天然における準安定相の生成と消滅

北村雅夫*・尾崎 淳*

Appearance and Disappearance of Metastable Phases in Natural Crystallization

Masao KITAMURA and Atsushi OZAKI

Abstract: Formation of a thermodynamically metastable phase instead of a stable phase during crystallization has been interpreted by the Ostwald step rule. The rule was applied to natural crystallization of minerals in complex systems in the present paper. Phase transition from a metastable to stable phases and/or two dimensional nucleation of a stable phase on a pre-existing metastable phase are possible during growth of a metastable phase. Disappearance of a metastable phase is therefore strongly related to these processes, resulting in the formation of complex textures in grown crystals. The complex texture in cordierites from hornfels was then interpreted based on the growth and transformation of a metastable phase.

1. はじめに

鉱物の形態や組織の多様性は、鉱物の形成時やその後の履歴によって与えられる。このような形態や組織から逆に形成過程やその後の履歴を明らかにすることが可能となる場合がある。鉱物が形成する時、熱力学的な安定相が形成せず、準安定相が形成される場合があることは良く知られており、オストワルドの段階則(Ostwald step rule)によって理解されている¹⁾。このような現象が生じると鉱物の形成過程の推定が困難となる場合もあるが、逆にこの現象を用いて形成過程に関する情報を得ることが可能な場合もある。したがって、天然での準安定相の生成と消滅についての知識を持ち合わせることが、組織解析にとって必要であると考えられる。

いま、気体や液体からの結晶成長のような一次の相変態によって、母相からオストワルドの段階則によって準安定相が形成する場合を考えよう。準安定相は安定相より高いモル自由エネルギーを持っているため、母相から形成するための熱力学的駆動力は安定相のものより小さい。それにもかかわらず準安定相が安定相に代わって形成するためには、その三次元核形成速度が安定相より速くなければならない。

核形成頻度(J)は、 $J = K \exp(-W/kT)$ で与えられる²⁾。ここで、Kは速度論的因子、Wは臨界核生成可逆仕事、k

はボルツマン因子、Tは温度である。したがって、準安定相と安定相の核形成頻度の比較には各々の場合の臨界核生成可逆仕事を考慮することが重要である。なお、臨界核生成可逆仕事に関しては優れた解説²⁾があるのでそれにゆずる。さらに、多種の原子から成っている天然の鉱物では、安定相と準安定相の結晶構造の差が一部の原子の配置の違いだけで与えられる場合がある。たとえば、堇青石($(\text{Mg, Fe})_2(\text{Al}_2\text{Si})(\text{Si}_4\text{Al}_2)\text{O}_{18}$)では、低温型と高温型の相変態は酸素四面体サイト間での(Si_4Al_2)の秩序-無秩序配列によって引き起こされる。このような高温相が転移温度以下で母相(液体、気体)から準安定相として成長する時、特にサイト間の原子の置換が非常に遅い時には、無秩序な配置の方が形成される速度が大きいと考えられるので、このような構造を持つ鉱物の場合には核形成頻度への速度論的因子の効果も重要であると考えられる点を指摘しておこう。

準安定相が核形成したすぐ後では、準安定相の成長が支配的になる。この成長時に起こりうる過程として、(1)準安定相の安定相への相変態と(2)準安定相の成長界面での安定相の二次元核形成(hetero-epitaxy)などが考えられる。特に、後者は現在まで十分に考察されてこなかった過程である。ある条件下で準安定相の界面で安定相の二次元核が発生すると、この核形成がすでに成長してきた準安定相の相変態にとっての核形成の役割をも同時に果たし、準安定相から安定相への相変態が始まりうる。したがって、準安定相の生成と消滅には、(1)準安定相の三次元核形成と成長、(2)安定相の二次元核形成と成長、そして(3)準安定相の安定相への相変態、のす

1998年4月30日受理

* 京都大学大学院理学研究科

Graduate School of Science, Kyoto University, Sakyo, Kyoto 606-8502, Japan

Fig. 1 a) Schematic drawing of a phase diagram of one component system. α and β are crystalline phases. P: pressure, T: temperature. b) Schematic drawing of the change of mole free energies (G) of α , β and liquid phases under a constant pressure (P_0 in a). The α phase is stable below T_α , and the β phase is metastable but more stable than liquid below T_β .

