

氏名・(本籍)	なか 中	むら 村	ひろ 裕	ひこ 彦
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	1130	号	
学位授与年月日	平成元年3月24日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 地学専攻			
学位論文題目	Experimental and Theoretical Analyses of Nucleation and Growth Behaviours in Some Silicate Systems. (2,3の珪酸塩系における核形成及び結晶成長過程の実験 的, 理論的解析)			
論文審査委員	(主査) 教授 青木 謙一郎			
			教授 大沼 晃 助	
			教授 大本 洋	
			助教授 秋月 瑞彦	

論 文 目 次

Preface

Part.1. Experimentals

1. Experimental set-up
2. Experimental procedures
3. Method to measure the growth rates
4. Method to measure the nucleation rates

Part.2. Investigation of metastable nucleation phenomena

1. Introduction
2. Experimentals
 - a) Selection of the system

- b) Sample preparation
 - c) Experimental conditions and procedures
 - 3. Results
 - a) General description
 - b) Effect of atmosphere
 - c) Effect of heterogeneous nucleation on Pt wire
 - d) Effect of superheat duration
 - e) Incubation period, random nucleation region in relation to the experimental temperatures
 - 4. Discussions
 - a) Reduction of parameters
 - b) Determination of the reason of the metastable nucleation
 - 1) Growth rate
 - 2) Effect of transient nature
 - 3) Effect of interfacial energy term
 - 5. Conclusions
- Part.3. The nucleation kinetics of Spinel in some silicate solutions
- 1. Introduction
 - a) Theoretical works
 - b) Experimental works
 - 2. Experimentals
 - a) Experimental set-up
 - b) Selection of the system
 - c) Sample preparation
 - d) Experimental conditions and procedures
 - 3. Results
 - (1) C₂S62 Sp38 wt% solution
 - (2) C₂S62 Sp37.95 Sp(Cr)0.05 wt% solution
 - (3) Di55 Tp45 wt% solution
 - 4. Discussions
 - (1) Semi-quantitative analysis of the steady state nucleation rate
 - (2) Discussion about the transient nature of nucleation
 - 5. Conclusions
- Appendix 3-1
- Appendix 3-2

Part.4. Crystallization kinetics of Di and An in Di-An solutions

1. Introduction
 2. Summary of experiments
 - 1) Selection of the system
 - 2) Sample preparation
 - 3) Results
 3. Simplification of the system
 4. Physical and Chemical parameters
 5. Equation to describe interface kinetics
 6. Estimation of the interfacial composition for solution growth
 7. Relation between the growth rate and morphology
 8. Empirical equation to estimate the interfacial composition
 9. Re-calculation of growth rate
 10. Conclusions
- References

論文内容要旨

序論

マグマは高温の多成分溶液の一種であり、天然において観察される火山岩の多様性は、多成分溶液の固化の過程の多様性として理解され得る。すなわち、個々の岩石中に存在する様々な鉱物の種類、数、大きさ、モルフォロジー等は、その岩石が受けた冷却履歴を反映していると考えられる。よって、個々の鉱物の核形成速度や成長速度の温度、化学組成依存性を研究することは、岩石の成因を理解する上において極めて重要である。しかしながらこの非平衡的取扱は、データの不足とあいまって、未だ、初期の段階にとどまっている。本研究は、本教室で開発された高温その場観察装置を用いて、核形成速度、成長速度に関するデータを測定し、このデータを用いて、珪酸塩溶液系からの結晶化過程を定量的に議論したもので、四部からなる。

第一部では、実験に用いられた装置の概略、及び、核形成速度、成長速度を得るための方法について記述する。第二部では、準安定核形成の概念を述べるとともに、一例として、Di65 Tp25 Ak10 wt%組成の溶液において観察された準安定核形成について、その原因を議論する。第三部では、スピネルの核形成速度の温度依存性を三種の溶液について測定し、クロム、チタンの存在がスピネルの核形成に与える影響について議論する。第四部では、Di-An系の数種の組成の液について、出現するダイオプサイド、アノーサイトの成長速度の温度依存性及びそのモルフォロジーを測定し、それに基づき、Di-An系の任意の組成、温度における成長速度、モルフォロジーを予測する手法について述べる。

