

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：23903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740330

研究課題名(和文) フェーズフィールド法を用いたコンドリュールメルト結晶化過程の理論的解明

研究課題名(英文) Theoretical study on crystallization process from chondrule melt using phase-field method

研究代表者

三浦 均 (Miura, Hitoshi)

名古屋市立大学・その他の研究科・准教授

研究者番号：50507910

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：始原的な隕石に含まれるコンドリュールは、加熱溶融したmmサイズのケイ酸塩ダストが急冷凝固して形成したと考えられているが、その凝固組織形成の素過程は解明されていなかった。本研究では、ケイ酸塩メルト内における鉱物形成ダイナミクスの物理モデルに基づき、凝固組織の形成過程を理論的に明らかにした。棒状カンラン石組織は急冷凝固に伴う固液界面不安定化により形成し得る。天然組織に見られる棒状カンラン石の幅を再現するためには、従来の考えよりも2桁ほど速く冷却する必要があることを示した。また、斑状組織カンラン石の再成長層に見られる直線的組成累帯構造の成因は、このような急冷凝固によって説明可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Chondrules are millimeter-sized, once-molten, spherical-shaped grains mainly composed of silicate material. They are considered to have formed from chondrule precursor particles that were heated and melted through flash heating events in the solar nebula and cooled again to solidify in a short period of time. To elucidate the formation process of their solidification textures, we carried out numerical simulations of solidification of olivine based on the phase-field method. The formation of barred-olivine texture can be explained by the morphological instability of solid-liquid interface during the rapid cooling. It was found that a cooling rate required to reproduce the typical width of olivine bars is about two orders of magnitude larger than that suggested previously. We also showed that the linear chemical zoning observed in overgrowth layer of olivine phenocryst have formed by such rapid cooling.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・固体地球惑星物理学

キーワード：コンドリュール 結晶成長 凝固組織 組成累帯構造 フェーズフィールド法

1. 研究開始当初の背景

コンドリュールとは、地球に落下する隕石に多く含まれている mm サイズの球状ケイ酸塩鉱物である。これは、46 億年昔の原始太陽系において、mm サイズのケイ酸塩ダストがなんらかのメカニズムによって溶融し(メルト)、表面張力によって丸くなったあと、急冷・結晶化したものだと考えられている。コンドリュールには多様な凝固組織(斑状、棒状、放射状)が存在することが知られており、その形成条件を調べるべく、これまでに数多くのコンドリュール凝固組織再現実験が行われてきた。これにより、コンドリュール凝固組織の多くは再現に成功し、結晶化温度や冷却速度に関する条件が明らかになってきた。しかし、これらの再現実験においては、コンドリュール凝固組織の形成過程に対して必ずしも統一見解が得られていないのが現状であった。

研究代表者は、再現実験で得られた結果を理論的に説明することで、コンドリュール凝固組織の形成メカニズムを解明する試みに取り組んできた。単成分過冷却メルト結晶化のフェーズフィールド・シミュレーションを実施し、棒状組織に特徴的な二重構造(リムと樹枝状結晶)を持つ結晶化パターンの再現に世界で初めて成功した。しかしながら、単成分系の計算では、多成分系であるコンドリュールメルトの結晶化過程を完全に再現できたとはいえなかった。

2. 研究の目的

単成分系のみならず、多成分コンドリュールメルトの結晶化過程を扱うことができる数値計算コードを開発し、特に結晶-メルト界面における元素分配や温度不均質の素過程に注目することで、天然コンドリュールと直接比較し得る理論的予測(凝固組織、化学組成分布)を得ることを目的とした。さらに、数値計算結果をコンドリュール再現実験と比較し、理論・実験両サイドからの統合的理解を目指した。

従来の実験的研究は、凝固が完了した試料を分析することで、帰納的に凝固組織形成の理解を試みていた。一方、本研究の特色は、「結晶成長理論に基づいた数値計算」であり、結晶化の素過程を理解しながら凝固組織形成過程の解明を目指すという演繹的なアプローチを採用した点である。従って、従来の研究とは全く逆の視点からの研究を行なうことで、相補的な成果を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

多成分系コンドリュールメルトの結晶化を、結晶化に関わる素過程である結晶化潜熱の開放(リカレッセンス)、熱伝導による潜熱の排除過程、界面不安定化、偏析(元素分配)と同時に解くための数値計算コードの開発を行なった。開発した計算コードを用いて、

