

1 GPa, 800°Cにおけるフリント中の 石英多結晶体の結晶成長実験

植田直彦¹・道林克禎¹

Grain growth experiments of quartz aggregates in flint under 1 GPa and 800°C

Naohiko UETA¹ and Katsuyoshi MICHIBAYASHI¹

Abstract We investigated grain growth process of quartz aggregates in flint. The agate samples were annealed in a piston-cylinder solid medium apparatus (MK65S) of Shizuoka University. The experiments were performed at temperature of 800°C, confining pressure of 1 GPa for 8 hr, 12 hr and 36 hr, respectively. The flints were well crystallized during experiments. Mean grain sizes increased from 1 to 5 μm with increasing time. Aspect ratios were nearly constant at around 0.7 (b/a ; $b < a$). Neither shape preferred orientation nor crystal-preferred orientation of quartz grains occurred with increasing time. Comparing with grain growth experiments for agate in previous studies, the grain growth rate of quartz in flint was faster than that of quartz in agate.

Key words: flint, quartz, annealed experiment, normal grain growth

はじめに

地殻を構成する鉱物の中で石英は、斜長石やカリ長石につき高い割合で存在する(森本, 1989など)。石英の組成は他の鉱物に比べSiとOのみと言う単純な構成を持ったため、その物性を求める研究は過去にも数多く行われている(例えばKarato, 2008を参照)。石英の実験研究で使用される出発物質にはメノウ(Masuda & Fujimura, 1981; 井元・道林, 2010など)やクォーツァイト(Tullis *et al.*, 1973など)、フリント(Tullis & Yund, 1982など)など様々なものを使用されている。実験研究のための理想的な出発物質を合成する研究も行われている(井元ほか, 2008など)。しかし、その合成には手間暇がかかり実際に利用することは困難さがともなう。起源は異なるがメノウとフリントは、ともに $<2\mu\text{m}$ の微細粒子からなる石英多結晶体で構成される。両者の相違点はメノウには結晶方位に配向性が存在することである。そこで本研究では、井元・道林(2010)で報告されたメノウの石英結晶成長実験と比較するために、結晶方位異方性のないフリントについて結晶成長実験を行った。本研究の目的

は、フリントとメノウの結晶成長実験の結果を比較し、石英多結晶体の微細構造発達過程を考察することである。

方法

実験試料

実験の出発物質にはフリント(株式会社ニチカから購入。隠岐島後産)を使用した。フリントは堆積起源のチャートの一種である。試料は直径10mm, 長さ21mmに加工して使用した。

実験方法

本研究では、固体圧媒体実験装置MK65Sを使用した(清水ほか, 2006)。MK65Sは封圧1.5GPa, 温度1000°C, 軸圧2GPaの性能を持つ。Griggs型固体圧媒体実験装置と設計が異なり、軸圧と封圧を上下同時に測定しているため摩擦の影響を見積もることができ、測定精度が高い特徴を持つ(清水ほか, 2006)。

試料アSEMBリはMasuda *et al.* (1997)と同様のものを使用した(Fig. 1)。圧媒体はパイロフィライトを使用

¹ 静岡大学理学部地球科学教室, 〒422-8529 静岡市駿河区大谷836

¹ Institute of Geosciences, Shizuoka University, 836 Oya, Suruga-ku, Shizuoka, 422-8529 Japan

E-mail: sekmich@ipc.shizuoka.ac.jp (K. M.)

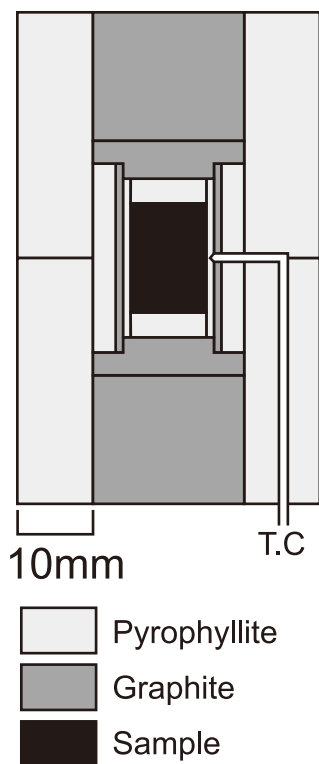


Fig. 1 Specimen assembly used in this study. T.C: thermocouple.

