

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2006～2008

課題番号：18540468

研究課題名 (和文) 結晶質岩石の粒界水：粒界拡散と粒成長への役割

研究課題名 (英文) Water in the grain boundaries of polycrystalline rocks:
Its role in grain boundary diffusion and grain growth

研究代表者

中村 美千彦 (NAKAMURA MICHHIKO)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：70260528

研究成果の概要：

地球の地殻・最上部マントルを構成する岩石の結晶粒界には、水（粒界水）が含まれていることが多い。このような水が、岩石の物性や物質輸送特性に与える影響を、高温高压実験によって定量的に明らかにした。かんらん石と単斜輝石からなる岩石の粒成長速度は、粒界水の存在によって高速化するため、水を多く含む、沈み込み帯の楔型マントルでは、無水に近いマントルに比べて粒度が粗く、実効的な粘性が高い可能性があることがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	900,000	0	900,000
2007年度	1,690,000	390,000	2,080,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,490,000	660,000	4,150,000

研究分野：岩石学・火山学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：岩石粒界、粒界拡散、結晶粒成長

1. 研究開始当初の背景

これまで、地球の地殻～最上部マントルに相当する、数 GPa 以下の圧力では、全ての珪酸塩鉱物は水に対し 0° より有意に大きい二面角を持つことが知られている。従って、多結晶体の二次元粒界には通常の流体と同じ性質を持つ水（バルク水）の膜は存在せず、鉱物表面がごく少量の水に水和したような状態になっていると考えられている。本研究では、このような水を“粒界水”と呼び、独立した流体相としての間隙水とは区別する。この粒界水の量や存在形態は、

これまでも多くの注目を集めてきた。その理由は、粒界水が ①岩石の結晶粒成長や動的再結晶の速度、弾性波速度やその異方性、電気伝導度などの諸物性に影響を与えること ②岩石-流体間における元素や同位体の輸送特性を左右するため、マントルメタソマティズムや地殻の岩石-流体反応メカニズムの理解や、岩石中の化学組成・同位体組成分布の解釈において重要であること ③地殻深部に存在する水は、地下水循環の最も深い部分を担っているため、特に大陸域での水資源の把握に重要であること

と、などである。

しかしながら、高温高压状態での縮った鉱物粒界の幅や粒界水の存在量やその物性への影響、そこでの化学反応など、“wetな粒界”の性質については、十分に理解されていなかった。一般に、高温高压下での岩石粒界の幅は1-10nm以下と考えられており、そこに存在する水分子やOH基の量はごく微量である。また、常温常圧に冷却された試料を観察しても、高温高压下とは粒界の状態が大きく変化している可能性がある。そこで、本研究では次の二つを研究期間内の具体的な目標に設定した。

2. 研究の目的

最上部マントル岩石の粒成長（粒界移動）・粒界拡散速度に対する、結晶粒界の水の効果を定量的に明らかにする。岩石の結晶粒界は、間隙水（自由水）と共存する場合には、いわば水に飽和した状態にある。このような条件下で(1)結晶粒成長および(2)粒界拡散実験を行うことによって、粒界水の粒界拡散速度・粒成長（粒界移動）速度に対する影響を定量的に明らかにする。

(1)結晶粒成長実験

岩石の鉱物粒径は高温高压下における岩石流動を支配する重要なパラメータの一つである。拡散クリープなどの変形機構は粒径に強く依存する。粒成長は動的再結晶と同様に、粒径を支配するプロセスの一つであり、地球内部における岩石流動を理解する上で重要なプロセスでもある。

これまでに、単一相からなる岩石(単相岩)での粒成長実験は多数なされており(例えば Tullis and Yund, 1982)、粒成長速度は温度だけではなく水や酸素 fugacity といった要素にも影響されることが知られている。特に、かんらん石のみからなるダナイトでの粒成長の速さは水の有無に大きく依存することが報告されている (Karato, 1989)。しかし、天然の岩石のほとんどは二つ以上の鉱物相からなる多結晶体(二相岩)である。そのため、天然での粒成長における水の効果を正確に把握するには含水条件下における二相岩の粒成長実験が不可欠である。そこで、本研究では水を含んだかんらん石-単斜輝石系(ウェーライト)での粒成長実験を行った。なお、粒成長における水の効果については、得られた実験結果を無水条件下でのウェーライトにおける粒成長実験 (Ohuchi and Nakamura, 2006) の結果と比較することで評価した。

