

エリスリトールを用いた過冷却メルトの結晶化実験

－ 火成岩組織の再現 －

古川 邦之
伊藤 季紗
小谷 沙織

キーワード：エリスリトール、流紋岩メルト、過冷却、臨界核半径、スフェルライト

要 約：火成岩の結晶の産状は多様である。これは、マグマの粘性や冷却速度に支配される過冷却度の多様性が主な原因である。そのため、過冷却度と結晶成長の関係を理解することは、火成岩の正確な冷却過程、つまりは定置過程の解釈につながる。そこで本稿では、甘味料であるエリスリトールを使用した、結晶成長に関するアナログ実験を報告する。メルトにしたエリスリトールを、様々な冷却速度で結晶化させることで、火成岩と酷似した多様な組織を再現することができる。

1. はじめに

マグマは冷却の進行に伴って、液体部分であるメルトから結晶（鉱物）が晶出する。結晶の数や形態については、駆動力である過冷却度に大きく支配される。そのため、様々な環境下においてマグマが固結して形成された火成岩（深成岩と火山岩）に含まれる結晶の産状は多様である。特に、極めて高粘性である流紋岩マグマが固結した火山岩については、その産状は非常に多様で、結晶成長のメカニズムを理解していないと、観察結果の解釈は困難である。逆に言えば、それらを理解した上で野外観察を行えば、産状から冷却過程に関する制約を与えられるので、流動や定

置過程の解釈は飛躍的に進む。

そこで本研究では、流紋岩メルトからの結晶成長実験のアナログとして、エリスリトールの結晶化実験を行った。これにより、火山岩、特に流紋岩の産状多様性に関して、過冷却度という視点から定性的な理解が進むはずである。

2. 結晶生成のメカニズム

結晶とは、原子や分子などが規則正しく配列した固体である。マグマや熱水、地下の高圧条件など、地質学的作用で形成された結晶は、鉱物と呼ばれる。

結晶の形成、成長については駆動力が重要である。固相（結晶）と液層（メルト）の間

である界面において、物や熱の収支がない状態を平衡状態と呼び、その平衡状態からのずれが駆動力である（砂川, 2003）。駆動力が与えられることで、結晶核が生成され成長が始まる。マグマのようなメルト相成長の場合の駆動力は過冷却である。過冷却度 (ΔT) は、全ての固相が溶けきる温度であるリキダス温度 (T_L) からのずれで表される ($\Delta T = T_L - T$)。つまり低温であるほど過冷却度が大きいことを意味する。過冷却により駆動力が得られた後の結晶生成は、結晶核生成と結晶成長により決まる。それらの速度や結晶形態は図1のように過冷却度に支配される (Vernon, 2004)。

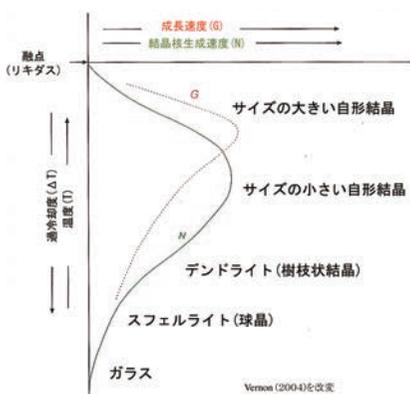


図1

2.1. 結晶核生成

液層であるメルト中において、運動する原子や分子などの粒子は、離合集散を繰り返し、ある一定のサイズに達すると成長を始める。結晶成長が始まる最小のサイズを臨界核半径 (サイズ) といい、それに達したものを結晶核 (臨界核) と呼ぶ。臨界核半径は一般的に、過冷却度に反比例する。つまり過冷却度の大きな状態になると、臨界核半径が小さくなるため結晶核生成が容易になり、より多くの結晶核が生成されることになる。しかし、過冷却度の上昇と共に、粒子の運動エネルギーが減少し拡散速度は遅くなる。そのため、過冷却度が大きくなりすぎると、臨界核半径が小

さくても結晶核は生成されにくくなる。結晶が形成されないままガラス転移温度を下回るとガラス質 (非晶質) となる。

また結晶核の生成には、均質核生成と不均質核生成がある。均質核生成は、自発的な核生成であるのに対し、不均質核生成は、容器の壁や不純物との境界面で発生する。均質核生成の方が大きな駆動力を必要とするので、不均質核生成の方が発生しやすい。