している。これにより試料は圧力をかけた時に、固体静岩圧条件に置かれる。封圧の測定はロードセルを使用した。温度はK型熱電対を用いて測定し、アセンブリに組み込んだカーボンへの電圧をShimaden製の温度制御装置 (FP23) を使用して制御した。これらのデータについて、LabVIEWを用いたプログラムでデータログを取った。本研究では、封圧1.0 GPa、温度800°Cで高温高压アニリング実験を行った (Table 1)。

すべての実験において、最初に3時間かけて封圧を1 GPaにあげた。次に、温度を600°Cまで上昇させた後に、600°Cの状態を保持し、パイロフィライトの脱水を1時間行った。その後目標温度 (800°C) まで上昇させ、達した時刻を実験の開始とした。実験終了後、温度は試料固定のため数分で常温に下降させ、封圧はオープンクラックをできるだけ防ぐために約1日かけて降下させた。

結果

微細構造解析

実験試料は脆く薄片作成が困難であったため、本研究では微細構造解析のために走査型電子顕微鏡のみを使用した。実験後の試料はエポキシ樹脂で周囲を固定した後、熱電対接触部を通るように半割した。半割した試料は、走査型電子顕微鏡用ホルダーサイズに大きさを加工し、表面をダイヤモンドペーストで鏡面加工した。さらに化学研磨としてコロイダルシリカで6時間の表面研磨を行った。電子顕微鏡内でのチャージングを防ぐため、すべて

Table 1 Experimental conditions.

Sample No.	date	material	temp H re (°C)	pressure (GPa)	time (hr)	grain size (D)	aspect ratio (short/long)
Ne0911HP06	2009.11.15	flint	800	1.0	8	1.3 ± 0.7	0.70 ± 0.14
Ne0903HP02	2009.03.07	flint	800	1.0	12	5.2 ± 2.5	0.66 ± 0.15
Ne0910HP05	2009.10.31	flint	800	1.0	36	4.9 ± 2.7	0.71 ± 0.15

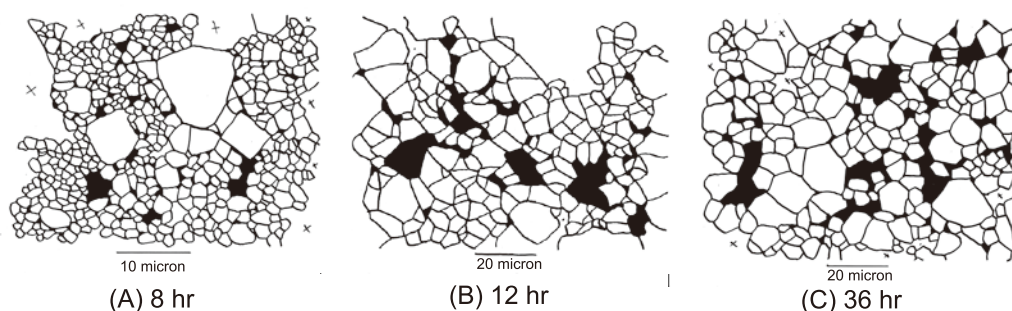


Fig. 2 Sketches of quartz aggregates in the annealed flint samples after (A) 8 hr, (B) 12 hr, and (C) 36 hr, respectively.

の試料は約10nmの炭素コーティングを行った。試料は全て中心部のみを測定した。

走査型電子顕微鏡から取り込んだ2次電子像を元にして、透明シートに粒界をトレースした (Fig. 2)。それからスキャナでトレース画をパソコンに取り込み、画像解析ソフト Scion Image を用いて結晶の面積、円相当径 (粒径)、長径、短径、外周長、形態定向配列を求めた。

全試料の2次電子像から粒界をトレースした画像を Figure 2 に示す。8時間アニーリングした試料 (Ne0911HP06) は粒子の大きさにばらつきが見られる (Fig. 2A) が、36時間アニーリングした試料 (Ne0910HP05) ではほぼ均質化していた (Fig. 2C)。アニーリング時間の増加とともに等粒状に近づく傾向が見られた。

