博士（理　学）　鈴　木　　覚

学位論文題名

Roles of water on grain boundary migration of quartz -HighT-P experiments, in-situ IR measurements at high-T and molecul ardynamic simulations-

（石英の結晶粒界移動における水の役割－高温高圧実験および高温その場赤外分光測定，分子動力学計算によるアプローチ）

学位論文内容の要旨

地殻を構成する岩石の鉱物結晶内部や結晶粒界には微量の水および水素が存在し，岩石の変形挙動や物質移動に重大な影響を与えている．粒界に存在する水は，粒界拡散を主要メカニズムとする変形挙動や結晶成長において促進作用があることがわかっている．一方，結晶中の水および水素は塑性変形の際に，その流動応力を著しく低下させることが知られている．このような，変成変形作用における水の役割を理解するためには，岩石中における水の分布とその状態，および高温高圧条件下での水の挙動について詳しく知る必要がある．そこで，この論文では，石英結晶内部や粒界にある水の役割や状態について高温高圧実験および高温その場赤外分光測定，分子動力学計算を行った．

本論文の第１章では，石英細粒多結晶集合体における結晶粒界移動に対する水の影響およびその過程での多結晶組織変化に起因する水の化学種の変化について報告する．水が結晶粒界移動に与える影響を調べるため，異なる水—岩石比で高温高圧実験を行ったところ，水は結晶粒界移動速度を著しく増加させることがわかった．これは，粒界に存在する水が，結晶粒界移動過程の溶解や粒界拡散過程を促進させるためであると考えられる．結晶粒界移動速度の見かけの活性化エネルギーは，98kJ/mol でシリカの溶解過程（67～89 kJ/mol）のそれに最も近かった．すなわち，結晶粒界移動を，溶解，拡散，沈殿結晶化の連続過程と考えると，その律速過程は，消滅する結晶からシリカが離脱する過程が律速過程であることを示唆していると考えられる．しかし，粒界移動速度が成長する面の結晶学的な方位への強い依存性があることから，結晶化過程が律速過程であるという考えのほうが，現象論的に実験結果を説明できる．もしそうであれば，見かけの活性化エネルギーは，結晶化過程のなかでもシリカが結晶表面に吸着してからキンクで結晶化されるまでの表面拡散過程のものである可能性がある．

次に，赤外分光測定により，結晶粒界移動によって成長した石英多結晶体の水の分布や結合状態を調べた．粒界には主に，分子状の水が存在し，吸収帯の位置，形状から判断して，バルクの水に近い構造を持つと考えられる．しかし，実験の初期段階の試料には，氷に類似の赤外吸収スペクトルが観察されることから，狭い結晶粒界（～10nm）には，氷のような構造化された水が常温でも存在すると考えられる．一方，結晶内部には，後述の OH 結合種や流体包有物中にあると思われる分子状の水のスペクトルが観察された．また，結晶内部でも氷に類似のスペクトルが観測された．これは，極めて小さな流体包有物に存在する水に関連すると考えられる．以上のように，従来報告されていた，粒界の３重点や流体包有物に存在する水に加え，狭い粒界や結晶内部の小さな領域にある構造化された水の存在の可能性が指摘された．特に，後者は，粒界拡散や水軟化現象において重要な役割を果たすと考えられる．

本論文の第２章では，変成作用条件下における変成岩中の水の状態を理解するために，石英中の OH 結合種の高温その場赤外吸収測定を行った結果，および分子動力学計算による石英中の OH 結合種のシミュレーションの結果について報告する．第１章では，結晶中およ

び粒界に存在する水の結合種について，常温常圧下で測定し帰属や分布について議論した．しかし，実験や変成作用時の高温高圧条件下では水の状態も変化すると考えられる．そこで，この研究では，変成岩の石英中に一般的に観察されるOH結合種について高温その場赤外分光測定を行い，赤外スペクトルの変化からOH結合の化学状態の変化について研究した．まず，天然の石英単結晶を測定すると，高温では，常温で観察される吸収帯のうち，アルカリイオンに関連するOH結合種が不安定となり，Siを置換したAlに関連したOH結合種OH（Al）に変化する様子が，その場観測された．次に，OH結合種の温度に対する変化だけを見るために，上記の反応を十分に終了させた後，高温その場観測を行った．その結果，スペクトルの吸収強度は高温で著しく減少し，振動数は結晶構造の変化と関連して変化することがわかった．強度の変化は石英の結晶構造の変化だけでなく，OH結合の電荷分布が変化している可能性が示唆された．また，OHの振動数の変化は，低温—高温型相転移と密接に関連していることがわかった．しかし，その変化は，実測の相転移温度よりも10℃ほど低く，OH(Al)周辺の結晶構造は相転移温度よりも低い温度で高温型石英の構造に変化していることが示唆された．