すべての過程が関与している可能性があり、その場合には結果として鉱物に複雑な形態や組織が残る。この小論では、これらの過程がどのような条件下で生じるかについて、1成分系と多成分系の場合の2つに分けて以下に述べる。また、準安定相の生成と消滅に関係した組織を持つ天然の例として、堇青石を取り上げてその形成過程について考察する。

2.1 成分系の場合

1成分系の場合には、母相、準安定相、安定相は共に同一の化学組成を持つ。いま、Fig. 1 a で矢印で示されたような、一定圧力下において温度低下によって結晶が形成する場合を考えよう。結晶化に伴う潜熱の出入りが

あるため、外界との熱のやりとりがあるかどうかで現象が異なってくるが、いま簡単化のために、外界との熱のやりとりが十分に速く、また外界が十分に大きく一定の温度に保たれるとしよう。

液体(L)を冷却すると、Fig. 1 b にあるように温度 T_α 以下で、安定相(α)が熱力学的に安定となるが、温度 T_β 以下ではさらに準安定相(β)も液体より自由エネルギーが低くなる。ここでは準安定相の形成を議論しているわけであるから、 T_β より低い温度(T_g)で準安定相が安定相に代わって晶出する場合を考える。一定の温度に保たれた1成分系の母相(液体)の過冷却度はどこでも同じであるため、母相中の任意の場所で、母相が無くなるまでの任意の時刻に、母相から準安定相の三次元核形成が生じることが可能である。また、準安定相の三次元核形成が速い場合を想定しているので、安定相の三次元核形成や準安定相表面上での安定相の二次元核形成は無視することが出来る。したがって、準安定相が形成した後の安定相への変化は、準安定相から安定相への直接の相変態のみによって生じる。このような場合はオストワルドの段階則の典型的な例と考えられる。

3. 多成分系の場合

一般に天然での鉱物形成は多成分系で生じるため、上で述べたような1成分系の場合とは少し異なった現象が生じる。一例として、Fig. 2 a のような2成分系において一定の圧力下での冷却によって点Cで示した条件に置かれた溶液から結晶が形成する場合を考えてみよう。準安定相(β)の形成には、この点が β 相に関する準安定相の液相線(Fig. 2 の点線)の内側にあることが不可欠である。1成分系の場合と同様に、結晶化に伴う潜熱の出入りがあるため外界との熱のやりとりがあるかどうかで現象が異なってくるが、いま簡単化のために、外界との熱のやりとりが十分に速く、また外界が十分に大きく一定の温度に保たれるとしよう。

Fig. 2 a のC点にある溶液中のAの化学ポテンシャルは、安定相(α)や準安定相(β)のモル自由エネルギーよりも大きく、その差が核形成や成長のための駆動力となる(Fig. 2 b)。その駆動力が小さいにもかかわらず準安定相の方が安定相より三次元核形成頻度が大きい場合に、この準安定相に関して過飽和になった溶液($X = X_C$)から準安定相の三次元核が形成する。これらの結晶が成長を続けると、閉鎖系の場合には溶液の濃度が準安定相に関する飽和濃度(X_β^0)へと減少する。この飽和濃度では準安

Fig. 2 a) Schematic drawing of a phase diagram of a two component system of A and B under a constant pressure (P_0). α , β and γ are crystalline phases. b) Schematic drawing of a mole free energy (G) - composition (X) diagram under constant temperature and pressure. Chemical potential (μ) of A in a liquid with the composition of X_c at C in (a) is larger than mole free energies of α and β phases.