全試料の粒径の対数を取った頻度分布を Fig. 3A に示す。8時間のアニーリングを行った試料 (Ne0911HP06) の平均粒径は $1.26\mu\text{m}$ に対して36時間のアニーリングを行った試料 (Ne0910HP05) は $4.94\mu\text{m}$ であった (Table 1)。アニーリング時間の増加に伴い粗粒化する傾向が見られた。粒径の分布はすべてのアニーリング時間において対数正規分布に近かった (Fig. 3A)。

粒子のアスペクト比 (短径/長径) と頻度を Figure 3B に示す。どの時間においても正規分布を示した。アニーリング時間の変化とアスペクト比に相関は見られなかった。

全試料の形態定向配列の頻度を Figure 3C に示す。円柱試料の底面を基準方位として 0° とした。10%を超える割合の方位はなく、顕著な特徴は見られなかった。

結晶方位解析

結晶方位解析は、SEM-EBSDシステムで行った (道林, 2000)。測定には静岡大学機器分析センター所有のJSM-6300を使用した。加速電圧は20kV、電流は $1 \times 10^{-8}\text{A}$ で測定し、解析ソフトはHKL TechnologyのCHANNEL5を使用した。

結晶方位定向配列の測定結果を Figure 4 に示す。円柱試料の上下をステレオネットの上下に合わせた。ステレオネット上の分布から結晶軸は特定方向への集中を持つようには見られなかった。

考察

粒子の形態

本研究試料の粒径は、実験時間と粒径分布を示した Figure 3A とアスペクト比の分布を示した Figure 3B から、アニーリング時間の増加に比例して粗粒化するが短径/長径比は変化しない。さらに、Figure 2 で示したように微細構造がポリゴナルな形状に近いことから、本実験試料は普通粒成長であったと考えられる (例, Evans *et al.*, 2001)。