2.2. 結晶成長

過冷却度は、結晶表面である界面の形状にも影響する。過冷却度 (駆動力) が小さいときには、安定な渦巻成長により界面はスムーズになり、大きくなると付着成長に変化することでラフな界面になる (砂川, 2003)。結晶形態に関しては、スムーズな界面では自形になりやすく、ラフな界面では過冷却度の上昇に伴い、デンドライト (樹枝状結晶)、そしてスフェラライト (球晶) になりやすい (Lofgren, 1974)。デンドライトは単一の結晶が樹枝のように複雑に枝分かれした産状で、スフェラライトは針状結晶が中心から放射状に成長した球形の結晶集合体である。

結晶は成長する時、必要な成分のみを選択的に取り込むので、不必要な成分はメルトに放出される (液層濃集)。そのため結晶の周囲には、結晶成長に不必要な成分の蓄積した層 (impure layer) が形成される。この拡散は3次元で起きているため、結晶周囲における成分の飽和度は一定にはならず、結晶の角で飽和度が大きく、結晶の面中央部で最も小さい (図2)。これをバルグ効果という。過冷却度が十分に大きいときには拡散が遅いので、この飽和度不均質が解消されにくい (均質になりにくい)。その場合は、図2のように、より過飽和度の大きいメルトに距離が近い、結晶の角部の成長速度が大きくなり、スパイク状結晶が発達する。スパイクの周囲にも同

様に飽和度の不均質が生じることで、図2の結晶の左上のスパイクのように、二次的なスパイクが形成されることもある。これが樹枝状の成長につながる (Vernon, 2004)。このような理由で、過冷却度の大きなメルトから、デンドライトやスフェライトが成長する。

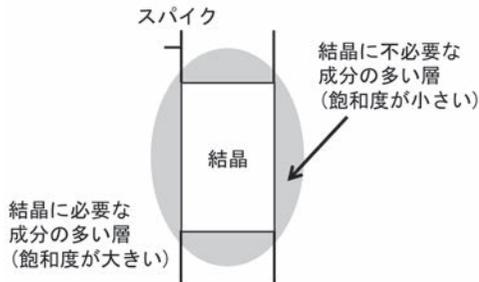


図 2

3. 流紋岩溶岩の産状

流紋岩組成のマグマは、ケイ素量が最も多く、Si-O の結合が強いため粘性が極めて高い。そのため、溶岩として地表に現れると、厚さ100m を超えるほど分厚くなることがよくある。それほど厚くなると、層準により冷却過程は大きく異なる。前述のように、冷却過程が異なれば結晶の数や形態などの特徴は変わる。そのため、流紋岩溶岩の内部構造は、肉眼観察においても非常に多様であることが多い (古川・鎌田, 2005; 古川, 2008)。また、産状が多様化する原因としてもう一つ重要なことがある。流紋岩マグマのSi-O 結合の強さは、粘性を高めて溶岩の流動に影響を与えるのみならず、粒子の拡散を遅くするため、結晶核生成を阻害する (Watkins *et al.*, 2008)。これは、他の比較的粘性のマグマに比べて、過冷却度が大きくなりやすいことを意味する。流紋岩のガラス (黒曜石) が、チルドマーゼンのみならず岩体の大部分を構成することがあるのも、これが理由である。

このように過冷却度が大きくなるため、結晶の産状は多様化する。特に、結晶の形成さ

れないガラス部 (黒曜石部) や、結晶数密度やサイズが様々なスフェライトの卓越する層準 (図3) は、流紋岩溶岩に特徴的である。野外での観察により、これらの複雑な産状の解釈は容易ではない。しかし、簡単なアナログ実験を通して、前述のような結晶形態多様性を定性的に理解できていれば、野外地質調査から、溶岩の冷却過程を推測できるはずである。それにより、露頭から得られる情報が飛躍的に増え、円滑な調査の遂行につながる。

