赤外分光法でみる鉱物中の“水”

篠田圭司*・相川信之*・新見尚之*

" Water " Analysis in Minerals under IR Spectroscopy

Keiji SHINODA*, Nobuyuki AIKAWA* and Naoyuki NIIMI*

Abstract: "Water" of various chemical forms which occur in hydrous and nominally anhydrous minerals have important roles in properties and behaviors of minerals. Major interests on "water" in minerals are hydrolytic weakening of quartz, promotion of various reaction of mineral under small amounts of "water", amounts and chemical form of "water" in magma and mantle, the relation between optical anomaly and OH⁻ ordering in minerals, etc. Infrared (IR) spectroscopy is an available method to analyze the chemical form of "water" in minerals. In this review, several topics on the detection of "water" in minerals under IR spectroscopy, such as "water" analysis in naturally deformed and recrystallized quartz, behaviors of "water" in quartz at low and high temperature, orientation determination of OH dipole in crystal, and IR absorption spectra of brucite under high pressure with diamond anvil, are introduced.

1. はじめに

含水鉱物はもちろんのこと、化学量論的には無水の鉱物中にも様々な化学形態で“水”に関連した化学種が存在することは広く知られている¹⁾。本稿では、結晶水、OH基、流体包有物中の“水”、吸着水、鉱物粒間の水、堇青石のようにチャネル構造を持つような結晶のチャネル中の水分子等、OH結合に関連した化学種全般を総称して“水”と呼ぶことにする。このような“水”は、微量でも鉱物の様々な物性・挙動に大きな影響を及ぼす。地殻はもちろんのこと、マントル中にも“水”は存在すると考えられるから、固体地球に起こる様々な現象は、“水”に少なからず影響されていると考えられる。一般に“水”は様々な反応の活性化エネルギーを下げる“触媒”的働きをしていると考えられるが、具体的な反応の過程における“水”のふるまいはよくわかっていない。このような“水”が鉱物中にどのような化学形態で、どれくらいの量、存在し、我々が注目する現象にどのような影響を及ぼしているのかを解明することは、鉱物学の一つの課題である。鉱物中の“水”の研究には、含水系における高温高压合成実験、計算機シミュレーション、

赤外分光法、SIMS等の分析方法を用いた鉱物中の“水”の状態分析、高温下、高压下における状態分析等からのアプローチがある。これらの研究手法は独立に存在するわけではなく、互いに協力して研究が進められる。

“水”が鉱物に与える影響として、どのような現象が我々の興味を引いているであろうか。

(1) 石英、オリビンといった主要造岩鉱物が、“水”の存在下では、その機械的強度を極端に低下させることは広く知られている。特に石英の“水”による軟化(hydrolytic weakening of quartz)はGriggs²⁾以来の問題である。“水”の存在下では石英が変形しやすいという巨視的な現象は、広く受け入れられており、Si-O-Si結合が水和して切れるモデル³⁾で説明されているが、明確に実験的に示した例はない。

(2) “水”の存在下では様々な反応が促進される。例えば、石英の再結晶が促進される⁴⁾、オリビンスピネル相転移が促進される⁵⁾、といった現象が報告されている。

(3) 地球進化における揮発性成分の分化、マントルのレオロジー^{6, 7)}、地震波速度の伝播速度といった観点から、マントル中の“水”の存在量、存在形態の問題^{8, 9)}。近年の研究結果では、マントル遷移層に広く分布すると考えられるβ-オリビン相に数Wt% “水”を含みうると考えられる¹⁰⁻¹²⁾。

(4) マグマの粘性・密度、マグマの分化、マグマからの脱ガスといった現象はマグマ中の“水”に直接関係す

1996年7月14日受理

* 大阪市立大学理学部地球学科

Department of Geosciences, Faculty of Science, Osaka City University, Sugimoto 3-3-138 Sumiyoshi Osaka, 558 Japan