定相はもはや成長できない。このことが1成分系の場合と異なる点である。

準安定相に関して飽和となった溶液でも、安定相にとっては依然過飽和な状態である。そのため溶液組成が準安定相との平衡濃度(X_β^0)に近づくと、安定相が形成してくることが可能となる。この時、準安定相と安定相の構造が全く異なるような極端な場合などを除くと、安定相が独立に三次元核形成するよりも、準安定相の表面上での安定相の二次元の不均一核形成がより現実的であると考えられる。

準安定相表面上での安定相の二次元核形成が生じると、溶液からの物質の供給によって、直接安定相が結晶

Fig. 3 Schematic drawing of a formation process of a metastable (β) and stable (α) phases in a closed system of the two component system illustrated in Fig. 2. a) nucleation and growth of the β phase. b) hetero-epitaxy of the α phase onto surfaces of the β phase. c) final texture of the α phase in the case where pseudo-twin is formed within the region grown as the β phase and between sectors overgrown as the α phase.

外部に向かって成長することが可能となる。一方、この二次元核形成は、先に述べたように、すでに成長している準安定相の安定相への相変態のための核形成としても働く。したがって、安定相は溶液からの溶質の供給によって外部に成長し、また準安定相からの相変態によって結晶内部に向かって成長することができ、複合した過程を経て安定相が形成されることになる(Fig. 3)。このように、1成分系の場合のように準安定相が固体内で直接に安定相に相変態するのとは違って、溶液中からの het-

ero-epitaxy という一種のバイパスを経由して安定相に変わりうる点に特徴がある。

安定相の二次元核形成頻度は、準安定相の表面の方位によって異なる。また、準安定相の結晶学的に等価な面上で安定相の二次元核形成が起こったとしても、両相の対称性の違いにより出来上がった安定相は一般に単結晶とはならないこともある。この場合の安定相の各個体間の関係は、準安定相に存在する並進操作を伴わない対象操作によって結びつけられているが、その操作の軸や面が安定相の有理指数で表せないため、擬双晶と呼ばれるものとなる³⁾。

擬双晶の典型的な例としては、後の章で述べる三連双晶した堇青石がある。また、多結晶体の氷のある種の結晶学的関係は等軸晶系の結晶上への六方晶系の結晶のhetero-epitaxyとして表わせ⁴⁾、擬双晶と呼べるものである。

以上のような考察はFig. 2のC点に急冷された場合だけでなく、徐冷などの場合にも適用できる。溶液のC点に向かっての徐冷により、まず安定相として β 相が形成した場合でも、この安定相の成長が完了するまでの間に残りの溶液がC点の温度・組成領域に至ると β 相が準安定相となり、同様の組織が形成され得る。したがって、出来上がった組織から β 相が準安定相として成長したかどうかを推定することは一般に難しいと考えられる。

このようによく知られているオストワルドの段階則を単純な2成分系に適用しても複雑な現象が生じることが分かる。天然での鉱物の成長過程は、1元系の成長と近似できる場合はむしろ少なく、ここで述べたような2成分以上の多成分系に関する考察をつねに必要とする。実際には天然の鉱物の多くは固溶体を形成する。したがって、固溶体の効果も考慮しなければならない。しかし、固溶体が相変態する場合については、現象が複雑でありまた固溶体の成長理論も天然現象に応用できるほどには理解されていないので、ここでは十分に考察を行っていない。したがって、この小論では上で述べた固溶体のない2成分系についての考察以上のことを述べない。しかしながら、固溶体のない2成分系の考察でも、天然での準安定相の生成と消滅に関する現象の本質は理解できると考えられるので、以下に、実際の天然の鉱物の場合の一例として、接触変成岩中の堇青石の組織を取り上げよう。

4. 堇青石斑状変晶の形成過程

4.1 三連双晶

泥質の接触変成岩には斜方晶系の結晶がいわゆる三連双晶(sector-trilling)した堇青石斑状変晶が産出することが

Fig. 4 Schematic drawing of cordierite crystals with the 'sector trilling'. a) internal texture in a section along the dotted line in (b) perpendicular to the c-axis. The pseudo-twin relationship exists between domains in the c-sector and between the a-sectors. b) a section perpendicular to the a-axis in the case of a crystal with well-developed c-sectors. a: a-sector, c: c-sector.