(2)粒界拡散実験

粒界移動が進行する多結晶体では、粒界

によって掃かれた領域において、鉱物-流体間の同位体組成の平衡化が、結晶内拡散のみによる場合に比べてはるかに素早く進行することが実験的に確かめられている (Nakamura et al., 2005; McCaig et al., 2006)。この GB sweeping 過程は、メタソマトイズムや部分溶融体などにおける岩石-流体間の化学輸送の速度過程を支配している可能性がある。そこでダナイト-Niの系を例として、最上部マントル条件下でピストンシリンダー型装置を用いた実験を行い、適合元素の化学交換における上記過程の効果を検証した。

3. 研究の方法

(1)高温高压実験

最上部マントルを代表する単純系の岩石として、ダナイト・ウェーライトを選んだ。出発物質はゾルゲル法によって合成し、粒界拡散実験ではフォルステライト組成、粒成長実験ではそれに加えてディオプサイドおよび両者を混合した組成のものを作成し、1-3 wt.% の蒸留水を加えた。本実験の条件では、連結した流体のネットワークが存在する(二面角 $<60^\circ$)。粒界拡散実験では図

1(a)のような実験セルデザインを採用し、周囲のカプセル素材から浸透する Ni

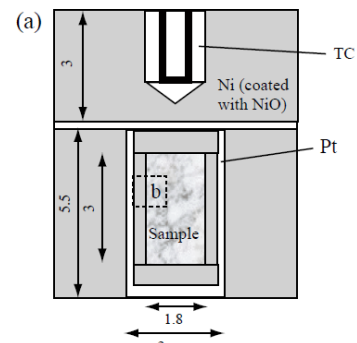
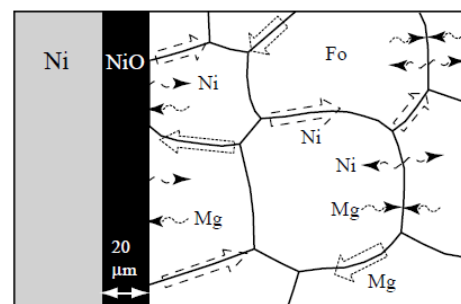


図 1

(b)



を、コンパティブル元素の代表として半アナログ的に扱う(図1b)。実験温度と圧力は、それぞれ 1200°C、1.2 GPa である。数百時間の実験の後、フォルステライト中の Ni の含有量は 5% 以下であるため、ダナイトの融点は高いまま、サブソリダスで保持される。1wt% 以上の水を加えれば、粒界は水に十分に飽和し、独立した流体相が形成される。実験産物は急冷後、切断・研磨・エッチング処理を行ったのち SEM 観察

によって結晶粒径を、E PMAによってNi濃度の定量・線分析・面分析を行った。またE B S Dによりダナイトの結晶方位を解析し、定向配列の有無や、粒界のmisorientation angleを求め、粒界移動速度や粒界拡散速度との関係を調べた。

(2) 実験産物の解析法

粒成長実験では、実験時間を変えた time studyを行い、反射電子像から平均粒径の時間発展を求め、粒成長則 ($d^n - d_0^n = kt$: d, d_0, k, t はそれぞれ平均粒径・初期平均粒径・速度係数・時間) の冪 n と粒成長速度定数 k を決定した。鉱物粒径は、各粒子の面積を求め、それと同じ面積をもつ円の直径として求めた。

粒界拡散実験では、実験時間とともに必然的に粒界移動が同時進行する。そこで、通常の粒界拡散係数の導出方法ではなく、移動する粒界に沿った粒界拡散の解析解 (Mishin & Razumovskii, 1992,

A model for diffusion along grain boundary, Acta Metall., 40, 839-845) を用いた。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

① 粒成長実験

かんらん石に富んだウェーライト(かんらん石80 vol.%以上)においては、単斜輝石は通常粒成長によって成長し、かんらん石は異常粒成長によって成長した。これと同様なことは無水条件下でも報告されているほか、本実験と無水条件下での実験との間に粒成長速度の大きな差は見られなかった。一方、比較的かんらん石に乏しいウェーライト(かんらん石70 vol.%以下)においては、かんらん石、単斜輝石ともに通常粒成長が進行した。粒成長係数 n の値を4と仮定して得られる粒成長速度定数 k_d はかんらん石、単斜輝石ともに、無水条件下の場合よりも1.6 - 6.6倍大きかった (図2)。これは、無水と