る。シリケートメルト中での“水”の存在量、存在形態はどのようになっているのでしょうか。

(5) ある種の鉱物にはX線回折から得られる対称性より明らかに低い対称性を示す光学性を持つものがある。このようないわゆる光学異常には様々の原因が考えられているが、OH基の規則化がその一つに挙げられる¹³⁾。OH結合という大きな分極をもつ結合が結晶中で規則的な配列をするため、光学性に大きな影響を及ぼすと考えられる。

われわれの研究室では、主に顕微赤外分光法を用いて鉱物中の“水”の状態分析を行っているので、鉱物と“水”に関連した問題を概観したあとで、赤外分光法でどのようなことができるのかを紹介したい。

2. 赤外分光法による“水”の分析

赤外光が水分子、またはOH基に強く吸収されることを利用して赤外吸収スペクトルを測定することにより様々の“水”の化学形態の分析が可能となる。水分子、またはOH基の複雑な振動は、数種類の基本的な振動からなる。H₂O分子の振動は、対称伸縮振動・非対称伸縮振動(吸収波数域3800-3000cm⁻¹)・変角振動(1600cm⁻¹付近)からなり、OH基の振動は主に、OH伸縮振動(3800-3000cm⁻¹)・変角振動(1100-600cm⁻¹)からなる。それぞれの振動モードは作用し合う赤外光の電気ベクトルにたいして吸収最大となる活性方向を持つ。H₂O分子の対称伸縮振動と変角振動の活性方向はH₂O分子の2回軸方向、H₂O分子の非対称伸縮振動の活性方向は、分子面内2回軸垂直方向である。OH基の対称伸縮振動の活性方向はOH方向に一致するようである。スペクトル測定には、鉱物薄片を用いた吸収スペクトル測定、粉末試料をKBrを混合希釈しプレスで押し固めたペレットを測定試料とするKBr-pellet法、拡散反射法、発光スペクトル法等がある¹⁴⁾。

赤外吸収スペクトルを測定することにより、以下のような“水”の状態分析が可能となる。(1)吸収ピークの形態から、“水”の化学形態(流体包有物中の“水”のような分子状の“水”、チャネル中の“水”分子、OH基)が推定できる。(2)吸収ピークの波数から、水素結合の程度が推定できる。一般的に、高波数側に観察される吸収ピークほど水素結合の程度は弱い。(3)吸光度から濃度の測定ができる。吸光度(Abs(v))と濃度(c)との間には、Lambert-Beerの法則(Abs(v)=ε(v)c)が成り立ち、適当な吸収係数を選ぶことにより、定量分析が可能になる。(4)偏光吸収スペクトルの多色性から、OHダイポールの方位の検討ができる。

近年普及した干渉型の分光法であるフーリエ変換型

Fig.1 Analysis of water contents in quartz by thickness measured from the σ -spectrum of quartz.

赤外分光器により、分散型の分光法に比べて優れたS/N比・高い分解能・高い波数精度を生かし、微小領域(~10 μ m ϕ)での吸収スペクトル測定が可能となった。天然石英中の“水”の分析例、加熱ステージを用いたためのうちの“水”の脱水過程の研究は、Kronenberg and Wolf¹⁵⁾、Nakashima et al.¹⁶⁾、山岸ら¹⁷⁾にまとめられている。

3. 赤外分光法による“水”の測定例

3.1 天然の石英中の“水”の分析

3.1.1 変形岩の石英中の“水”の定量分析

中央構造線(MTL)沿い奈良県東吉野村出合地域には、MTLの活動により塑性変形を受けた花崗岩(マイロナイト)が分布している。鏡下観察、粉末X線回折ピークの広がりなどから、MTLに近いほどマイロナイト中の石英の変形の程度は大きい。MTLからの距離と石英中の“水”の量は変形の程度が高くなるにつれて増える傾向がある¹⁸⁾。

石英中の“水”の定量分析には、一般に、Abs(v)=ε(v)cとε(v)=81 l/mol.cmを用いている(Fig.1)。この時には、薄片の厚さを正確に決める必要がある。干渉色からおおよその値しか得られないし、マイクロメーターで測定するのも薄片の場合は困難を伴う。石英は、2100cm⁻¹から1400cm⁻¹に7本の固有な吸収ピークをもち、c-軸とEが垂直の条件下で測定されるσスペクトルと、c-軸とEが平行の条件下で測定されるπスペクトルからなる(Fig.2)。薄片の厚さと吸光度の関係から、σ、πスペクトルの吸収係数が求められている¹⁹⁾。任意の方位の石英単結晶薄片でも光学顕微鏡の下では、消光位におくこと

