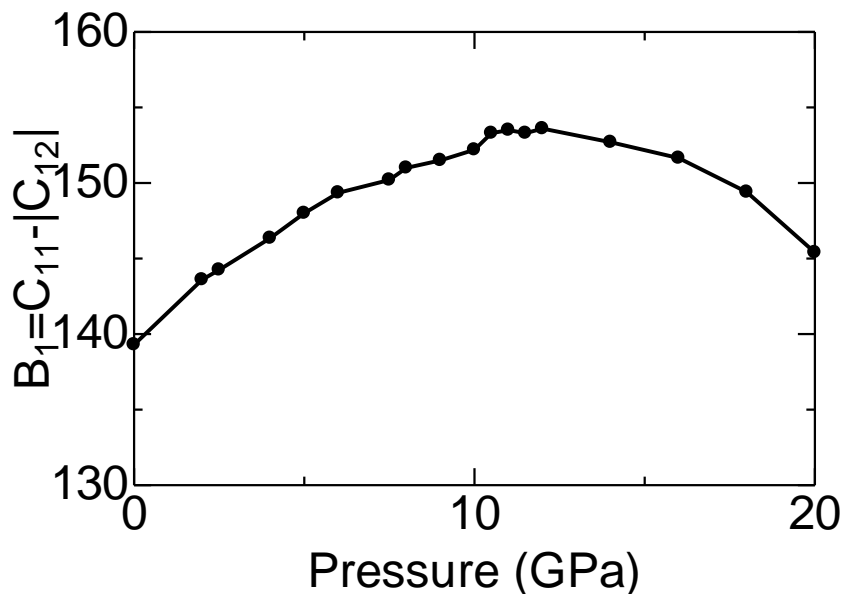
For a trigonal system,

$$\mathbf{B}_1 = C_{11} - |C_{12}| > 0,$$

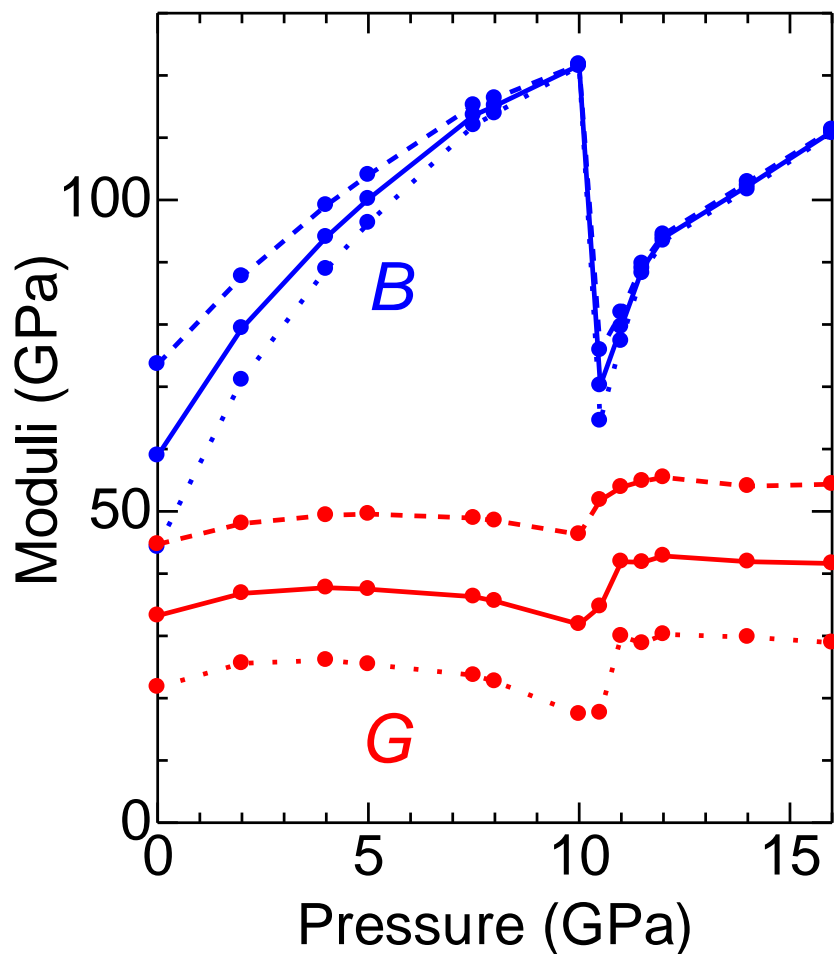
$$\mathbf{B}_2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0,$$