普通粒成長した試料が、特定の方向へ成長していないか確かめるため、形態定向配列の分布の一様性を求めた。手法は、北川ほか (1983) に従い、

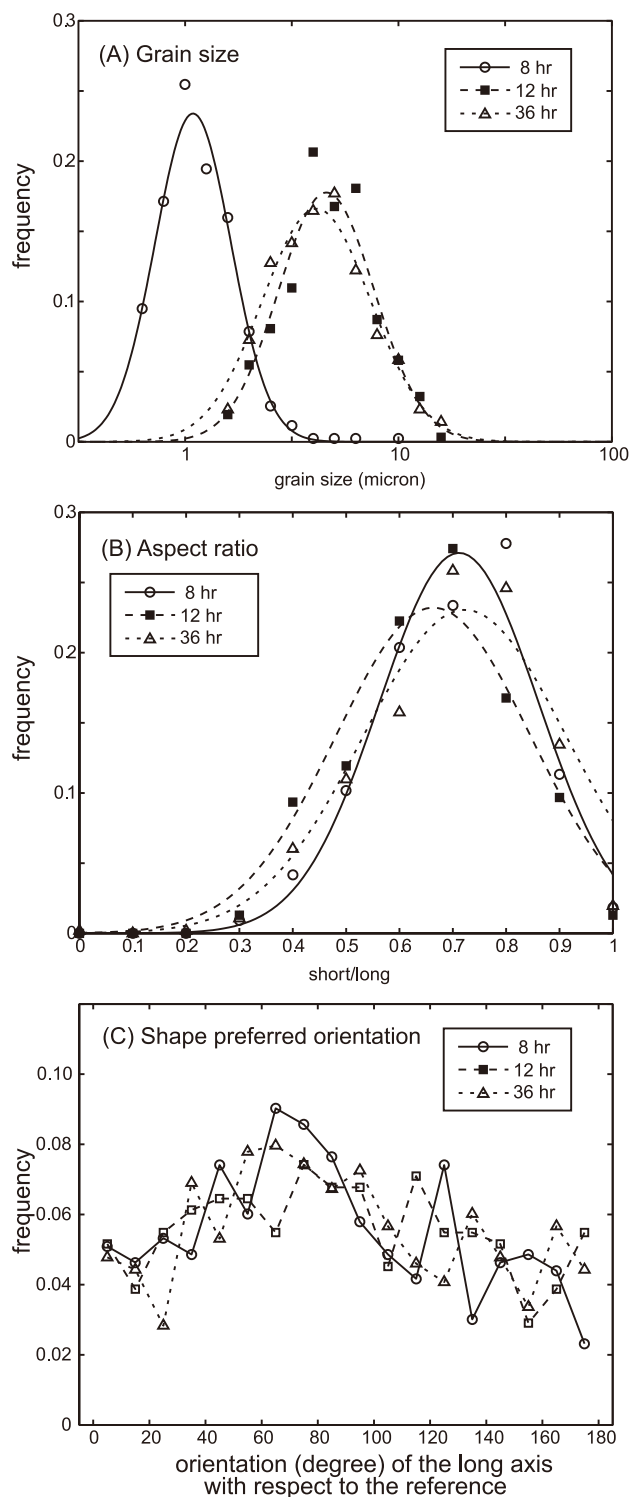


Fig. 3 (A) Grain size distribution of quartz aggregates in the annealed flint samples after 8 hr (open circles), 12 hr (solid squares), and 36 hr, respectively. Best-fit curves for log-normal distributions are shown. (B) Aspect ratios of quartz aggregates in the annealed flint samples after 8 hr (open circles), 12 hr (solid squares), and 36 hr (open triangles), respectively. Best fit curves for log-normal distributions are shown. (C) Orientation distributions of long-axes of individual grains with respect to a horizontal reference line within the quartz aggregates in the annealed flint samples after 8 hr (open circles), 12 hr (solid squares), and 36 hr (open triangles), respectively.