Fig.2 Polarized IR absorption spectra of synthetic quartz. a: σ -spectrum with propagation vector and electric vector (E) of polarized IR light perpendicular to the c-axis. b: π -spectrum with propagation vector perpendicular to the c-axis and E parallel to the c-axis.

により $E \perp c$ -axis の状態にできるから、 σ スペクトルで求めた吸収係数を用いれば、石英薄片の厚さを正確に求めることができる。

3.1.2 再結晶に伴う石英中の“水”の挙動

奈良県東吉野村高見山地域のMTL北側には、MTLの活動により塑性変形を受けた後高見山酸性岩の貫入により熱の影響を受けたと考えられる領家花崗岩類が分布している。この地域の花崗岩中の石英は変形作用を受け、一般的に波動消光を示し引き伸ばされたような粒形をもつ。一方貫入岩付近では貫入岩の熱の影響で変形した石英は再結晶している。再結晶した石英は波動消光は示さず、等粒状で粒界も直線的である。このような再結晶過程では“水”は再結晶温度を低下させる役割を果し、再結晶作用を促進すると考えられている。しかし天然の場合について、再結晶過程における“水”の挙動を見た例は少ない。高見山地域は、MTLからの距離と石英の変形度の相関が高く、貫入岩からの距離と石英の再結晶度

Fig. 3 IR absorption spectra of deformed and recrystallized quartz. Recrystallized quartz shows sharp peaks at 3596, 3630, and 3696 cm^{-1} . Deformed quartz shows a broad peak at 3400 cm^{-1} .

の相関が高いので、再結晶過程における“水”の挙動の研究には適した地域である^{20, 21)}。高見山地域の変形石英は一般に3400 cm^{-1} を中心とする幅広い吸収ピークで特徴づけられるが、再結晶石英中には3596, 3630, 3696 cm^{-1} に鋭い吸収ピークを持つ(Fig. 3)。これら特徴的な鋭い吸収ピークは、偏光赤外光に対して吸収の異方性を持つことから、ある結晶学的に等価の位置を占めるOH基と考えられる。再結晶前には見られないOH基が再結晶の過程で石英結晶構造中に形成されることから、再結晶の過程において“水”の状態が変化し再結晶に大きな役割を果していることを示唆する。

3.2 低温・高温下における“水”の挙動

赤外顕微鏡に冷却・加熱ステージを置き低温($\sim -150^\circ\text{C}$)下、または高温($\sim 600^\circ\text{C}$)下で、石英中の“水”の吸収スペクトルを測定し、低温・高温下での“水”の挙動を調べることができる。常温で3400 cm^{-1} に幅広い吸収ピークを持つ石英中の“水”は、流体包有物中の“水”と考えられる。一方、氷の伸縮振動による吸収は3200 cm^{-1} 付近にピークを持つ。一般的に、水から氷への赤外吸収スペクトル変化では、吸光度が大きくなり、吸収ピークがその形態を保ったまま3400 cm^{-1} から3200 cm^{-1} へ平行にシフトする。一方流体包有物中の“水”の冷却固化に伴う吸収スペクトル変化は、高波数側に肩を持つような変化を示す(Fig.4)。これは、完全に凍りきらない“水”の

Fig. 4 Low temperature (-150°C) absorption spectra of water in quartz. Broad peak at 3400cm⁻¹ at room temperature shifts to 3200cm⁻¹ having higher absorbance than R.T. with a shoulder at 3400cm⁻¹. This shoulder indicates non-freezing water adsorbed at the surface of inclusions.

