

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05866・19K21048

研究課題名(和文) 噴火の爆発性を支配するナノ結晶の核形成・成長メカニズムの解明

研究課題名(英文) Elucidation of a nucleation and growth mechanism of nanocrystals in magma that controls explosiveness of volcanic eruption

研究代表者

無盡 真弓 (Mujin, Mayumi)

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：60822004

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：高分解能の電子顕微鏡下において、高数密度で晶出する30nm以下の結晶(ウルトラナノライト)と、それよりも数密度の低くサブミクロンからマイクロメートルスケールの結晶(ナノライト・マイクロライト)の高温(約1000℃)マグマからの結晶化のその場観察に成功し、それらの結晶化条件に制約を与えることができた。また、近年提唱されている非古典的な核形成経路によく似た合体成長を、100nm以上の金属粒子(鉄、白金)においても観察することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

天然の火山噴出物中には無数のナノ結晶(ウルトラナノライト)が晶出していることがあり、このナノ結晶がマグマの粘性を劇的に増加させ、噴火様式を支配している可能性が示唆されている。しかし、そのナノ結晶が単なる大きい結晶の小さい時なのかといった基本的な晶出条件すらわかっていない。本研究では高分解能の電子顕微鏡下で高温マグマの結晶化の“その場観察”に成功し、その晶出条件を制約できた。この成果は噴火のメカニズムの解明と結晶成長機構の解明に繋がる。

研究成果の概要(英文)：I have succeeded in a high-temperature (~1000℃) “in-situ observation” experiment of crystal nucleation and growth from a silicate melt. I could constrain the crystallization conditions of crystals smaller than 30nm with a very high number density (ultrananolite) and submicron to micrometer-scale crystals with a lower number density (nanolite/microlite). In addition, I found coalescence growth of metal particles (iron and platinum) larger than 100 nm via “oriented attachment”, which is one of the “non-classical” nucleation pathways observed in some aqueous solution systems in recent years.

研究分野：火山学・岩石学・鉱物学・結晶成長

キーワード：ウルトラナノライト ナノライト マイクロライト 石基 マグマ 核形成 結晶成長 その場観察

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) これまでの理論的な研究では、噴火様式は「マグマだまりから上昇する初速度」によって決まると考えられていた (e.g. Jaupart & Allegre, 1991)。そしてその速度を支配する第一要因として、「マグマの粘性」は古くから挙げられ、メルト物性の研究が盛んに行われてきた。しかし初速度が同じでも、噴火様式が推移することがあり (Castro & Gardner, 2008)、噴火様式が何によって決定されているのかはいまだにわかっていない。ところが近年、メルトだと思われていた部分に無数のナノ結晶 (ナノライト・ウルトラナノライト) が晶出している噴出物が見つかり、マグマの粘性が火道浅部で劇的に高くなる可能性が示唆された (Mujin and Nakamura, 2014 Geology, Mujin et al., 2017)。我々の研究を受けて、Fe-酸化物ナノライトの晶出が、メルト中の Fe 含有量を低下させ、粘性を劇的に増加させる可能性が報告された (Di Genova et al., 2017, Nature)。つまり、ナノライトが晶出するか否かで、噴火様式が変化する可能性がある。実はメルトがメルトではなく、従来の無結晶メルト物性に基づく火山噴火のメカニズムの研究を根本的に見直す必要が生じている。しかし、そもそも、これらの結晶化条件が明らかになっていない。

(2) 近年、ナノスケールでの“その場観察”実験の技術が進み、これまで理論的に考えられてきた個々の分子やイオンが付着していく古典的な結晶の核形成・成長経路だけでなく、粒子の合体による核形成経路や非晶質の核の前駆体が観察され始めた (例えば Lupulescu and Rimer 2014 Science, De Yoreo et al., 2015, Science)。つまり新たな核形成理論をたてる必要が生じている。しかし、核形成・成長機構の全容が明らかになっていない。特に高分解能電子顕微鏡下における天然の鉱物 (多成分系・メルト) の核形成・成長の“その場観察”実験はこれまでに行われておらず、マグマからの核形成・成長機構がどのようになっているのかを直接観察する必要がある。

### 2. 研究の目的

(1) そこで本研究では、加熱ステージを備えた電界放出形走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて“その場観察”実験を行い、天然の火山岩中のナノライト、ウルトラナノライトの核形成速度と成長速度を解明すること、そして天然の噴出物と比較し、得られた速度から噴火様式の分岐が浅部でおこるときの (ナノライトが晶出するか否かの) マグマの上昇速度を明らかにすることを目的として研究を始めた。

(2) さらに (1) を遂行することで同時に、高温ケイ酸塩メルト中での結晶の核形成・成長機構の解明を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