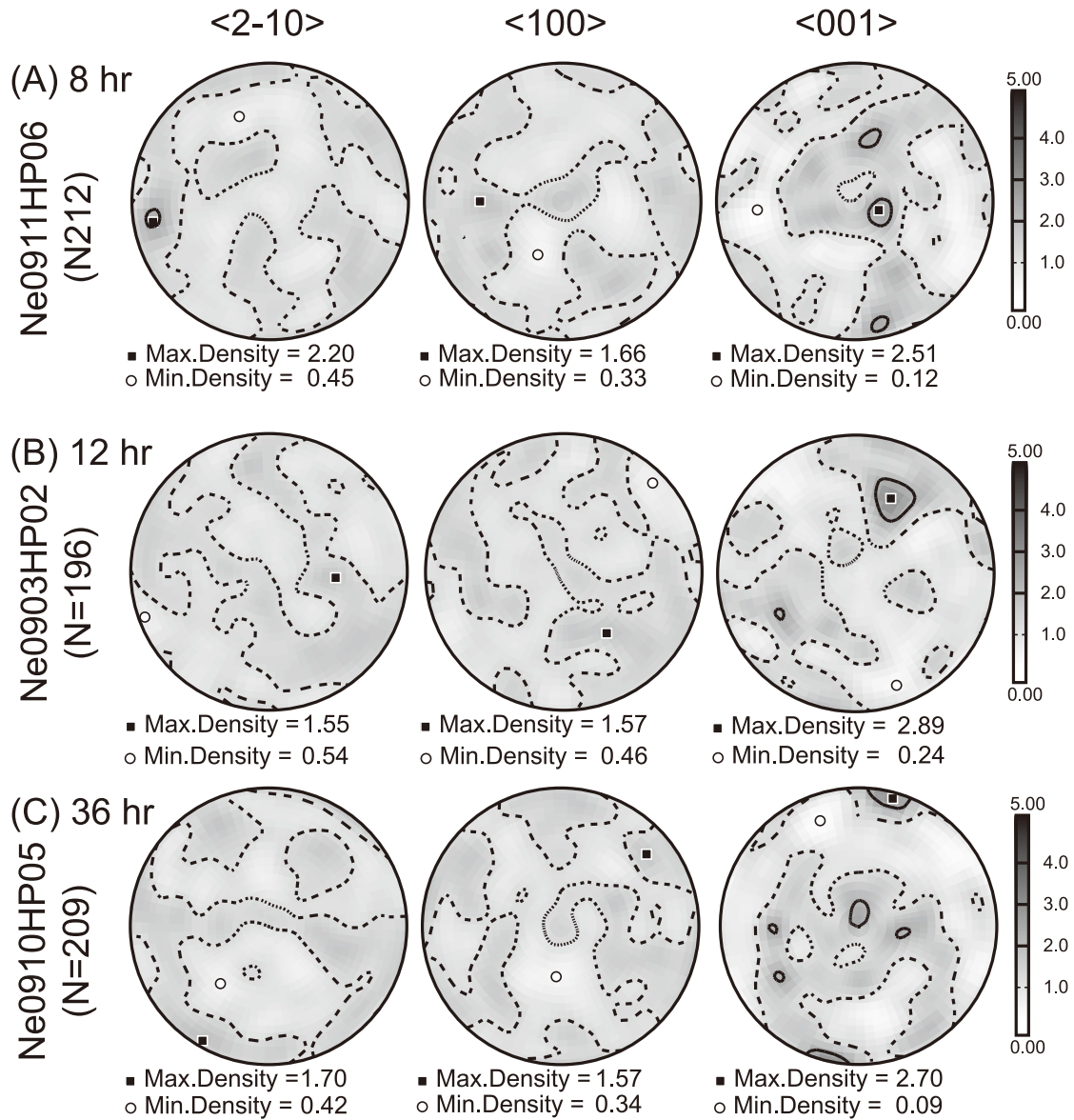


Fig. 4 Crystallographic preferred orientations of quartz aggregates in the annealed flint samples after 8 hr (A), 12 hr (B) and 36 hr (C), respectively.

$$AIC(0) = (-2) \sum_{i=1}^c n(i) \log \frac{1}{c}$$

$$AIC(1) = (-2) \sum_{i=1}^c n(i) \log \frac{n(i)}{n} + 2(c-1)$$

という2つの式の計算結果を比較して行った(井元ほか, 2008). n は粒子数, $n(i)$ は角度内の粒子数, c は角度の区分数である. $AIC(0) < AIC(1)$ である場合, 長軸は配向性を持つ確率が低くランダムである可能性が高いことを意味する. 全試料の測定値を代入すると, 8時間アニーリングした試料(Ne0911HP06)は $AIC(0) = 1084.6$ に対し $AIC(1) = 1100.3$, 12時間の試料(Ne0903HP02)は $AIC(0) = 778.3$ に対し $AIC(1) = 806.8$, 36時間の試料(Ne0910HP05)は $AIC(0) = 1418.5$ に対して $AIC(1)$

$= 1435.4$ となった. すべての試料において $AIC(0) < AIC(1)$ の結果が得られた. したがって, 長軸はランダムな方向分布を持つ可能性が高く, 特定の方向に結晶は成長していないと考えられる.

結晶方位

結晶方位の異方性について試料ごとに比較を行った. 結晶方位データから算出した結晶方位差分布をFigure 5に示す. 結晶方位差分布とは, 任意の2つの粒子の c 軸の角度差を横軸, その頻度を縦軸に取ったものである. Figure 5の実線は結晶軸の方向がランダムである時の理論分布曲線である. 計算値からの曲線と理論分布曲線は比較的一致していることからプリントには c 軸の配向に偏りが少ないと考えられる.