様々な条件(冷却速度、過冷却度、メルトのバルク組成)における結晶化過程を調べ、コンドリュール凝固組織再現の条件を理論的に明らかにした。

4. 研究成果

(1) 元素分配に関する成果: マグネシウム・鉄(Mg-Fe)カンラン石をモデル物質として用いた。Mg-Feカンラン石は、図1の相図に示す通り、Mg端成分であるフォルステライトとFe端成分であるファヤライトの間で完全固溶体を形成する。フォルステライトの融点(2163 K)とファヤライトの融点(1490 K)の間の温度では、固相線で与えられる組成のカンラン石固体と、液相線で与えられる組成のメルト相に分離する。図1の相図を再現するように、理想溶体モデルに基づいてMg-Feカンラン石の自由エネルギーモデルを作り、ギンツブルク-ランダウ模型に基づいて、フェーズ場および濃度場の時間発展方程式を導出した。図2は、温度を1900 Kで一定としたときの定常状態の数値計算結果である。フェーズの値によって、固相側( $\phi=0$ )と液相側( $\phi=1$ )が数ミクロンの遷移領域を介して分離している様子が示されている(a)。固相側と液相側の濃度はそれぞれ、図1の相図で示された値に等しい(b)。このように、本研究で導出したフェーズ場および濃度場の時間発展方程式は、平衡状態において相図を再現することが確認された。

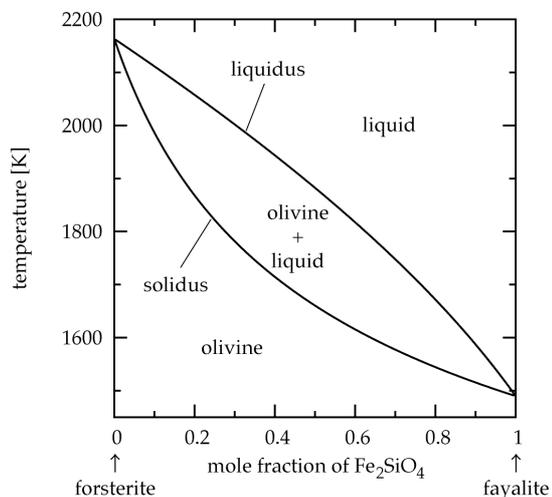


図1: Mg-Feカンラン石の相図。

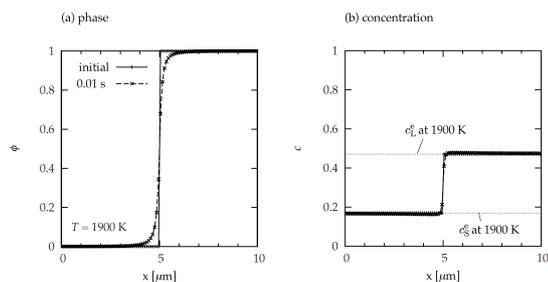


図2: フェーズフィールド法による計算結果。温度1900 Kにおける定常状態。

(2) 界面不安定に関する成果：メルトの急冷に伴って最初は平坦だった固液界面が不安定化し、多数の枝に分岐する様子を計算した。図 3(a)では、Mg-Fe カンラン石固体（青い領域）と液相（緑領域）が平らな界面を接して温度 1900 K で平衡に共存している状態を示している。この状態から冷却速度 2000 K/s で温度を低下させると、しばらくの間、界面は平らな状態を維持しながら結晶が成長するが(b), 界面に生じたわずかな揺らぎが時間と共に増大し(c), 最終的には複数の棒状カンラン石が温度勾配と同じ方向に成長した(d)。図 4 に、界面が不安定化する直前の水平方向の組成分布を示す。液相中では、結晶中に入りにくい鉄成分が液相側に排出され、成長する固液界面の前方に鉄成分が濃集し、濃度境界層を形成している様子が分かる。液相中に組成勾配が生じたことで過冷却状態が生じ（組成的過冷却）、固液界面から離れるほどに過冷却度が大きくなるという状況が生じる。これが、平らな界面が不安定化する要因である。多成分系・空間多次元の凝固数値計算により、急冷に伴って多数の棒状カンラン石組織が形成し得ることが明らかとなった。