天然の含水ガラスを用いた結晶の核形成・成長の“その場観察”実験を行い、核形成・成長速度と核形成・成長機構を明らかにする。そしてナノライト・ウルトラナノライトが晶出している天然の噴出物と比較することで、核形成・成長速度から火道浅部で噴火様式の分岐がおこるときのマグマの上昇速度を明らかにする。その場観察実験の出発物質には、含水量が約 0.3 - 0.5wt% で、結晶を含まない桜島大正軽石の安山岩ガラスを用いた。その場観察実験は加熱ステージを備えた FE-SEM を用いて行った。実験の準備では、加熱ステージに載せる発熱チップの加熱領域が約  $20 \times 20 \mu\text{m}$  と小さいため、試料の準備に工夫が必要だった。そこで、約  $10 \mu\text{m}$  の厚さに両面研磨してから機械的に破断する方法と集束イオンビーム (FIB) を用いて加工する方法、軽石試料を機械的に粉砕する方法により試料の準備を行い、試料の加工方法による核形成・成長条件、核形成・成長機構の違いを比較、検討した。加熱温度とチャンパー内真空度、チャンパー内に入れるガスの種類を変え、ナノライト・ウルトラナノライトの晶出条件と、核形成・成長過程を直接観察することで調べた。ナノ結晶の相の同定は、透過型電子顕微鏡 (TEM) - エネルギー分散型 X 線分析 (EDS)、FE-SEM-EDS を用いた。

### 4. 研究成果

(1) 30nm 以下の高数密度で晶出するウルトラナノライトと、それよりもサイズが大きく、数密度の低いナノライト・マイクロライトの結晶化その場観察に成功した。ウルトラナノライトとナノライト・マイクロライトの結晶化は、それぞれ異なる条件下で生じることが明らかになった。ウルトラナノライトは、温度到達後の数分後に形成され、その温度を 40-60 分間保持しても、ほとんど成長は見られずウルトラナノライトサイズのままであった。ウルトラナノライトの形成は、ナノライト・マイクロライトへと変化する連続的な結晶成長の初期過程ではなく、ガラス転移点付近の高過冷却条件下で生じると考えられること、また、少なくとも実験を行った桜島火山の大正噴火軽石である安山岩質マグマでは、ウルトラナノライトはマグマ破碎後の急冷過程では晶出せず、数分以上はマグマの温度を保持する必要があることがわかった。逆に言えば、マグマが火道浅部で脱ガスや冷却、酸化を受け、数分以上、ガラス転移点付近の温度にさらされる条件では、ウルトラナノライトの生成による物性変化を考慮する必要があると考えられる。

(2) 高真空かつ高温(約 950 - 1000 )環境下で、鉄、プラチナ粒子の非古典的な核形成経路によく似た合体成長を、ナノ粒子ではなく 100nm 以上のバルク粒子サイズでも、観察することができた(図1)。この合体成長は、粒子のサイズが数十 nm から数百 nm において観察された。鉄粒子は幅が約 200 nm から、プラチナ粒子は約 100nm からファセットを持った。高温かつ高真空の電子顕微鏡下では、金属粒子の移動度や合体再結晶速度が上がり、従来の低温の水溶液中で観察された無機結晶より 1桁程度大きい数百 nm サイズの合体成長がおこったと考えられる。

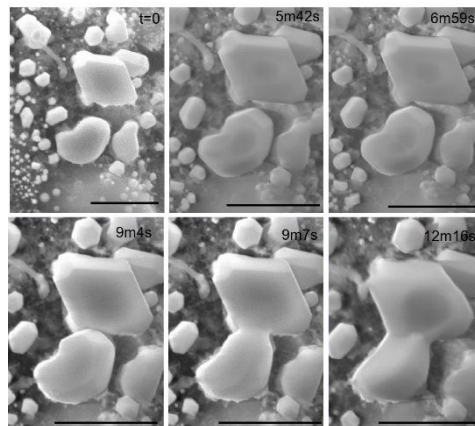


図1. 950 におけるプラチナ粒子の合体成長の一連の様子を示した二次電子像 (Mujin et al., in preparation)

(3) 粘性が比較的低いと考えられるアルカリ岩であるドイツアイフェル火山で採取した噴出物中のナノライト・ウルトラナノライトを、FE-SEM、TEMを用いて観察・分析を進めた。水溶液系の実験で確認されている合体成長によって成長したと考えられる組織とよく似た結晶が晶出していることを見つけた。(2)の成果とともに、合体による成長が

水溶液系に限らず高温の多成分系であるマグマにおいても生じている可能性を示唆する。また、このような組織が形成されるとき、実際のマグマだまりまたは火道の中は静かな環境である可能性を示唆される。今後、ナノライトの晶出環境に関して、粘性が異なる組成のマグマごとに調べていく必要がある。