状態を示唆する。石英の包有物表面では表面エネルギーを低下させるためダングリングボンドが水和し²²⁾、水和した表面にさらに数層の“水”分子が水素結合していると考えられる。ミクロンサイズの流体包有物中の“水”のように、体積に対する表面積の割合が大きい流体包有物中の“水”は母結晶表面の影響を強く受けていることを示唆する。

一方、加熱時の流体包有物中の“水”の吸収ピークの変化は、吸光度が小さくなる(吸収係数が小さくなる)と同時に高波数側にシフトすることで特徴づけられる(Fig.5)。加熱前後で測定した同一部位での吸収ピークに変化のないことから脱水していないことがわかる。一般的に高波数域に観測されるOH吸収ピークほど水素結合の程度が弱いと考えられるので、加熱により流体包有物中の“水”の水素結合の状態は弱くなると考えられる。常温では多数の“水”分子が水素結合で結び付いたいわゆるmultimerで存在しているが、高温下ではmonomer, dimerといった形態で存在していることを示唆する。このようにスペクトルからも、また測定の温度条件、観察される“水”の充填率からも、流体包有物中の“水”の状態は臨界点を越えた流体であると考えられる。超臨界の“水”は流体への石英の溶解度を高めると考えられて

Fig. 5 High temperature (580°C) absorption spectra of water in quartz. As a spectrum measured after heating has the same profile as a spectrum before heating, water remains during heating. The absorption peak shifts to the higher wavenumber during heating, and absorbance of the peak is lowered. The peak around 3700cm⁻¹ at 580°C indicates that water in inclusions behave as free molecules which have few hydrogen bonds (monomer or dimer).

いる²³⁾。水素結合の切れたmonomerの“水”分子は転位芯に沿って移動する際²⁴⁾の移動度も高いと考えられる。

3.3 鉱物中でのOHダイポールの配向性の検討

H₂O分子、OHダイポールは、入射赤外光に対して強い吸収の異方性を持つ。H₂O分子の対称伸縮振動・変角振動は、偏光赤外光の電気ベクトルが水分子の2回軸と一致したとき吸収が最大となる。H₂O分子の非対称伸縮振動は、電気ベクトルと分子面内2回軸垂直方向が一致したとき吸収が最大となる。OHダイポール伸縮振動は電気ベクトルとOH結合方向が一致したとき吸収が最大となる。OH変角振動はOHダイポールに垂直の面内には吸収最大の方向があると考えられるがまだ検討の余地がある。結晶中のH₂O、OH基はある結晶学的な等価の位置を占め、なんらかの配向性を持っているから、定量分析の際には結晶中でH₂O分子OHダイポールがどのような配向をしているかを意識しながら測定する必要がある。結晶中のH₂O分子OHダイポールの配向性の検討は、偏光赤外光に対するH₂O分子OHダイポールの吸収の異方性を考慮して、偏光赤外吸収スペクトルを測定することによってなされる。

Fig. 6 Polarized absorption spectrum of topaz from Naegi, Gifu Prefecture. A sharp absorption peak at 3650cm^{-1} indicates a crystallographically equivalent OH dipole in topaz.

偏光赤外吸収スペクトルの光学系に、入射赤外光が試料透過後検出器直前に置かれた赤外偏光子によって偏光成分をとりだす光学系を採用した場合には、測定に多少の注意を要する。一般に試料への入射赤外光はビームスプリッター透過時の屈折等により、部分偏光しており強度が等方的でない。入射光の部分偏光性と結晶の複屈折により、測定する結晶の方位によっては干渉スペクトルを生じ見かけの吸収が起こることがある。見かけの吸収をキャンセルするためには、入射赤外光の部分偏光軸に対して結晶が消光位になるよう結晶を固定し、偏光子の回転により偏光吸収スペクトルを測定すればよい²⁵⁾。