4. エリスリトールを用いたアナログ実験

本稿では、エリスリトールという甘味料を使用した結晶形成のアナログ実験を行った。エリスリトール ($C_4H_{10}O_4$) は糖アルコールの一種で希少糖に分類される。その融点は $121^{\circ}C$ である。体内で消化、吸収されないゼロカロリーの物質なので、低カロリー食に利用されている。本稿では、エリスリトールを加熱し溶融させ、様々な冷却速度で冷やして固化 (結晶化) させる実験を行った。もちろん無機物である岩石とは物質的に大きく異なるが、過冷却状態からの結晶化を定性的に理解するためには都合の良い物質である。

エリスリトールを使う利点は以下である。

- ・一般商品として市販されているので手に入りやすい。
- ・結晶生成の実験には、チオ硫酸ナトリウム (ハイポ) やサリチル酸フェニルを使用するものが紹介されているが、エリスリトールは食用なので安全性が高い。
- ・融点が $121^{\circ}C$ なので、カセットコンロや家庭用ホットプレートなどでも簡単に溶かすことができる。
- ・火山岩と深成岩のように、冷却速度により結晶の大きさが違うことを観察するのみの実験であれば、融点約 $48^{\circ}C$ のチオ硫酸ナトリウム (ハイポ) や融点約 $42^{\circ}C$ のサリチル酸フェニルで問題はない。しかし野外地質調査で必要な、結晶の数密度や大きさ、形態と冷却速

(4)