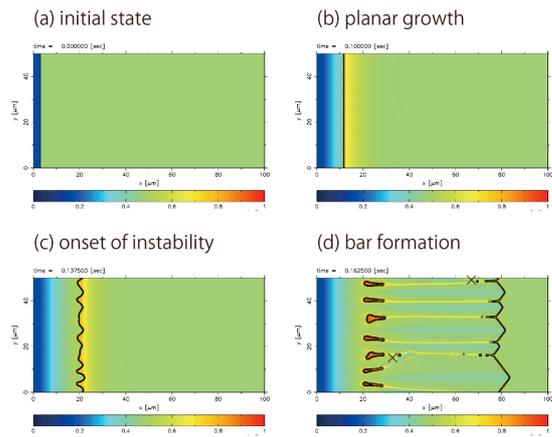


図 3: 急冷に伴うカンラン石結晶成長の計算結果。

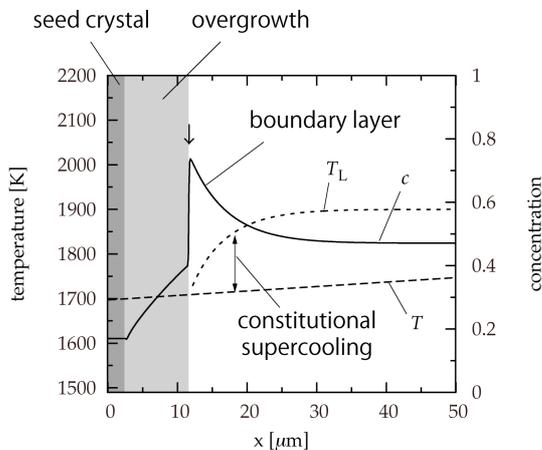


図 4: 界面が不安定化する直前の濃度分布。

(3) 組成累帯構造に関する成果：図 5 に、棒状カンラン石内部の組成分布を示す。パネル (a) は計算結果のスナップショットであり、複数の棒状結晶が図の右側に向かって成長している途中である。成長方向と垂直方向の組成分布（累帯構造）をパネル(b)に示す。結晶の中央部分はマグネシウム成分に富んでおり、端の部分は鉄成分に富んでいる。この結果は、棒状カンラン石形成時には、棒の伸長方向に対して垂直方向に組成累帯構造が生じていたことを示している。一方で、隕石中に見られる棒状カンラン石組織には組成累帯構造は観察されない。これは、隕石母天体中の熱変成によって濃度分布が拡散によって均一化された可能性を示唆している。一方、棒状結晶の伸長方向に対しては、棒状結晶の根本部分を除き、顕著な組成累帯構造は見られない。つまり、伸長方向には化学組成がほぼ一定である。これは、上述した隕石母天体中における組成均一化は、棒状カンラン石の伸長方向には作用する必要がないことを示している。従って、隕石中の棒状カンラン石組織に顕著な組成累帯構造が見られないという観察事実は、少なくとも棒状結晶の幅（数 10  $\mu\text{m}$ ）の長さ程度を元素が拡散する程度の熱変成作用を受けたということを示唆している。

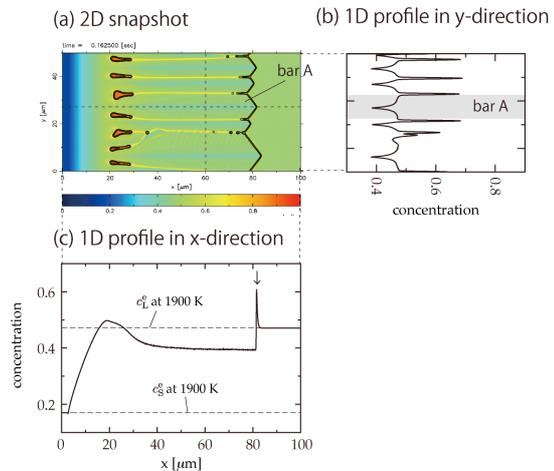


図 5: カンラン石内部の組成累帯構造。

(4) コンドリュールメルトの冷却速度条件に関する成果：棒状カンラン石の幅と冷却速度の関係を図 6 に示す。本研究で得られた数値計算結果を、メルト組成の違いに応じて+, ×, \* のシンボルで表している。また、過去の再現実験の結果を黒塗りシンボルで表している。二元系合金の凝固実験や数値計算などにより、棒状結晶間隔の 2 乗と冷却速度の積が一定であるという経験式が得られている。数値計算を経験式で外挿すると、再現実験条件と傾向が一致しないことが分かった。隕石中に含まれる棒状カンラン石の典型的な幅は約 20  $\mu\text{m}$  である。この幅を再現す

る条件は、数値計算結果の外挿によると約 100 K/s であり、再現実験結果によると約 0.1 - 1 K/s である。従って、界面不安定のメカニズムによって棒状カンラン石の典型的な幅を再現するには、再現実験で推測されていた値より 2 桁以上大きな冷却速度が必要であることが示唆された。これは、2000 K まで加熱されたケイ酸塩メルトが真空中で放射冷却した場合に匹敵するほどの急冷条件に相当する。