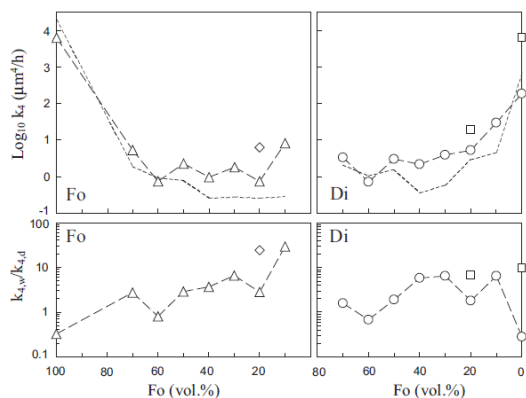


図 2

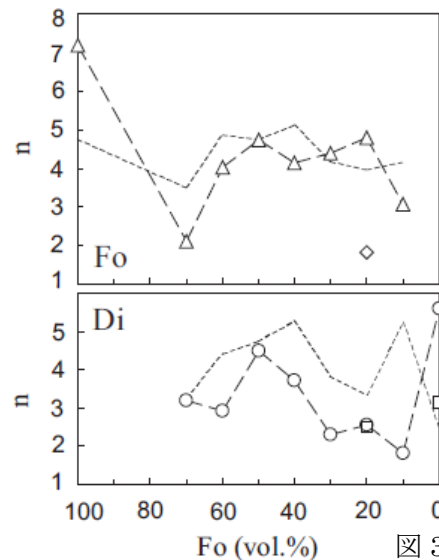


図 3

含水条件下での粒成長の速さに大きな違いをもたらすような差ではない。一方、ウェーライトにおける粒成長係数 n の値はかんらん石で2.1 - 4.8、単斜輝石で1.8 - 4.5であった。特に、体積分率の高い第一相の n の値は約2である場合が多かった (図3)。このことは、無水条件下では3以上の値しか報告されていない (Ohuchi and Nakamura, 2006) ことと対照的である。今回得られた結果は、水が存在する上部マントルにおいて $n = 2$ の通常粒成長が第一相で進行することを示唆する。粒成長が $n = 2$ の場合で進行した場合、その粒成長速度は n が3以上の場合よりも圧倒的に速いため、ウェットな上部マントルにおいては、ドライな上部マントルよりも速い粒成長が進行することが予想される。そのためにウェットな上部マントルの実効粘性は高い状態が維持されている可能性がある。

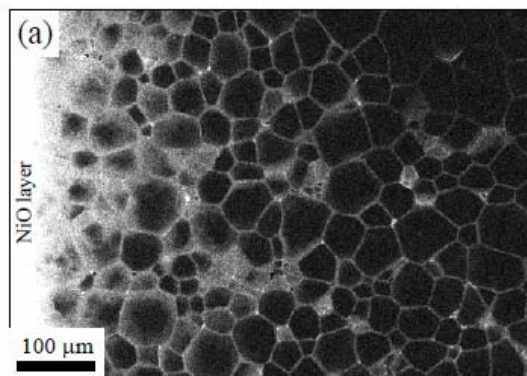


図 4

② 粒界拡散実験

移動した粒界によって掃かれた部分で、Niの濃度が選択的に上昇していることが観察された (図4: 166時間、含水量2 wt%での実験産物の反射電子像。明るい

部分が高Ni濃度を示す)。EBSDによる結晶方位の解析では、実験産物の結晶方位はランダムな分布を示し、低角粒界では、粒界異動速度と、粒界拡散速度が遅いことが確かめられた。2次元拡散モデル (Mishin & Razumovskii, 1992) を用いた実験結果の定量的な解析によれば、粒界に掃かれた部分の体積は最大約50%であり、このとき試料の平均NiO濃度は、粒界移動が起こらない場合の計算値の約4倍に達する。この結果は、岩石中での適合元素濃度変化が、粒界移動によって大幅に促進されることを示し、動的再結晶などによって細粒化した岩石ほどメタソマティズムや流体との化学平衡化が迅速に進行することを示す。また、流体と鉱物の平衡化は、拡散速度の速い元素ではなく、粒成長速度の速い鉱物に適合する元素に関して、迅速に進行すると言える。