エリスリトールを用いた過冷却メルトの結晶化実験

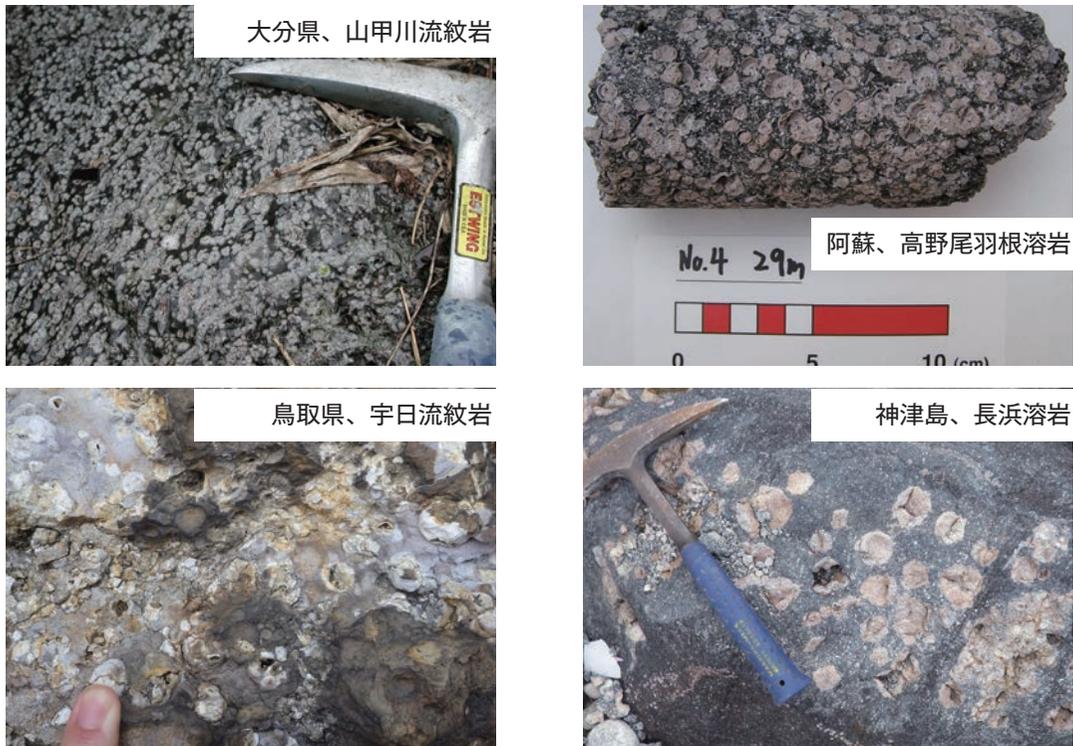


図 3

度の関係を観察するためには、より融点が高く過冷却度の範囲が大きいエリスリトールの方が適している。

つまり、地質学や岩石学を学ぶ大学生には、エリスリトールを用いた実験を勧めたい。

4.1. 実験手順

実験の本質は簡単で、エリスリトールを溶かし、冷却速度を変えて結晶化の様子を観察すれば良い。本稿ではエリスリトールの溶融に、理科機器のデジタルホットプレート（アズワン ND-1）を用いた（図 4A）。ホットプレートの上に、エリスリトールの粉末を乗せたシャーレやスライドガラスを乗せて加熱する。冷却速度を変える時には、冷凍庫や電気あんかなど、身の回りの電気機器を用いるか、液体の厚み（表面積）を変えれば良い。作成した結晶は偏光させて観察すると、より詳細な組織が理解できる。偏光顕微鏡を用いても

良いが、ライトボックス上に2枚の偏光シートを設置し、その間に試料を挟むと、全体が観察でき、また複数人で観察することができる（図 4B）。実験には様々な手順が考えられるが、以下にその実験例と考察もあわせて示す。

4.1.1. 小さな過冷却度での結晶化

直径 6.5cm のガラスシャーレにエリスリトールの粉末を入れ、ホットプレートで熱して溶かす。液の厚みを約 5mm にして、ホットプレートを 120℃ に設定した。すると、壁面から成長し始め 45 分程度で図 5A のように自形結晶が成長した。壁面付近では比較的結晶サイズは小さく（直径 1cm 程度）、内側では大きいことがわかる（直径 2cm 程度）。偏光シートを通して観察すると結晶の形状がより鮮明になる（図 5B）。図 5C のように成長線も観察することができる。

溶融後にシャーレをホットプレートから実験台に降ろし、常温で放置すると冷却速度は速くなる (0.15-0.20℃ / 秒)。数分程度経過すると、壁面からデンドライト結晶が成長し始め (図 6A)、1mm / 秒程度の肉眼でも容易にわかる速度で成長する (図 6B)。やはり壁面付近では結晶サイズは比較的小さく数も多い。上記の実験よりも冷却速度が速く駆動力が大きいので、自形結晶ではなくデンドライトが成長したと考えられる。

シャーレ内で結晶化させると、壁側の方が内側に比べて結晶サイズは小さく、数も多い傾向がある。これは、壁側に不均質核生成のサイト (傷や不純物) が豊富に存在することや壁面からの冷却により、過冷却度が大きくなった、つまり駆動力の大きさが原因であると考えられる。このことは、壁面付近において臨界核半径が小さくなることも意味する。また周囲から結晶化が進行し、それにより排

出される潜熱が内側に滞留するので内側は昇温する。それにより、過冷却度が小さくなるので、臨界核半径は大きくなると考えられる。つまり結晶のサイズ分布は、容器の形状や素材に左右されるので、シャーレを用いた実験と、後述するスライドガラスを用いた実験の間で比較することはできない。

4.1.2. 大きな過冷却度での結晶化

冷却速度を上げるためには、溶融液の厚さを薄くすれば良い。ここではホットプレートでスライドガラス (28mm × 48mm) を加熱し、その上にエリスリトール粉末を乗せて溶融させ (図 4C)、カバーガラス (22mm × 26mm) を取り付けた。スライドガラスを加熱するとき、図 4C のように端を折り曲げた厚紙を敷くと、折り曲げた部分が取手になってホットプレートから安全に降ろすことができる。