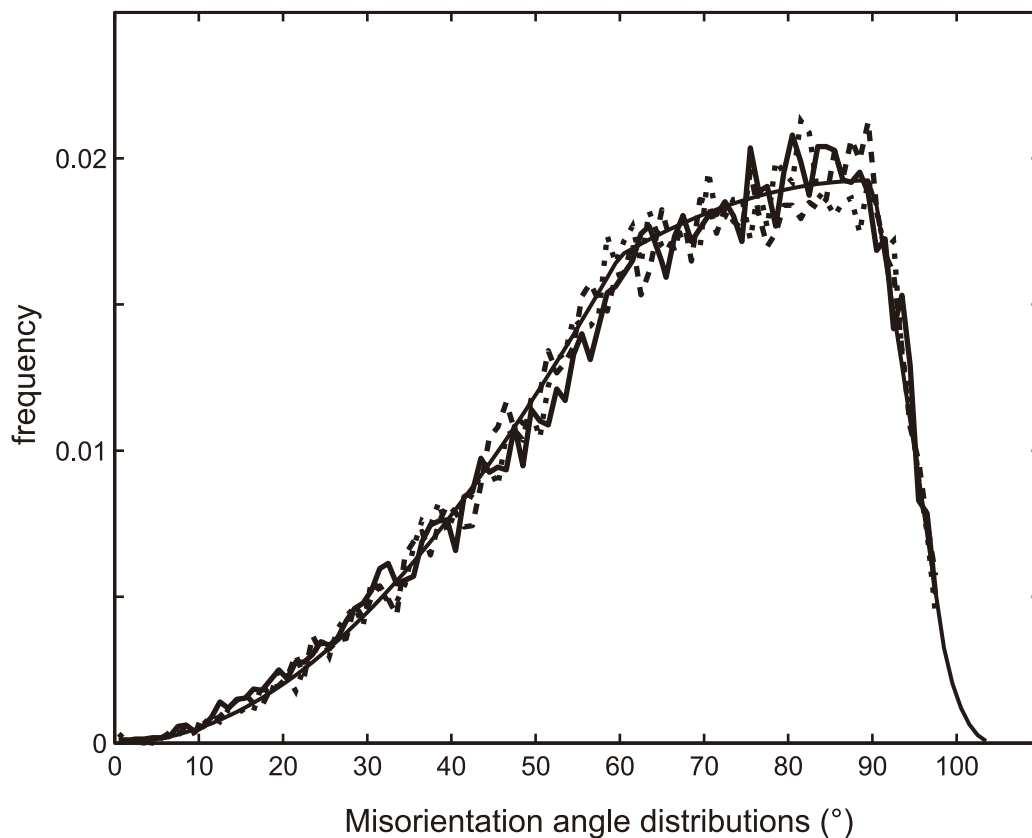


Fig. 5 Misorientation angle distributions for three samples with the theoretical curve of a random distribution.

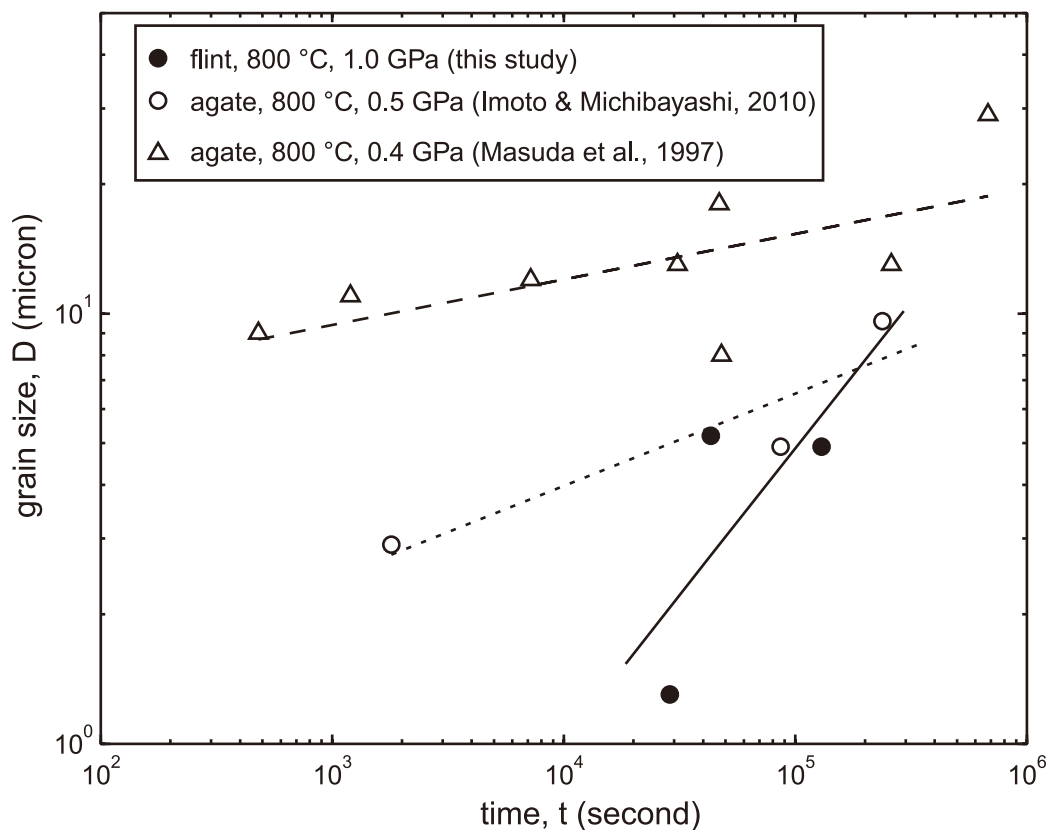


Fig. 6 Mean grain sizes of quartz within the quartz aggregates in the annealed flint with respect to annealing time (t). The solid line represents a least-square fitting for the data in this study. The data of the annealed agate samples are shown for comparison after Imoto & Michibayashi (2010) and Masuda *et al.* (1997).

