

## 微結晶質石英集合体中における粒界水拡散：高温その場赤外分光法

## Grain boundary water diffusion in microcrystalline quartz aggregates: high temperature in-situ infrared spectroscopy

# 福田 惇一 [1]; 中嶋 悟 [1]; 桐野 裕介 [1]

# Junichi Fukuda[1]; Satoru Nakashima[1]; Yusuke Kirino[1]

[1] 阪大・理・宇宙地球

[1] Dept. Earth &amp; Space Sci., Osaka Univ.

鉱物粒界や空隙中に保持された液体様水の粒界拡散現象は地球の様々なダイナミクスを支配していることが知られている。しかし、粒界拡散について、その拡散係数は限られた報告しかなく、より系統的な研究が必要である。そこで本研究では微結晶質石英の集合体である玉髓を用いて、高温その場顕微赤外分光法により、脱水に伴う粒界拡散現象について報告する。試料は北海道渡島支庁長万部町産の玉髓を用いた。本試料は肉眼で $\sim 150 \mu\text{m}$  間隔の白色とわずかな灰色のストライプが見られる（わずかに瑪瑙質）。偏光顕微鏡下ではファイバーの $\sim 2 \mu\text{m}$  間隔での規則的な消光（Runzelbanderung）が観察される（すなわち length-fast chalcedony）。Si-OH と H<sub>2</sub>O の水の量はそれぞれ  $4500\text{cm}^{-1}$  と  $5200\text{cm}^{-1}$  の赤外吸収バンドから 0.3 wt%、0.2 wt% と見積もられた。また、77 K での気体窒素の加減圧に伴う脱着させ、BJH 法により細孔分布を求めた。2 nm オーダーの細孔が卓越し、最小窒素分子（約 0.43 nm）以下、最大 8 nm 程度の細孔も存在することが確認された。

このような組織を持つ微結晶質石英を用いて  $3 \times 3 \text{ mm}$ 、 $130\sim 240 \mu\text{m}$  厚の薄片を作成し、 $350\sim 500$  において高温その場赤外スペクトルを測定した。我々は過去の研究で、室温から  $400$  における高温その場の水の状態について報告している（Fukuda and Nakashima in press）。室温の赤外吸収スペクトルにおいて、 $3585\text{cm}^{-1}$  に Si-OH のピーク、 $3425\text{cm}^{-1}$  にピークを持った  $3000\sim 3800\text{cm}^{-1}$  における H<sub>2</sub>O のブロードな吸収帯が見られる。両者のピーク位置はそれぞれ  $3.6\text{cm}^{-1}/100$ 、 $30\text{cm}^{-1}/100$  で高波数側へシフトする。これは Si-OH は温度上昇と共に熱膨張により水素結合距離が増加、H<sub>2</sub>O は低配位水が増加したことによると考えられる。 $500$  その場赤外吸収スペクトルにおいて、 $3603\text{cm}^{-1}$  に Si-OH のピークが  $3000\sim 4000\text{cm}^{-1}$  に H<sub>2</sub>O のブロードな吸収帯が観測された。保持時間とともにブロードな吸収帯が減収するにつれて、 $3730\text{cm}^{-1}$  のバンド、次いで  $3660\text{cm}^{-1}$  付近にバンドが現れてくる。 $3730$ 、 $3660\text{cm}^{-1}$  のバンドはそれぞれ、完全孤立 Si-OH、わずかに水素結合した孤立 Si-OH と考えられている。また、これら 2 つの Si-OH のバンドは H<sub>2</sub>O の脱水により出現すると考えられている。次に  $500$  加熱から室温に急冷した試料薄片の赤外吸収スペクトルを測定した。室温でのスペクトルは Si-OH、H<sub>2</sub>O のバンドが良く分離されおり、脱水種を特定することができる。 $500$  での保持時間と共に急冷した室温のスペクトルにおいて  $3740$ 、 $3660\text{cm}^{-1}$  に付加的なバンドが見られるようになる。これは高温その場スペクトルで同様の波数域において見られた種と対応する。また、 $3585\text{cm}^{-1}$  のバンドはあまり減少せず、 $3425\text{cm}^{-1}$  の H<sub>2</sub>O のバンドが優位に減少することが確認された。よって、 $500$  以下では Si-OH はあまり脱水せず、H<sub>2</sub>O が粒界を伝って拡散脱水すると考えられる。

$350\sim 500$  の高温その場スペクトルにおいて、 $3000\sim 4000\text{cm}^{-1}$  のバンドエリアの減少は主に H<sub>2</sub>O の脱水と考えた。H<sub>2</sub>O の脱水を試料薄片の厚み方向のみへの拡散と仮定し、時間に対して、バンドエリアの減少についてフィッティングを行った。フィッティングは上記のモデルで良くフィットすることができ、得られた拡散係数は例えば  $350$  で  $10(-14)\text{m}^2/\text{sec}$  程度、 $500$  で  $10(-12)\text{m}^2/\text{sec}$  程度である。アレニウスプロットから得られた活性化エネルギーは  $115 \pm 17\text{kJ/mol}$  である。本研究による H<sub>2</sub>O の脱水に伴う拡散係数、活性化エネルギーは Farver らのグループが H<sub>2</sub>18O ドープにより求めた quartzite、カルサイト集合体の粒界拡散の値と近い値を取り、彼らの石英単結晶中の水拡散の値と比較すると拡散係数は 6 桁程度も早く活性化エネルギーは半分程度であることが分かる。