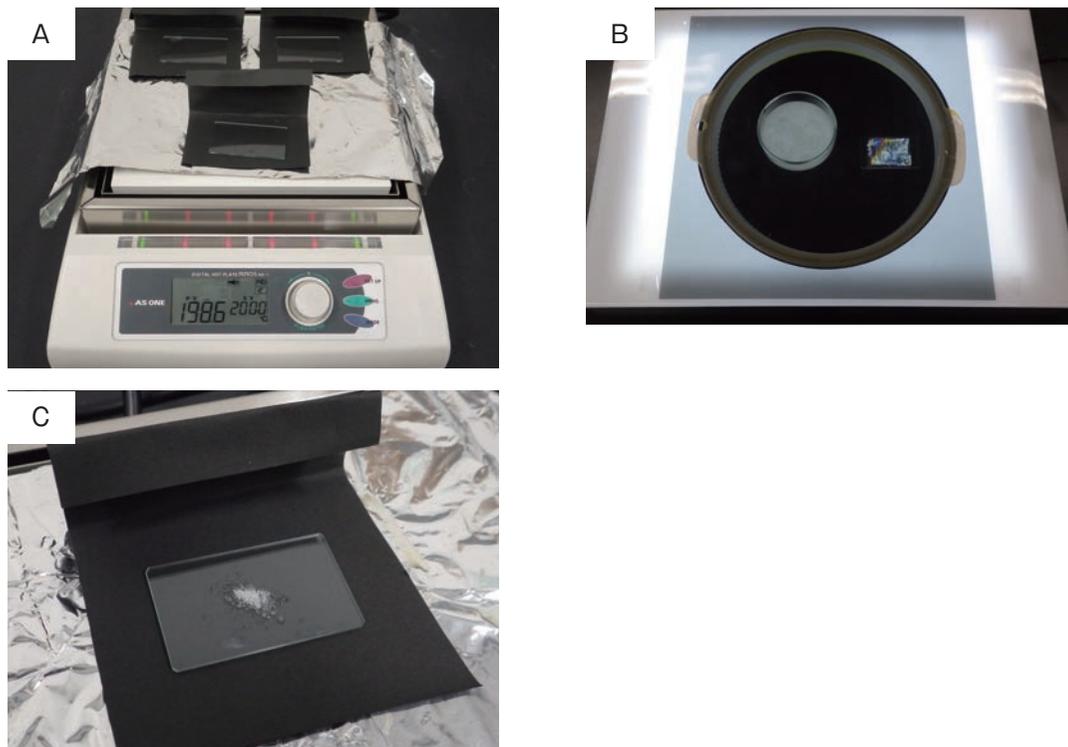


図 4

(6) エリスリトールを用いた過冷却メルトの結晶化実験

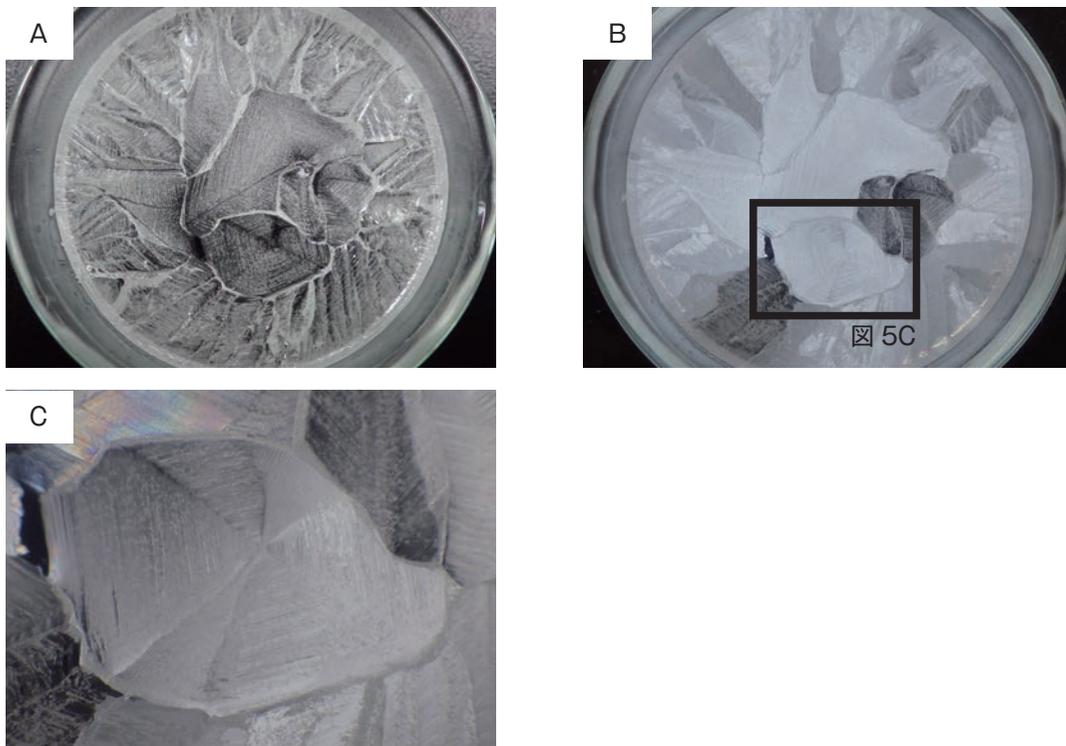


図 5

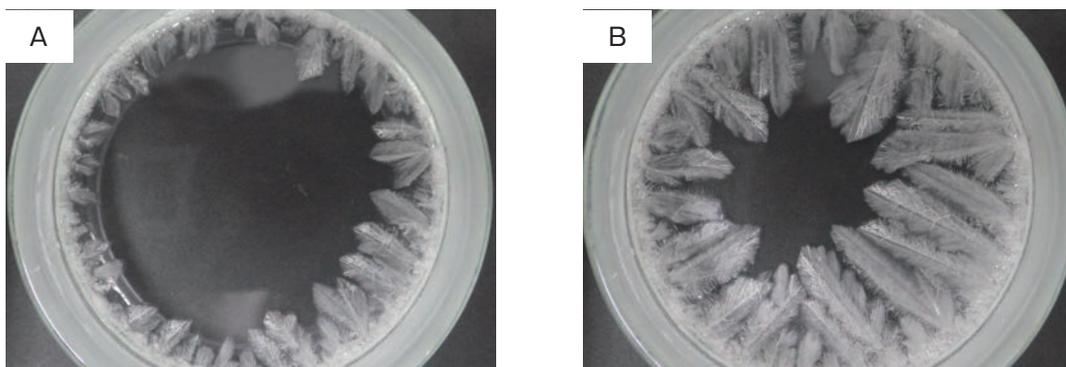


図 6

スライドガラスを実験台に降ろし常温で冷却すると、図7のAからB、そしてCのようにスフェルライトが成長した。ここでも、カバーガラスの縁辺部から数分後に結晶化が始まる。結晶数は概ね1～5個で、結晶化開始から数分で完全に結晶化する。偏光顕微鏡により、個々の針状結晶を鮮明に観察することができる。

次に、スライドガラスを-10℃の冷凍庫で冷却した。結晶化開始までは遅く、10分以上経過しないと結晶核ができない。これは、急冷により拡散速度が遅くなったことが原因であると考えられる。1時間程度経過してから取り出すと、図8Aのように、結晶サイズが数mm以下の小さいスフェルライトが多数形成されていた。スフェルライトの針状

結晶は、偏光させると 90° 間隔で消光するので、図 8B のように形状が観察しやすくなる。これまでの実験に比べ、結晶サイズは多様であった。また、結晶は壁面のみではなく、中