(4) 組成が桜島火山大正軽石に類似し、マイクロライト、ナノライト、ウルトラナノライトが晶出している霧島火山新燃岳の2011年噴火の噴出物の観察・分析を行い、マイクロライト・ナノライト・ウルトラナノライトが晶出することによる石基の分化と、それに伴う粘性変化が噴火のダイナミクスに与える影響に関して考察を進めた。マイクロライト・ナノライトの晶出に伴い石基が分化すること、直径数  $\mu\text{m}$  の特性 X 線発生領域においてはウルトラナノライトの晶出に伴った組成の変化が見られないこと、噴火様式によって石基の組成の分化の程度が異なることを示した。そして、石基の結晶分化を調べることで成因の異なる2種類の岩片(溢流溶岩と火砕成溶岩)の違いを見出せる可能性があること、ブルカノ式噴火において、マイクロライト・ナノライトの結晶化は浅部に定置後数日以内で完了していた可能性があること、そのマイクロライト・ナノライトの結晶化により、サブプリニー式噴火軽石からブルカノ式噴火軽石のマグマにいたるまでにマグマの粘性が桁で1.2-1.4ほど上昇していた可能性があること、この粘性上昇によってブルカノ式噴火時にブルカノ式噴火の破碎条件を満たしていた可能性があること、サブプリニー式噴火軽石の場合、マイクロライト・ナノライトの結晶化による粘性上昇によって、破碎後の膨張が大きく抑制されていた可能性があることを論じた(図2、Mujin and Nakamura, 2020)。

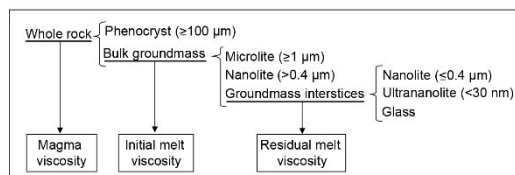
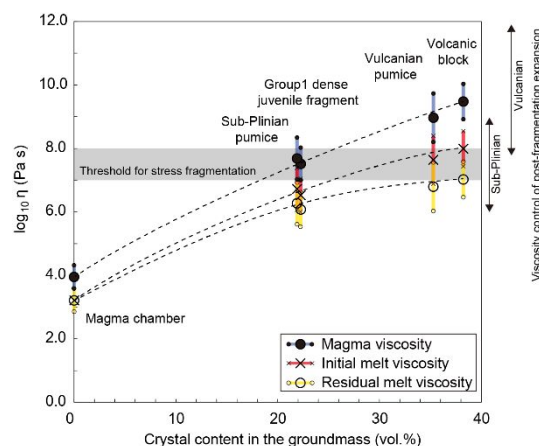


図2. マイクロライト・ナノライトの結晶化による石基の分化に伴う粘性の増加とブルカノ式噴火時の破碎の粘性の閾値と破碎後の気泡膨張の粘性の閾値との関係。(Mujin and Nakamura, 2020)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mayumi Mujin and Michihiko Nakamura	4. 巻 82
2. 論文標題 Late-stage groundmass differentiation as a record of magma stagnation, fragmentation, and rewelding	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of Volcanology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00445-020-01389-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Marija Putak Juricek, Michihiko Nakamura, Mayumi Mujin, Hans-Ulrich Schmincke, Mari Sumita, Nobuyoshi Miyajima
2. 発表標題 First observation of nanolites and ultrananolites in alkaline volcanic glasses (Eifel, Germany)
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mayumi Mujin, Michihiko Nakamura, Megumi Matsumoto
2. 発表標題 In-situ observation of nucleation and growth in magma
3. 学会等名 Earth, Sea and Sky V: International Joint Graduate Program Workshop in Earth and Environmental Sciences（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 無盡真弓、中村美千彦、松本恵
2. 発表標題 珪酸塩メルト中での金属粒子の結晶成長その場観察
3. 学会等名 日本鉱物科学会2019年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 無盡真弓、中村美千彦、松本恵
2. 発表標題 珪酸塩メルト中での結晶成長の高温その場観察実験
3. 学会等名 日本火山学会2019年度秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 無盡真弓
2. 発表標題 マグマ中の結晶の核形成と成長の高温その場観察実験
3. 学会等名 4th FRIS/DIARE Joint Workshop (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Mujin and M. Nakamura
2. 発表標題 In-situ FE-SEM observation of Fe-oxide crystallization in a magma
3. 学会等名 International Symposium & School on Crystal Growth Fundamentals (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 無盡真弓、中村美千彦
2. 発表標題 マグマからのFe-酸化物結晶作用のFE-SEMその場観察実験
3. 学会等名 日本鉱物科学会2018年年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----