$$\mathbf{B}_3 = (C_{11} - C_{12})C_{44} - 2C_{14}^2 > 0.$$

B_1, B_2, B_3 が正＝力学的に安定



体積弾性率・剛性率



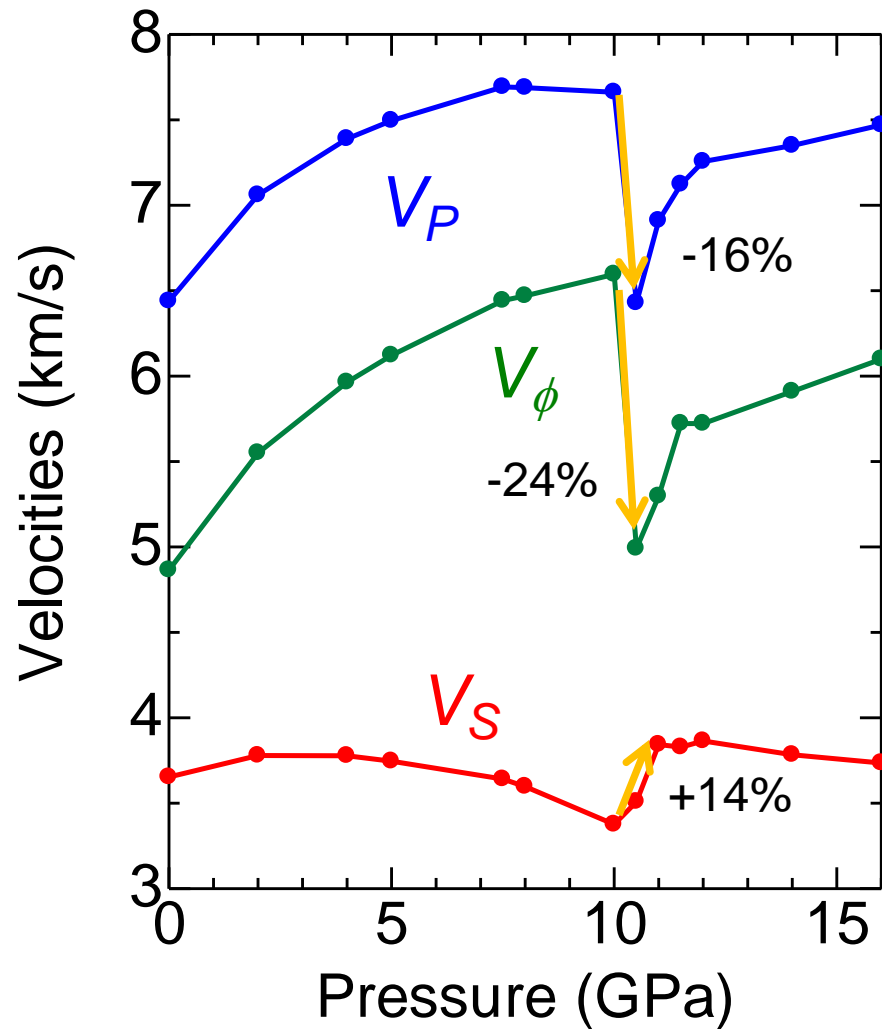
- : フォークト平均
- : ロイス平均
- : ヒル平均

$B_0 \sim 68$ GPa (Exp. Hilairet et al. 2006)
 $G_0 \sim 34$ GPa (Exp. Christensen 2004)

体積弾性率 B は圧力に伴い増加するが、約 10 GPa において急激に減少する。一方で、剛性率 G はほとんど圧力依存性を示さず、約 10 GPa で急に増加する。