メノウを使用した実験結果との比較

本実験の粒成長結果とメノウを使用した同様の粒成長実験の結果をFigure 6に示す。アニーリング時間に対する粒径の成長曲線の傾きは、メノウよりもフリントの方が大きい。このことは、メノウの粒成長よりもフリントの方が粒子の成長が速かったことを示唆する。

まとめ

本研究で出発物質として使用したフリントは普通粒成長した。形態定向配列の結果から、石英粒子の長軸の方位はランダムである可能性が高く、特定の方向に粒子は成長していないと考えられる。また、結晶のc軸の配向性は認められなかった。メノウの粒成長実験結果との比較から、フリントは、結晶方位異方性が強いメノウよりも粒子の成長速度が速いことが示された。

謝辞

本研究は平成21年度静岡大学理学部地球科学科の卒業研究として実施された。本研究の試料の分析には、静岡大学機器分析センターの走査型電子顕微鏡を使用した。本研究を進めるにあたり、静岡大学機器分析センター技術職員の池谷隆司氏と静岡大学地球科学科の森英樹氏から実験装置の技術面において多大な支援をうけた。道林研究室の井元恒氏には、実験に関わる全ての面において多くの助言をうけた。道林研究室の佐津川貴子氏、藤井彩乃氏、上原茂樹氏、大原達也氏、新海優里氏、小森直昭氏、宗林研究室の鈴木慎人氏とは日々多くの議論をした。静岡大学増田俊明教授と平賀岳彦博士（東京大学地震研究所）には、有益なご意見をいただいた。本研究の一部には、日本学術振興会科学研究費補助金と東京大学地震研究所の特定共同研究「地震発生の素過程」による支援を受けた。以上、ここに記して感謝の意を表します。

引用文献

- Evans B., Renner J. & Hirth G. (2001), A few remarks on the kinetics of static grain growth in rocks. *International Journal of Earth Science*, **90**, 88–103.
- 井元 恒・道林克禎 (2010), 0.5 GPa, 800°Cにおけるメノウ中の石英多結晶体の結晶成長実験. 静岡大学地球科学研究報告, **37**, 13–19.
- 井元 恒・道林克禎・大内智博・中村美千彦 (2008), ゴル・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.
- Karato S. (2008), *Deformation of Earth Materials: An Introduction to the Rheology of Solid Earth*. Cambridge University Press, 463 p.
- 北川敏男・坂本憲行・石黒真木夫・北川源四郎 (1983), 情報量統計学. 71–74, 共立出版株式会社, 東京.
- Masuda T. & Fujimura A. (1981), Microstructural development of fine-grained quartz aggregates by syntectonic recrystallization. *Tectonophysics*, **72**, 105–128.
- Masuda T., Morikawa T., Nakayama Y. & Suzuki T. (1997), Grain-boundary quartz during annealing experiment at high temperature and pressure with implications for metamorphic geology. *Journal of Metamorphic Geology*, **15**, 311–322.
- 道林克禎 (2000), SEM-EBSPシステムによるカンラン岩の結晶方位解析. 構造地質, **44**, 63–66.
- 森本信男 (1989), 造岩鉱物学. 東京大学出版会, 東京, 239p.
- 清水以知子・道林克禎・渡辺悠太・増田俊明・熊沢峰夫 (2006), 固体圧変形試験機MK65Sの設計と性能: 内部摩擦の評価. 構造地質, **49**, 15–26.
- Tullis J., Christie J. M. & Griggs D. T. (1973), Microstructure and preferred orientations of experimentally deformed quartzites. *Geological Society of America, Bulletin*, **84**, 297–314.
- Tullis J. & Yund R. A. (1982), Grain growth kinetics of quartz and calcite aggregates. *Journal of Geology*, **90**, 301–318.