トパーズは、 $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$ の化学組成をもち、天然に産する結晶においてはOHが最大30mol%の範囲でFを置換する。OHを含むトパーズは一般に図の様な鋭い1本のOH伸縮振動による吸収ピークをもち(Fig.6)、結晶学的に一種類のOHダイポールを示唆する。Fig.7はこの吸収ピークの吸光度分布を示す。(100)のように強い吸光度分布異方性(多色性)を持つ面もあれば、(010)のように弱い多色性を示す面もある。この多色性の強弱は測定面内におけるOHダイポールの方向に依存する。(100)のような強い異方性を持つ分布においては、OHダイポールはほぼ吸収最大の方向を向いているとみなされるが、(010)のような弱い異方性を持つ場合は、光学的主軸から傾いているとみなすことができる。これらの吸光度分布が回帰されるべき関数を求め、トパーズのOHダイポールの方位を計算すると(010)内で、c-軸から 27° 傾いていると考えられる²⁶⁾。この方法はOHダイポールの方向を検討する際一般的に応用できるが²⁷⁾、光学異常を示すような鉱物の場合単純には適用できない。

Fig. 7 Anisotropic distributions of polarized IR absorbance of topaz at 3650cm^{-1} , a: in (100), c-axis//NS, b-axis//EW, b: in (010), c-axis//NS, a-axis//EW. The orientation of OH dipole was calculated from the polarized absorbance as 27° from c-axis in (010).

3.4 ダイヤモンドアンビルを用いた高圧下での赤外吸収スペクトル

高圧下での“水”の挙動の研究には、ダイヤモンドの赤外域における高い透過率を利用したダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いたその場観察が有効となる。DACを用いた振動分光学的な研究は高圧下での“水”の研究にとどまらない。近年、沈み込み帯の物質移動を解明する上で、圧力誘起非晶質相転移の地球科学的意義が強調されており、DACを用いて色々な地球構成関連物質の圧力誘起非晶質相転移が確認されている²⁸⁾。圧力

誘起非晶質相転移は、色々な珪酸塩鉱物・酸化物・水酸化物が高压下において、一般的には不安定と考えられる非晶質に相転移する現象であるが、結晶相の高压下での、より高密度への非晶質化は、高压下で安定な高压相への前駆現象であると考えられている。高压相への転移は一般に再配列型転移であることから、DACを用いて確認される非晶質化さらに期待される再結晶化後に生成する高压相は微小な結晶である可能性が高い。従って、圧力誘起非晶質相転移を理解するうえで、X線回折実験等の結晶の長距離秩序度に関連して得られる実験結果と、赤外分光・ラマン分光等の短距離秩序度に関連して得られる結果を相補的に合わせて考察する必要がある。

DACを用いて赤外域での吸収スペクトルを測定する際には、圧媒体に何を用いるかが問題となる。通常、圧媒体には水とアルコールの混合液が用いられるが、赤外吸収スペクトルを測定する際にはOH振動による赤外光の強い吸収のため測定が阻害される。赤外吸収スペクトル測定においては、フッリナート、流動パラフィン、KBr、液体アルゴン、液体窒素等の利用が可能である。発生圧力の検出はルビー蛍光(R線)測光、及び石英の 800cm^{-1} の吸収ピークのシフト²⁹⁾が利用可能となる。

ダイヤモンドアンビルMK40(清水製作所製3点ねじクランプ式DAC、加圧治具MK70)を用いたbruciteの高压下での赤外吸収スペクトルの測定例を紹介する。Bruciteは、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ というその単純な化学組成と構造から含水鉱物・層状マグネシウム珪酸塩の原型とみなされ、高压下での脱水過程、圧力誘起非晶質過程が注目されている。Krugerら³⁰⁾は34GPaまでのbruciteの粉末試料のOH-stretching motionによる高压赤外吸収スペクトルを測定している。Bruciteは常圧では 3700cm^{-1} にOH-stretching motionによる吸収を持つ。Krugerらは、加圧により、 3650cm^{-1} に新たな吸収ピークを見いだしている。彼らは加圧により生じるピークを、第一励起状態から、第二励起状態への遷移に対応したhot bandとしている。その根拠は入射赤外光をBrucite自身をフィルターとして用い 3700cm^{-1} の入射赤外光を遮断した測定において、 3650cm^{-1} の吸収ピークが観察されないためとしている。今回我々は、Brucite単結晶を用い、高压下での赤外吸収スペクトルを測定した。Krugerらと同様に、加圧により、 3650cm^{-1} 付近に吸収ピークが出現する(Fig.8)。しかしこの吸収ピークの吸光度は、Krugerらの結果に比べ相対的に強い。またbruciteフィルターを用いたKrugerらの測定の追試を行なったが、 3700cm^{-1} の入射赤外光を遮断しても依然として加圧による吸収ピークが存在することから、このピークはhot bandに対応するものではなく、