Voigt : Uniform strain
Reuss : Uniform stress

速度



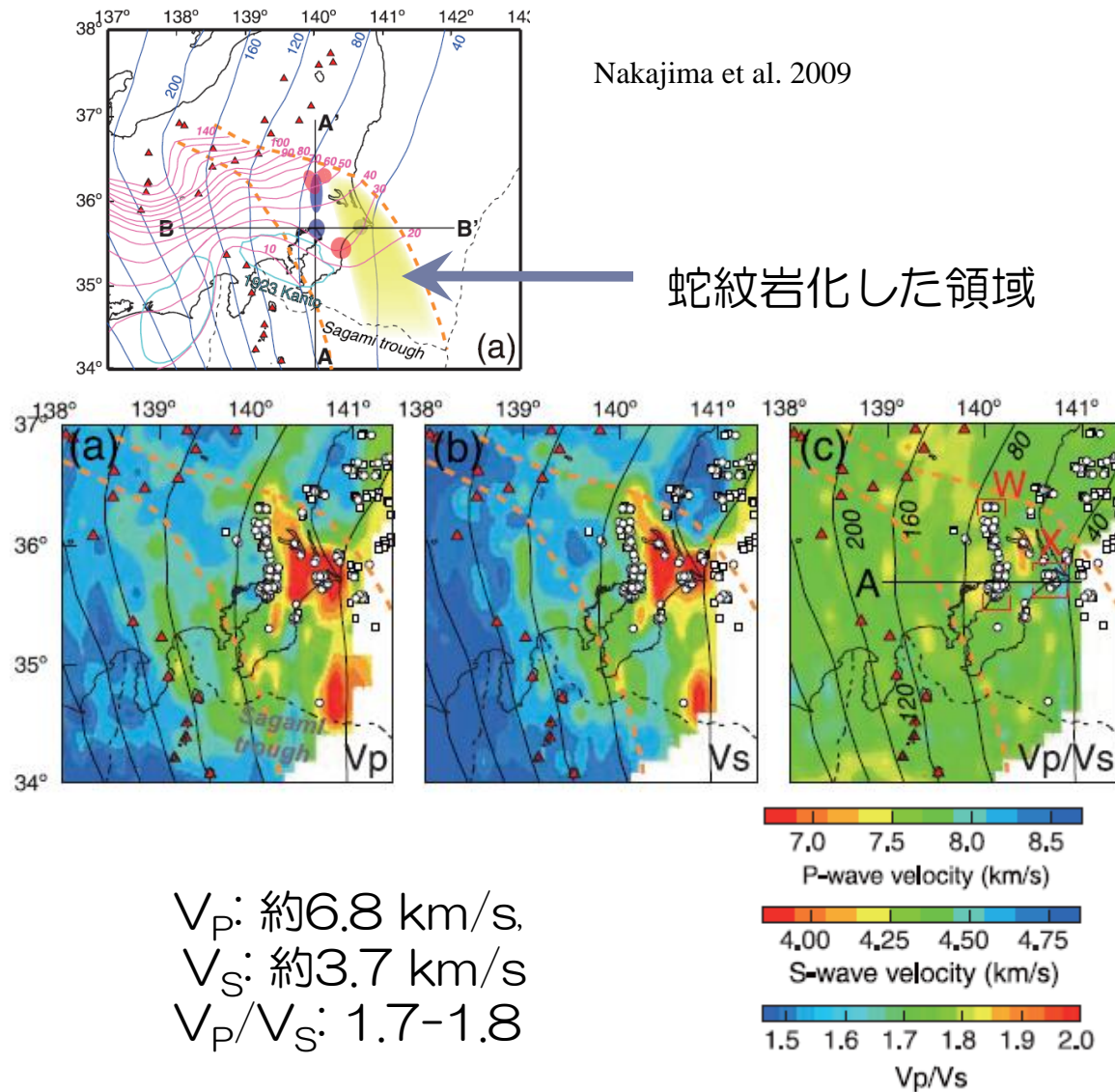
弾性異常に伴う速度変化
約10 GPa

V_P	-16%
V_ϕ	-24%
V_S	+14%

ただし、この弾性異常は地球内部での安定圧力領域外で起こる現象である。

Nakajima et al. 2009

蛇紋岩化した領域



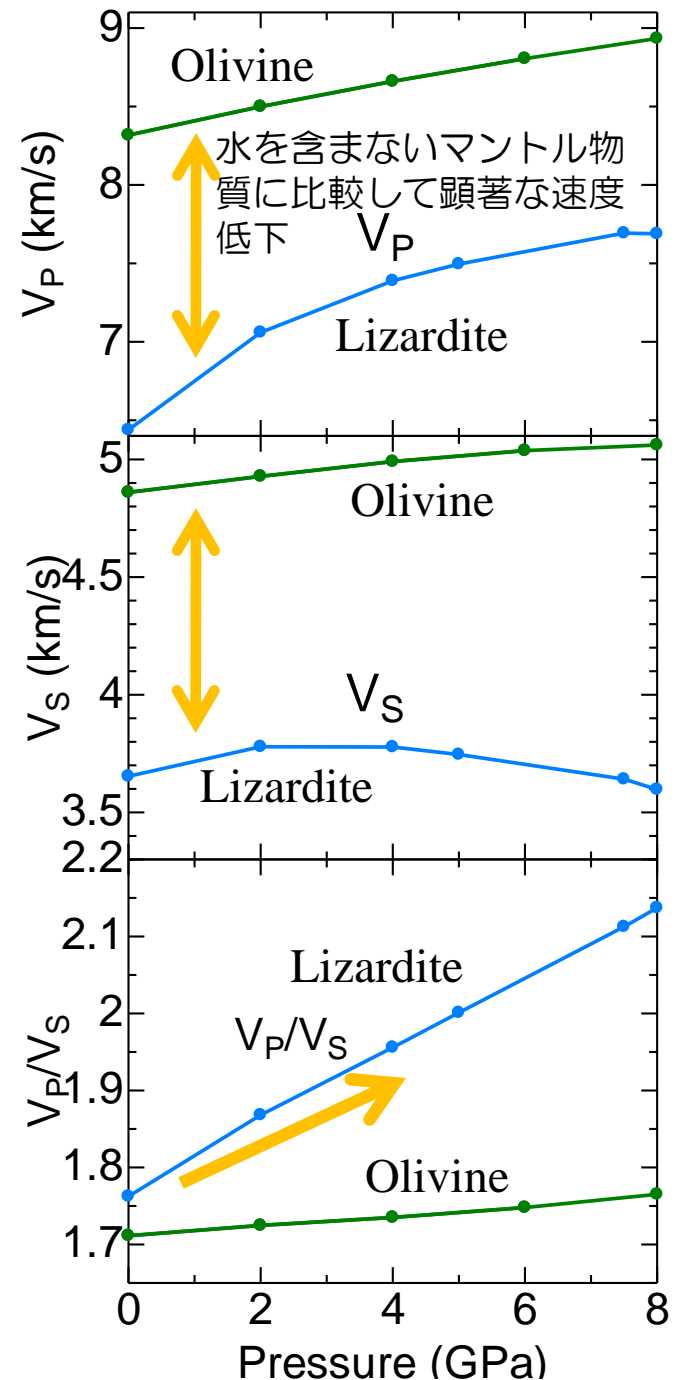
V_P : 約6.8 km/s
 V_S : 約3.7 km/s
 V_P/V_S : 1.7-1.8

仮にLizarditeが低速度領域の原因であると仮定すると

蛇紋岩化率 = 50-100%

at 30-40 km depth (~1GPa)

温度効果・fluidの存在?



結論

第一原理電子状態計算法を用いてLizarditeの圧縮挙動と弾性について調べた。

約10 GPa付近においてC軸の圧縮挙動の変化が見られた。またそれに伴い弾性定数の急激な低下が起こった。

この弾性異常はLizardite構造中の SiO_4 六員環がつぶれることと、それに伴う水素結合の強化が引き起こしていると考えられる。

Lizarditeの弾性軟化はボルンの安定条件を満たしており、弾性的には安定であることを示している。

Talcやchloriteのような SiO_4 六員環をもつ構造も同様の振る舞いを起こす可能性がある。