多い。この斑状変晶は、結晶中心からc軸方向に伸びた2つのセクター(c-セクター)とこれらのセクターを取りまくa軸方向に伸びた6つのセクター(a-セクター)からなる(Fig. 4)。c-セクターは擬双晶の関係にある小さな領域から構成されている。一方、a-セクターはそれぞれが単結晶であるがセクター同士には擬双晶の関係が見られる。この擬双晶の関係から、c-セクターは高温型の六方晶系の結晶として晶出したのち低温型の斜方晶系の結晶に相変態したものであり、a-セクターは高温型であった結晶中心部の上に低温型の斜方晶系の結晶が直接 overgrowth したものであることと解釈できる⁵⁾。

この斑状変晶の形成過程の詳細を知るために、一例として、岐阜県土岐-多治見地域に産する泥質の接触変成

Fig. 5 Optical micrographs of cordierite in hornfels from Toki, Gifu (open nicols). Mudstone 2 contains lots of sandy layers 1-2 mm in thickness. Mudstone 3 is fine-grained and homogeneous. Values in the right hand of the figure are distances from the just-contact with a granite body.

岩中の堇青石⁶⁾を取り上げよう。この接触変成岩は、原岩がその堆積構造にほぼ垂直に花崗岩の貫入を受けているため、堇青石斑状変晶への原岩の組成変化の影響と花崗岩からの影響を各々独立に研究できるきわめて稀なものである。Fig. 5 から分かるように、原岩組成とともに花崗岩からの距離によって斑状変晶の粒度が大きく変化

する。全岩組成は、図の左側にある Mudstone 3 の方が、右側の Mudstone 2 よりもわずかではあるが堇青石成分に富んでいる⁷⁾。また、花崗岩までの距離の小さい方がより高温にさらされたと考えられる。

接触変成岩が広域変成岩のように温度上昇に伴って鉱物組み合わせを順次変えながら形成したとすると、堇青

石が他の鉱物より1桁以上の大きな粒度を持つことや花崗岩からの距離で大きく粒度を変えることを説明できない。したがって、花崗岩の貫入による急速な温度上昇によって、原岩を構成していた鉱物(粘土鉱物など)の脱水反応などにより堇青石成分が溶け込んでその成分に過飽和になった状態の熱水から結晶が析出したと考えられる。

このような状況での堇青石の結晶成長は上で述べたような2成分系での考察に基づいて解釈できる。すなわち、急激な温度上昇でFig. 2 aのC点になった場合を想定できる。したがって、2成分系での準安定相の生成-消滅過程から予測された組織と三連双晶した堇青石斑状変晶の組織の類似性から、これらの堇青石は(1)高温相の生成、(2)低温相のheteroepitaxy、(3)高温相の低温相への相変態、の過程を経たと解釈できる。

堇青石は固溶体を形成し、高温型と低温型との相変態は一次の相変態であるため、ある温度-組成領域で両相が熱力学的に安定に共存出来る。高温相と低温相が安定なまま成長し続けたとすると、結晶が低温相によって取り囲まれてしまうことは期待できない。したがって、c-セクターが大きく発達してa-セクターに取り囲まれていない結晶(Fig. 4)は、両相の安定領域あるいはそれに近い条件下で形成したと推定できる。一方、c-セクターがほとんど発達していないもの(Fig. 5の花崗岩からの距離の大きい岩石中のもの)は準安定相として高温型が晶出したと考えられ、この小論のテーマである準安定相の生成-消滅過程を示す典型的な例と言えよう。

4.2 斑状変晶

泥質の接触変成岩の接触部に産出する堇青石は、三連双晶を持つことと斑状変晶であるという2つの特徴を持つ。ここで斑状変晶すなわち大きな結晶がなぜ特徴的に形成されるのかについて、準安定相の形成と関連づけて少し考察してみよう。このことは、準安定相の生成-消滅が生じるような場合に、結晶がどのような粒度分布を示すかという点で興味深い問題である。

上で述べたように堇青石の形成過程を2成分系で考えてみよう。この系において準安定相が形成する時には、高い過飽和度(少なくとも安定相の過飽和度より高い)状態での核形成過程を経なければならない。このような場合には、一般に高い三次元核形成頻度が期待できる。ここで核形成-成長過程に関して次の二つの場合が想定できる。