Fig. 8 High pressure absorption spectra of brucite with diamond anvil.

brucite結晶内でのOH結合に大きな変化が生じたことを示唆する。

4. まとめ

鉱物中の“水”の状態分析には、顕微赤外分光法が有効である。鉱物の変形・再結晶などの天然の過程に“水”は大きく関与することが、赤外分光法からも確かめられる。高温下、高压下での鉱物中の“水”の挙動は、常温常圧下とは異なる。温度調節装置、加圧装置等の組み合わせで、高温下、高压下での鉱物中の“水”の状態分析が可能となる。以上のように赤外分光法により鉱物中の様々の“水”の状態分析が可能となるが、いくつかの課題は残されている。(1)分析の定量性。赤外分光法を用いて定量分析する際には、正確な吸収係数 $\epsilon(\nu)$ を求めておく必要がある。吸収係数は鉱物ごとに異なり、また同一の鉱物でも吸収波数ごとに異なるため、吸光度から求める定量分析はまだ信頼性は低い。Paterson³¹⁾のように波数と吸収係数の相関を求めた例はあるが、それぞれの鉱物の場合にあってはめるには、誤差が大きい。赤外分光法を用いた定量分析のためには、SIMSと相補的に測定し、鉱物毎の吸収係数を求めるといった地道な研究が必要となる。(2)高温高压下での赤外吸収スペクトル測定。高温高压下での赤外吸収スペクトルその場測定による“水”の挙動の研究は、“水”が関与する様々な反応に応用できる可能性がある。(3)光学異常とOH-ordering。光学異常を示し、OHを含む鉱物の吸光度分布は定

式化された関数では単純に回帰されない。OHのorderingを考慮した吸光度分布と、光学異常を示す鉱物の吸光度分布の比較等の必要がある。

謝辞：講演の機会を与えていただきましたシンポジウム世話人、村上隆博士、赤井純治博士、神崎正美博士に感謝します。ダイヤモンドアンビルを用いた高压測定では、永井博士(大阪大)、唐沢博士(大阪市大)にお世話になりました。記して感謝いたします。