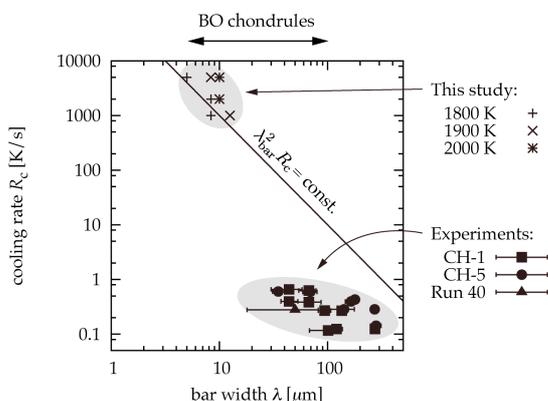


図 6: 棒状カンラン石の幅と冷却速度の関係。

(5) 斑状カンラン石に見られる直線的組成累帯構造の成因: Type II コンドリュールの斑状組織には、カンラン石斑晶の外縁部に再成長層が見られるものがある。再成長層においては、鉄成分濃度が厚さ約 10 μm の範囲で直線的に変化しており、外縁部再成長時に急冷を経験したことが示唆されていた。しかし、組成累帯構造の直線性の起源や、累帯構造の傾きと冷却速度の関係は不明であった。我々は、メルトの急冷に伴うカンラン石斑晶の成長過程をモデル化し、数値計算することで、冷却速度と組成勾配との関係を明らかにした。固液平衡状態から一定の冷却速度でメルトを冷却すると、カンラン石斑晶の成長速度は時間とともに指数関数的に増大した。物理的考察により、このときの時定数は凝固時間 (リキダス温度からソリダス温度まで冷却するのに要する時間) のオーダーで与えられることが分かった。指数関数的成長速度を仮定して非平衡分別結晶化の方程式を近似的に解くことで、直線的組成累帯構造の解を得た。その傾きは冷却速度の平方根に比例することが分かった。この近似解は、数値解とよく一致した。図 7 に、再成長層の組成累帯構造を近似解でフィッティングした結果を示す。これより推定される冷却速度は、200-2000 K/s であることが分かった。これは、コンドリュール再現実験から推測されている値よりも 2 桁以上大きな冷却速度である。Type II コンドリュールの斑状組織に見られるカンラン石斑晶の再成長層は、このコンドリュールが極めて短時間の加熱現象を受けたことを示唆している。

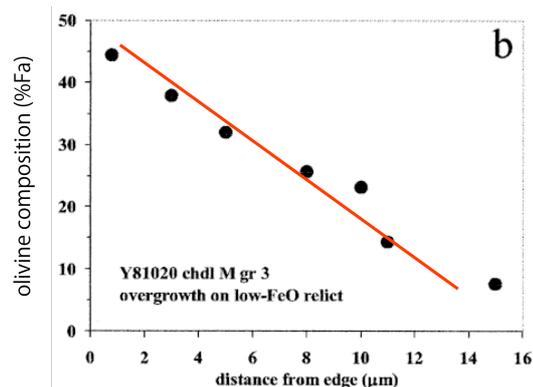


図 7: カンラン石斑晶の組成累帯構造。横軸は斑晶表面からの距離。黒点は測定結果 (Wasson & Rubin 2003), 赤線は本研究で得られた近似解。

## 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 4 件)

- ①. Hitoshi Miura, Tetsuo Yamamoto, A new estimate of chondrule cooling rate deduced from an analysis of compositional zoning of relict olivine, *The Astronomical Journal*, 査読有, 147, 2014, 54 (9pp)
- ②. Hitoshi Miura, Anisotropy function of kinetic coefficient for phase-field simulations: Reproduction of kinetic Wulff shape with arbitrary face angles, *Journal of Crystal Growth*, 査読有, 367, 2013, 8-17
- ③. Hatsumi Ishida, Tomoki Nakamura, Hitoshi Miura, and Yuki Kakazu, Diverse mineralogical and isotope signatures recorded in CV3 carbonaceous chondrites, *Polar Science*, 査読有, 6, 2012, 252-262
- ④. Hitoshi Miura, Etsuro Yokoyama, Ken Nagashima, Katsuo Tsukamoto, and Atul Srivastava, A new constraint for chondrule formation: condition for the rim formation of barred-olivine textures, *Earth, Planets and Space*, 査読有, 63, 2011, 1087-1096

[学会発表] (計 17 件)

- ①. 三浦均, コンドリュール形成における新しい制約条件: 溶融コンドリュール表面に沿った高速結晶成長, 日本地球惑星化学連合 2011 年度連合大会, 2011 年 5 月 22-27 日, 幕張メッセ
- ②. Hitoshi Miura, Crystallization of