1つは、高い核形成頻度によって多くの結晶が短時間で形成される場合である。この時、系が閉鎖してい

ると、母相の過飽和度が急速に低下し、その後の結晶の成長はほとんど起こらず結果として粒度の小さい結晶が生成する。また、平衡に近い場合には核形成頻度が低く、核形成した少数の結晶の成長によってゆっくりと平衡に近づいて行く。したがって、この場合には、核形成頻度が急速に大きくなる過飽和度より高い過飽和度からの方が、平衡に近い状態からよりも早く平衡に近づくことになる。一方、現実の堇青石の産状を見てみると(Fig. 5)、接触変成作用を受けた源岩中の粘土鉱物が分解し、泥質岩が堇青石成分に満たされた状態のとき、花崗岩との接触部で最も大きな過飽和度であり、同一距離では化学組成の差から Mudstone 3の方がMudstone 2より過飽和度が高いと推定できるので、高い過飽和度であったと考えられる岩石の方が少ない数の大きな結晶で構成されている。したがって、この1つ目の場合で想定した核形成-成長過程から期待されるような粒度分布を示していない。

2つ目は、高い過飽和度での高い核形成頻度の条件下でも、実際に形成する結晶の数が少ない場合を想定する。このような現象は、核形成頻度に比べて成長速度が大きければ期待できるので、たとえば高い過飽和度下での樹枝状結晶の成長によって引き起こされる可能性がある。隕石中のコンドルールの樹枝状結晶の観察などから、高い過飽和度の場合にある結晶が核形成すると、次の結晶が核形成する短い時間の間にでも大きく成長してしまい、閉鎖系の場合には、結果として数少ない大きな樹枝状結晶が形成すると考えられる。接触部に近い岩石中の堇青石はFig. 5でも分かるように樹枝状結晶であり、このような過程で形成されたと考えられるのに矛盾しない。樹枝状結晶の成長速度が溶質の輸送過程に強く依存するために現時点では定量的に説明することが出来ないが、このような核形成-成長過程によって接触変成岩中の堇青石の粒度分布を説明することが可能である。

以上のように、堇青石の組織から推定された高い過飽和度下での成長と、結晶の粒度分布とは矛盾するものでない。さらに、このような複雑な組織の研究から、より詳細な接触変成岩の成因論を展開することが出来るものと考えられる。

6. おわりに

以上述べたように、天然での準安定相の形成と消滅には複雑な過程が関与している。多くの基礎的な教科書に Ostwald step rule について書かれているが、この法則を天然での鉱物形成過程に適用する場合、(1)天然で

は多成分系であること、(2)ほとんどの場合定常状態ではない、ことに注意すべきであろう。特に後者については、天然では鉱物が形成することによって系全体が平衡に達していく場合が多いので、当然のことながら定常状態を仮定した多くの他の理論を用いる場合にも注意すべき重要な点であると考えられる。

文 献

- 1) Putnis, A. (1992): *Introduction to mineral sciences*, Cambridge University Press, Cambridge, p. 375.
- 2) 西岡一水(1989): 液相からの結晶準安定相核形成とオストワルドの段階則. 新材料創製討論会部会シンポジウム, No. 3, 45-47.
- 3) Kitamura, M. and Hiroi, Y. (1982): Indialite from Unazuki pelitic schist, Japan. and its transition texture to cordierite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **80**, 110-116.
- 4) Furukawa, Y. (1982): structures and Formation Mechanisms of Snow Polycrystals. Vol. 60, No. 1, 535-547.
- 5) Kitamura, M. and Yamada, H. (1987): Origin of sector trilling in cordierite in Daimonji hornfels, Kyoto, Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **97**, 1-6.
- 6) 尾崎 淳 (1994): 岐阜県土岐市に産出する泥質ホルンフェルス中の堇青石斑状変晶の結晶形態. 平成6年度三鉱学会講演要旨集, 121.
- 7) 尾崎 淳, 北村雅夫, 吉田武義, 木村純一 (1996): 岐阜県土岐市土岐川流域における接触変成作用に伴う物質移動. 平成8年度三鉱学会講演要旨集, 116.