本研究で得られた手法、概念は広く一般性をもち、他の珪酸塩系にも適用可能である。

第一部

ここでは本研究で用いられた高温その場観察装置について概説し、合わせて成長速度及び核形成速度を求める方法について述べる。高温その場観察法自体は比較的古くからヒーティングステージ法として存在したが、その実験可能時間、観察像の解像度、実験精度などの面においてかなり制限されたものであった。特に核形成に関してはほとんど適用不可能であった。しかしながら本教室で開発された装置は、実験可能時間、解像度などの面において大幅な改善が施されており、加えて、液と器壁の接触面が僅かであるので、器壁からの影響なしで核形成実験を行うことが可能である。

第二部

マグマが冷却する際、どの相が最初に出現するかは、その後の残液の進化、岩石の組織を決める上で決定的な役割をはたす。同時に二種以上の鉱物種が核形成することはありえないから、従来言われてきた安定鉱物組合せの考え方では、どの相が最初に現れるかを予測することができない。この出現しやすさの基準として最も適当であるのは、液と結晶との間の熱力学的駆動

力である。さらに、単位体積当たりの融解のエンタルピーは、鉱物種が変わっても、それほど極端に変わらないので、結局この駆動力を決定するのは、それぞれの鉱物種の液に関する平衡共存温度からのずれ、すなわち過冷却度である。それぞれの鉱物種の平衡共存温度（準安定リキダス）は平衡状態図から予測できるので、任意の温度に対し、どの相が現れやすいか順序付けることが可能である。しかしながら、実際の出現順序は必ずしもこの通りではない。こうした熱力学的にあまり有利ではない相がより有利な相に先んじて出現する現象を、準安定核形成と呼ぶ。この現象は実験的にはしばしば観察され、また、天然においても、その最も極端な例である準安定鉱物組合せとして観察されることがある。この現象の原因としては、安定相と準安定相との成長速度の違いによるもの、核形成カイネティックスの違いによるもの、界面エネルギーの違いによるものが考えられる。今回、Di65 Tp25 Ak10 wt%組成の液について、結晶の出現順序をその場観察法を用いて観察したところ、最も安定なフォルステライトは第三相としてしか出現せず、代ってペロプスカイトが最初に、ついでダイオプサイドが第二相として晶出した。これら三種の結晶について、成長速度及び核形成カイネティックスを測定し、このデータを用いて、この準安定核形成の原因について考察した。結果として、成長速度及び核形成カイネティックスでは現象を説明できず、界面エネルギーの効果であることを確認した。

第三部

天然で観察される火山岩は比較的粒の揃った斑晶を有しており、核形成速度が比較的大きかったことを物語っている。古典核形成理論に基づけば、これは極めて大きな過冷却の下でしか実現せず、そうした過冷却度では、出現した結晶のモルフォロジーはもはや多面体ではありえない。よって何らかの、核形成を促進する要素が存在しなければならない。ここでは、核形成の促進剤として知られるクロム、及びチタンの存在が、スピネルの核形成にどのような影響を与えるかについて研究した。これらの元素は天然の岩石中にも微量ながら普遍的に存在しており、マグマ中でも核形成の促進剤として働いている可能性がある。リファレンスの液として $C_2S62Sp38$ wt% を、クロムを含んだ液として $C_2S62Sp37.95-Sp$ (Cr) 0.05 wt% を、さらにチタンを含んだ液として Di55Tp45 wt% の三種の溶液を選び、幾つかの過冷却度における、成長速度、核形成速度、及びモルフォロジーを、その場観察法により測定した。大部分の実験温度範囲において、スピネルは何れの液においてもファセットした八面体のモルフォロジーをもち、成長速度の過冷却度依存性もほぼ同じであることが確認された。しかしながら、核形成カイネティックスは大きく異なっており、 $C_2S62Sp38$ wt% ではトランシエント、 $C_2S62Sp37.95$ Sp (Cr) 0.05 wt%、Di55Tp45 wt% ではステディーステートな性質をもつ。また、 $C_2S62Sp38$ wt% と $C_2S62Sp37.95$ Sp (Cr) 0.05 wt% の両者を比較すると、後者において核形成速度の顕著な増加が確認された。この増加傾向は、温度が高い程顕著である。これらのデータから、界面エネルギー及び核形成に寄与するスピネル濃度の相対値が求められ、クロムを含んだ液では、見掛け上、界面エネルギーが大幅に減少すること、逆に、核形成に寄与するスピネル濃度は、クロ