- supercooled melt droplet: condition for rim pattern formation, Internatioinal Conference on Materials for Advanced Technologies, June 26 to July 1, 2011, Suntec, Singapore
- ③. 三浦均, Olivine 組成メルト凝固における結晶成長と Mg-Fe 分配の数値計算, 日本惑星科学会秋季講演会, 2011 年 10 月 23-25 日, 相模女子大学
  - ④. 三浦均, カンラン石組成メルトからの結晶成長と Mg-Fe 分配のフェーズフィールド・シミュレーション, 第 41 回結晶成長国内会議 (NCCG-41), 2011 年 11 月 3-5 日, つくば国際会議場 (茨城)
  - ⑤. 三浦均, 造岩鉱物の成長条件を推測する新しい理論モデルについて, 第 29 回 Grain Formation Workshop/平成 23 年度銀河のダスト研究会, 2011 年 11 月 9-11 日, 惑星科学研究センター (CPS, 兵庫)
  - ⑥. 三浦均, 冷却速度一定条件下で凝固する固溶体の初期トランジェント形成過程, 第 6 回『結晶成長の数理』研究会, 2011 年 12 月 26-27 日, 学習院大学, 東京
  - ⑦. Hitoshi Miura, Pattern formation and zoning profile in molten chondrule: numerical approach, MISASA IV, Solar System Exploration and New Geosciences ---Perspective for the Next Decade---, 24-26 Feb. 2012, Kurayoshi Mirai-Chushin, Tottori, Japan
  - ⑧. Hitoshi Miura, Numerical simulation of solidification of chondrules: formation of olivine bars in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> system, Lunar and Planetary Science Conference, March 19-23, 2012, The Woodlands, Texas, USA
  - ⑨. 三浦均, 初期太陽系における結晶化過程, 第 8 回太陽系外惑星大研究会, 2012 年 4 月 18-20 日, 熱海ニューフジヤ (静岡)
  - ⑩. 三浦均, コンドリュールに見られる棒状カンラン石組織再現のための急冷条件, 日本地球惑星科学連合 2012 年度連合大会, 2012 年 5 月 20-25 日, 幕張メッセ (千葉)
  - ⑪. 三浦均, 棒状カンラン石組織形成のフェーズフィールド計算: カンラン石の幅と冷却速度の関係, 日本結晶成長学会, 2012 年 11 月 9-11 日, 九州大学筑紫キャンパス (福岡)
  - ⑫. Hitoshi Miura, Crystallization of chondrule melt: A new approach using computer simulations, 3rd Workshop of Nucleation Related to Cosmic Dust & its contribution to the organic formation in 4.6 billion years ago, July 23-25, 2012, Hotel Sakan,

- Convention Center Akiu, Sendai, Japan
- ⑬. 三浦均, Barred-olivine 組織形成のフェーズフィールド計算, 日本鉱物科学会 2012 年年会, 2012 年 9 月 19-21 日, 京都大学吉田キャンパス
  - ⑭. 三浦均, コンドリュールメルト凝固の物理: 界面不安定による棒状カンラン石組織の形成, 第 30 回 Grain Formation Workshop/平成 24 年度銀河のダスト研究会, 2012 年 11 月 28-30 日, 惑星科学研究センター, 神戸
  - ⑮. Hitoshi Miura, Cooling rate of chondrule estimated from compositionally-zoned olivine, The 7th meeting on Cosmic Dust, August 5-9, 2013, Kobe, Japan
  - ⑯. 三浦均, Barred-olivine 組織形成のフェーズフィールド計算 (2), 日本鉱物科学会 2013 年年会, 2013 年 9 月 11-13 日, 茨城
  - ⑰. 三浦均, Type II コンドリュールに含まれるカンラン石斑晶に見られる FeO-rich overgrowth 層の形成条件, 日本惑星科学会 2013 年秋季講演会, 2013 年 11 月 20-22 日, 石垣

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

- ①. 塚本勝男研究室 website, コンドリュールの話  
[http://www.tsukamoto-re.com/intro/07\\_01.html](http://www.tsukamoto-re.com/intro/07_01.html)
- ②. 宮城の新聞「科学って、そもそもなんだろう？」  
[http://shinbun.fan-miyagi.jp/article/article\\_20110819.php](http://shinbun.fan-miyagi.jp/article/article_20110819.php)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三浦 均 (MIURA, Hitoshi)

東北大学大学院理学研究科・助教 (現: 名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科・准教授)

研究者番号: 50507910