(2) 得られた成果の位置づけとインパクト

現実的な天然の岩石を代表する二相系での粒成長則に関する系統的・定量的な実験は、我々の一連の研究の他には行われていない。また今回、粒界水の存在条件下では、無水の系に比べて粒成長速度がはるかに速いため、結晶粒径が大きくマンツルの実効粘性が高くなる可能性が指摘された。これは、水の存在下ではマンツル岩の粘性が低下するという従来の概念を覆すものであり、特に粒界水が存在すると考えられる楔型マンツルのダイナミクスを考える上で大きな成果である。

一方、Niの粒界拡散実験においては、鉱物と流体の間の化学平衡が達成される速度に関する新しい概念を提出しただけでなく、粒界移動を伴う岩石での物質輸送を、移動境界二次元拡散の理論モデルを用いて世界で初めて定量的・徹底的に解明することができた (投稿準備中)。

(3) 今後の展望

本実験によって、独立した流体相が存在するという条件としては同じでも、含水量の大小によって粒成長速度則のパラメーターが大きく変化することが明らかになった。これは、粒界の性質が水の量によって変わっていることを示す。これは、多結晶岩石の電気伝導度などの性質が、単に水が存在するかどうか、だけでは一意には決まっていけない可能性を示唆する。今後、“wetな粒界”の性質や機能性を、さらにより多角的に調べていく可能性がある。また、本研究によって確立した、高温高压下での粒界移動を可視化する技術を応用すること

によって、粒界移動のメカニズムをより詳しく調べることができると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

① 井元恒・道林克禎・大内智博・中村美千彦、ゾル・ゲル法による石英結晶試料の合成、静岡大学地球科学研究報告, 35, 45-54, 2008, 査読無し

② Ohuchi, T., Nakamura, M., Grain growth in the system forsterite–diopside–water, *Physics of the Earth Planetary Interior*, 160, 281-304, 2007, 査読有り

③ 大内智博・中村美千彦、かんらん石–単斜輝石系における粒成長、月刊地球, 30, マンツルの構造敏感性地震波特性、そして物質移動, 2007, 査読無し

④ Ohuchi, T., Nakamura, M., Microstructure evolution of aqueous fluid-bearing wehrlites: Implications for the fluid distribution in polymineralic rocks, *Journal of Geophysical Research*, 111, doi:10.1029/2004JB003340, 2006, 査読有り

⑤ Ohuchi, T., Nakamura, M., Grain growth in the forsterite–diopside system, *Physics of the Earth and Planetary Interior*, 160, 1–20, 2006, 査読有り

[学会発表] (計9件)

① Nakamura, M., T. Ohuchi, K. Michibayashi, Chemical transport between minerals and fluids enhanced by grain boundary migration: A case of compatible elements, 2nd International Symposium on Interface Mineralogy, 2009, 3, 11, Sendai

② 大内智博・中村美千彦、粒界移動による鉱物–流体間の高速な化学輸送：適合元素の例、日本鉱物科学, 2008年9月10日, 秋田

③ 大内智博・中村美千彦、ダナイトにおける粒界移動、日本地球惑星科学連合大会, 2007年5月22日, 千葉

④ Nakamura, M., Ohuchi, T., Role of

Grain Growth on the Chemical Transport in Fluid-bearing Rocks, American Geophysical Union, Fall Meeting, San Francisco, USA, 11-15 December, 2006.

- ⑤ 中村美千彦, 古郡秀彦, 粒成長しつつある多結晶体中における流体分布の時間発展, 日本火山学会 2006 年度秋季大会, 阿蘇, 10 月 23-25 日, 2006.
- ⑥ Ohuchi, T., Nakamura, M., Grain growth kinetics in the system forsterite-diopside-water, 19th General Meeting of the International Mineralogical Association, Kobe, Japan, 23-28 July, 2006.
- ⑦ Nakamura, M., Ohuchi, T., Cation exchange between fluid and olivine in dunite controlled by grain boundary migration: Implications for mantle metasomatism, 19th General Meeting of the International Mineralogical Association, Kobe, Japan, 23-28 July, 2006.
- ⑧ 大内智博, 中村美千彦, かんらん石・単斜輝石系における粒成長メカニズム. 日本地球惑星科学連合 2006 年大会, 千葉, 5 月 14-18 日, 2006.
- ⑨ 大内智博, 中村美千彦, かんらん石・単斜輝石系における粒成長と水の効果. 日本地球惑星科学連合 2006 年大会, 千葉, 5 月 14-18 日, 2006.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 美千彦 (NAKAMURA MICHIIHIKO)
東北大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：70260528

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

吉田 武義 (YOSHIDA TAKEYOSHI)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：80004505