以上の研究から，OH結合種は石英の結晶構造と相互作用を起こすことによって，その結合状態を高温で変化させることが示唆された．しかし，その詳細については，OHの量が微量（数百ppm程度）なため，赤外分光法以外の方法で研究を進めることは困難である．特に，伸縮振動方向や水素結合構造についての情報が少ない．そこで，分子動力学法を用いて，石英およびそこに含まれる水の化学種をコンピューター上で再現することを試みた．最初に石英のポテンシャルパラメーターを，常温常圧下の石英の格子定数を再現するように決定した．そのポテンシャルを用いて，温度圧力を100～2000K，6GPaの範囲で制御して，格子定数や，密度，モル体積，エンタルピー，モル熱容量の変化を計算した．その結果，低温—高温型の石英の相転移による，格子定数の変化や熱容量の異常な増加を再現することができた．しかし，相転移温度は，実測のそれよりも100Kほど高く，また高温型石英の格子定数も0.05Åほど大きい．このことは，ポテンシャルモデルに結合の方向性を取り入れていなかったことによると考えられる．石英中の水については，OH（Al）とSi⇔4Hの2つのタイプについて計算を行った．OH(Al)は，変成岩中の石英や鉱床の石英によく見られるタイプの水OHである．計算により，石英のc軸に垂直な方向への伸縮振動の様子が再現できた．結合距離の自己相関関数よりOHの伸縮振動スペクトルを計算し，実測のそれと比較した．実測では，3つの振動モードが報告されているが，計算では，100Kでおおよそ2つ，300Kでは5つ以上の振動ピークが認められた．最も状態密度が大きかったのは，3400cm^{-1}付近で，より低波数側で状態密度は低い．このことから，OHが複数の酸素と水素結合を形成していることが推測される．Al－OHを加えたことによる，石英のα–β相転移温度の変化は顕著ではなかった．Si⇔4H型の欠陥は，石英の水軟化現象における水の供給源であると考えられており，これまで理論的な研究を中心として行なわれてきた．しかし，熱力学的に予測される，欠陥濃度は極めて低く（数ppm），IRスペクトルをはじめその構造や性質は全く分かっていない．そこで，この研究では，MD計算からOHの振動スペクトルを計算することを試みた．その結果，3400cm^{-1}にピークを持ち，低波数側に尾を引いた非対称型のスペクトルが得られた．また，4つのHはそれぞれ異なる振動スペクトルをもつことがわかった．このことは，水素結合状態がそれぞれのHに対して異なることに起因すると考えられる．

本研究により，水が石英の結晶粒界移動の速度を促進すること，及びそのメカニズムに深く関わっていることを明らかにした．また，高温高圧条件下における石英の多結晶組織発達に伴い，水の分布や化学状態が変化することを明らかにした．赤外測定と分子動力学計算より，水の化学種は石英の結晶構造と相互作用を起こし高温でその状態が変化することを明らかにした．これらの多結晶組織変化や温度条件の変化に起因する水の状態変化は，粒界拡散や水軟化現象の定量化の基礎となる．

学位論文審査の要旨

主　査　教　授　中嶋　悟

副　査　教　授　藤野清志

副　査　教　授　河村雄行（東京工業大学大学院理工学研究科）

副　査　教　授　Kohlstedt, David, L.（米国ミネソタ大学地質・地球物理学科）

学位論文題名

Roles of water on grain boundary migration of quartz -HighT-P experiments, in-situ IR measurements at high-T and molecul ardynamic simulations-

（石英の結晶粒界移動における水の役割－高温高圧実験および高温その場赤外分光測定，分子動力学計算によるアプローチ）

近年，地球科学的現象，特に地殻やマントルでの動的過程における水の作用の重要性については，多くの研究者が指摘しているにもかかわらず，その詳細は未だに明らかにされていない．それは，岩石中の水の化学形態とその分布が不明であり，また水の影響が定量的，実証的に検討されていない事による．

本論文では，水存在下における石英の結晶粒界移動実験を行い，高温高圧下での粒界移動速度とその結晶方位依存性や温度依存性（活性化エネルギー）を定量的に求めた．その結果，律速過程は，従来想像されていたような粒界での拡散ではなく，表面での結晶化であることがわかった．また，結晶粒界移動の進行とともに，様々な化学状態の水の存在とその変化が顕微赤外分光法で確認でき，特に狭い結晶粒界に束縛された新しい水の化学形態（氷に近い「かたい」水）が発見された．この実験結果は，地殻での岩石の流動や変形等の動的過程の速度を支配する構成則とそれに対する水の影響を初めて定量的に示したものである．

次に，地球内部での石英結晶内に存在する水の状態をその場観測するため，高温顕微赤外分光法により，石英中で最も普遍的に存在するAl（OH）結合の温度変化を調べた．その結果，温度上昇とともに水素結合距離が増大するものの，より高温では，振動数が変わらずモル吸光係数が低下する事が認められ，双極子モーメント（OH結合距離）の変化と解釈された．さらに，石英—OH系の分子動力学シミュレーションを行い，OH結合の伸縮振動スペクトルを実測と比較した．

これらの研究で，著者は，石英の結晶粒界移動における水の影響と，石英中の水の物理化学的状態について，新しい知見を得，地殻の動的過程の定量化に貢献するところ大なるものがある．

よって，著者は，北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める．