ムを含んでいない液の方が見掛け上増加することなどが確認された。このことは、臨界核以下のクラスターのサイズ分布が単純なボルツマン分布とは異なっていることを示唆する。

第四部

結晶の成長速度の、温度、化学組成依存性を調べることは、マグマの進化や岩石組織を量的に解析する上で極めて重要であり、何人かの研究者により、An-Ab系について、その成長速度予測が試みられている。しかしながら、いまだ満足すべき結果はなく、また他の重要な情報であるモルフォロジー変化を考慮した例はない。さらに、多くの実測された成長速度がほとんど時間に依存しない定常成長であるにもかかわらず、このことを積極的に考慮した例もない。今回岩石学的に極めて重要な系の一つであるDi-An系の幾つかの組成について、定常成長速度の過冷却度依存性及びその温度における特徴的なモルフォロジーを、その場観察法を用いて測定し、そのデータを用いて簡単なモデル化を行なった。モデルはメルト成長に関してつくられた換算成長速度理論を溶液系に拡張したものであり、この下で実測された成長速度とモルフォロジーの間に液組成に独立した簡単な関係が見出された。さらにこのモデルを利用することにより、成長速度に対応する固液界面での溶質濃度が求まり、バルク濃度と界面濃度との差と、バルク過飽和度、飽和濃度との間に、組成にほとんど依存しない関係が見出された。これらの関係を用いることによりDi-An系の任意の組成、温度における成長速度、モルフォロジーを予測することが可能である。この予測値はきわめて広い過冷却度範囲で測定値をよく反映する。

論文審査の結果の要旨

マグマは高温の多成分溶液の一種であり、天然において観察される様々な岩石の成因は、多成分溶液系の固化の過程の多様性として理解され得る。逆に、個々の岩石中に存在する様々な鉱物種の種類、数、大きさ、モルフォロジー等は、その岩石が受けた冷却履歴を反映していると考えられる。よって、個々の鉱物の核形成速度や成長速度の温度、化学組成依存性を研究することは、岩石の成因を理解する上において極めて重要である。しかしながら、これらの非平衡的な取扱はほとんどなされておらず、初期の段階にとどまっている。

本研究は、高温その場観察装置を用いて、核形成速度、成長速度に関するデータを測定し、このデータを用いて、珪酸塩溶液系からの結晶化過程を定量的に理解しようと試みたもので、四章からなる。

第一章では、実験に用いられた装置の概略、及び、核形成速度、成長速度を得るための方法について述べている。

第二章では、準安定核形成の概念を述べるとともに、一例として Di65Tp25Ak10 wt%組成の溶液において観察された準安定核形成について、その原因を考察し、この場合においては界面エネルギーの結晶による差が原因であると結論した。

第三章では、スピネルの核形成速度に与える影響について議論した。スピネルは、クロム、チタンを含んだ系ではステディーステイトな核形成カイネティックスを示し、それらを含まない溶液ではトランシエントな性質を持つこと、又、クロムの添加は見掛け上界面エネルギーを減少させることが確認された。

第四章では、Di-An系の数種の組成について、ダイオブサイド、アノーサイトの成長速度の温度依存性及びそのモルフォロジーを測定し、それに基づき簡単なモデル化を行うことにより、Di-An系の任意の組成、温度における成長速度、モルフォロジーを統一的に解釈し、さらにこれらの結果を用いて、任意の組成、温度における成長速度、モルフォロジーを予測する手法について述べている。

本研究で得られた概念、手法は広く一般性をもち、他の珪酸塩系にも適用可能である。

これは中村裕彦が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示すものである。よって、中村裕彦提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。