文 献

- Aines, R. D. and Rossman, G.R. (1984): Water in minerals? A peak in the infrared. *J. Geophys. Res.*, **89**, 4059-4071.
- Griggs, D. T. and Blacic, J. D. (1965): Quartz: anomalous weakness of synthetic crystal. *Science*, **147**, 292-295.
- Heggie, M. and Jones, R. (1986): Models of hydrolytic weakening in quartz. *Phil. Mag.*, **53**, L65-L70.
- Hobbs, B. E. (1968): Recrystallization of single crystal of quartz. *Tectonophysics*, **6**, 353-401.
- 清水義久, 下林典正(1995): Mg_2GeO_4 のオリビーンスピネル相転移速度への H_2O の影響. *鉱物学雑誌*, **24**, 265-273.
- Karato, S., Paterson, M. S. and FitzGerald, J. D. (1986): Rheology of synthetic olivine aggregates: influence of grain size and water. *J. Geophys. Res.*, **91**, 8151-8176.
- Mackwell, S. J., Kohlstedt, D. L. and Paterson, M. S. (1985): The role of water in the deformation of olivine single crystal. *J. Geophys. Res.*, **90**, 11319-11333.
- Bell, D. R. and Rossman, G. R. (1992): Water in earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science*, **255**, 1391-1397.
- Thompson, A. B. (1992): Water in the Earth's upper mantle. *Nature*, **358**, 295-302.
- Inoue, T. (1994): Effect of water on melting phase relations and melt composition in the system Mg_2SiO_4 - MgSiO_3 - H_2O up to 15GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **85**, 237-263.
- Young, T. E., Green II, H. W., Hofmeister, A. M. and Walker, D. (1993): Infrared spectroscopic investigation of hydroxyl in β -(Mg,Fe) $_2\text{SiO}_4$ and coexisting olivine: Implication for mantle evolution and dynamics. *Phys. Chem. Minerals*, **19**, 409-422.
- McMillan, P. F., Akaogi, M., Sato, R. K., Poe, B. and Foley, Jeff. (1991): Hydroxyl groups in β - Mg_2SiO_4 . *Am. Mineral.*, **76**, 354-360.
- Akizuki, M., Hamper, M. S. and Zussman, J. (1979): An explanation of anomalous optical properties of topaz. *Min. Mag.*, **43**, 237-241.
- 田隅三夫(編) (1994): FT-IRの基礎と実際(第2版)東京化学同人.
- Kronenberg, A. K. and Wolf, G. H. (1990): Fourier transform infrared spectroscopy determinations of intragranular water content in quartz-bearing rocks: implications for hydrolytic weakening in the laboratory and within the earth. *Tectonophysics*, **172**, 255-271.
- Nakashima, S., Matayoshi, H., Yuko, T., Michibayashi, K., Masuda, T., Kuroki, N., Yamagishi, H., Ito, Y. and Nakamura, A. (1995): Infrared microspectroscopy analysis of water distribution in deformed and metamorphic rocks. *Tectonophysics*, **245**, 263-276.
- 山岸 啓, 中嶋 悟(1996): 顕微赤外高温その場測定とその応用. *月刊地球*, **18**, 252-256.
- 相川信之(1993): 石英の変形・再結晶と水. *鉱物学雑誌*, **22**, 155-160.
- Shinoda, K. and Aikawa, N. (1994): Absorption coefficients of overtone and combination modes of quartz. *Min. Mag.*, **58**, 601-606.
- 真木豊太郎 (1993): 静的再結晶過程における石英中の“水”の挙動—高見山周辺地域の例—. 大阪市立大学修士論文.
- 新見尚之 (1996): Water in natural quartz and its role in recrystallization—Case study of Mt. Takamiyama area—. 大阪市立大学修士論文.
- Parks, G. A. (1984): Surface and interfacial free energy of quartz. *J. Geophys. Res.*, **89**, 3997-4008.
- Anderson, G. M. and Burnham, C. W. (1965): The solubility of quartz in supercritical water. *Am. J. Sci.*, **263**, 494-511.
- Bakker, R. J. and Jansen, J. B. H. (1990): Preferential water leakage from fluid inclusions by means of mobile dislocation. *Nature*, **345**, 58-60.
- Shinoda, K. and Aikawa, N. (1993): Polarized infrared absorbance spectra of an optically anisotropic crystal: Application to the orientation of the OH^- dipole in quartz. *Phys. Chem. Minerals*, **20**, 308-314.
- Shinoda, K. and Aikawa, N. (1994): The orientation of the OH^- dipole in an optically anisotropic crystal: an application to the OH^- dipole in topaz. *Phys. Chem. Minerals*, **21**, 24-28.
- Aikawa, N. and Shinoda, K. (1994): The orientation of OH^- dipole in staurolite by polarized infrared spectroscopy. *Min. Jour.*, **17**, 118-131.
- Duffy, T. S., Meade, C. Fei, Yingwei, Mao, H. K. and Hemley, R. J. (1995): High-pressure phase transition in brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. *Am. Mineral.*, **80**, 222-230.
- Wong, P. T. T., Moffatt, D. J. and Baudais, F. L. (1985): Crystalline quartz as an internal pressure calibrant for high-pressure infrared spectroscopy. *Appl. Spectroscopy*, **39**, 733-735.
- Kruger, M. B., Williams, Q. and Jeanloz, R. (1989): Vibrational spectra of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ under pressure. *J. Chem. Phys.*, **91**, 5910-5915.
- Paterson, M. S. (1984): The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicates glass and similar materials. *Bull. Mineral.*, **105**, 20-29.