央部にも分布している。これらのことから冷凍庫だと、過冷却度が非常に大きくなり、駆動力が上昇することで、結晶成長が不安定になると考えられる。

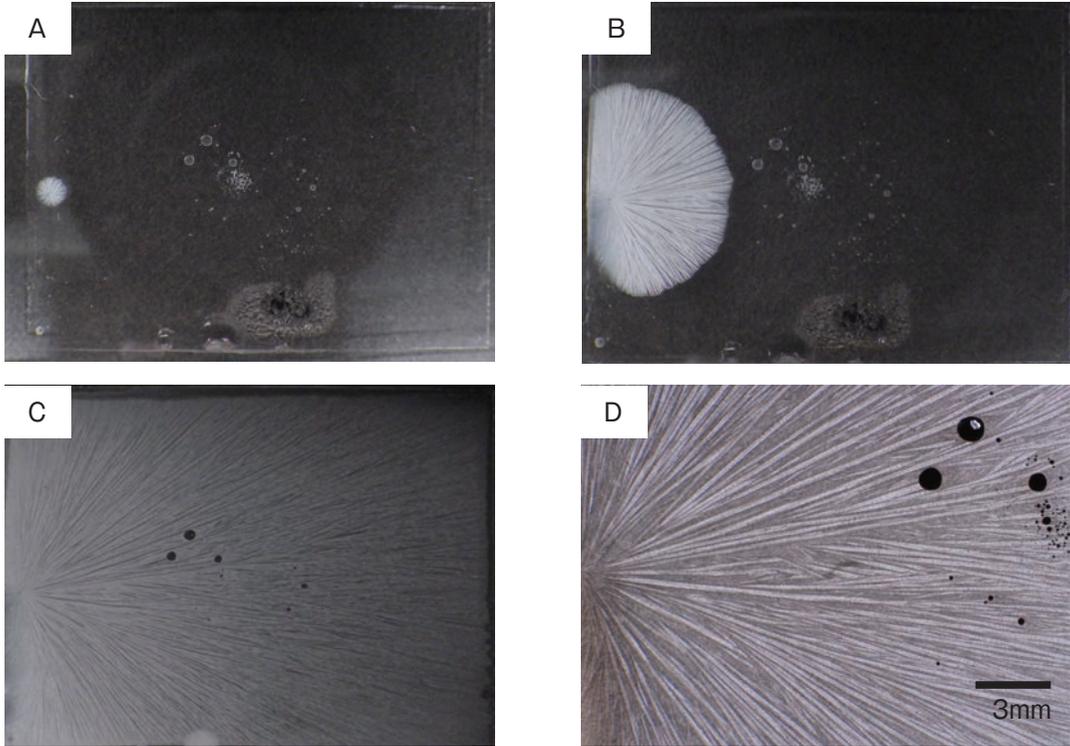


図 7

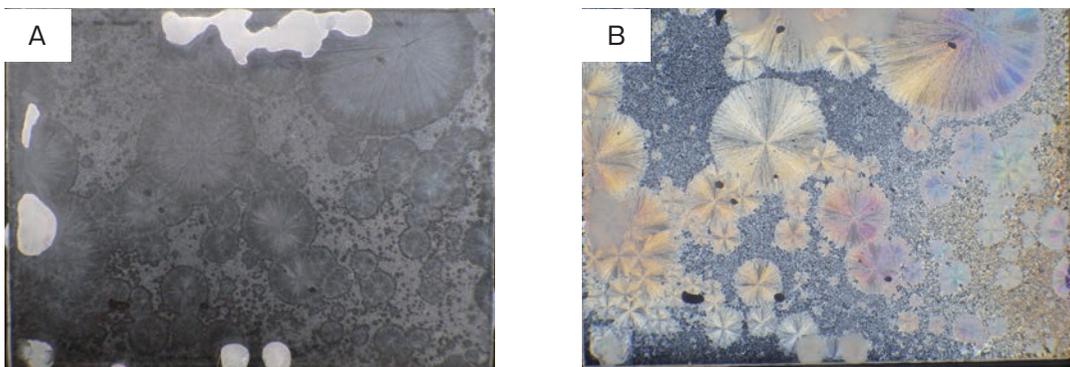


図 8

5. 結論

本稿では、エリスリトール溶融液からの結晶成長に関する実験を行った。冷却速度を変えて結晶化させることで、火成岩、特に流紋岩で観察される結晶組織を再現できることを示した。つまりこの実験により、火成岩の組織から、マグマの定性的な冷却過程が推測できるようになるはずである。そのため、地質学や岩石学を専攻する大学生には、有効なアナログ実験だと考えられる。今後は、サーモグラフィを用いた潜熱の可視化や、不純物を用いた元素分配の可視化を、本実験に導入する予定である。

引用文献

- 古川邦之・鎌田浩毅, 2005, 阿蘇カルデラ内西方、高野尾羽根流紋岩溶岩の内部構造, 地質学雑誌, 111, 590-598.
- 古川邦之, 2008, 阿蘇カルデラ内西方に分布する高野尾羽根流紋岩溶岩のボーリングコア, 一般教育論集, 35, 17-31.
- Lofgren, G., 1974, An experimental study of plagioclase crystal morphology; isothermal crystallization, *Am. J. Sci.*, 274, 243-273.
- 砂川一郎, 2003, 結晶 - 成長・形・完全性 -, 共立出版, pp322.
- Vernon, R. H., 2004, A practical guide to rock microstructure, Cambridge University Press, pp594.
- Watkins, J., Magma, M., Huber, C., Martin, M., 2009. Diffusion-controlled spherulite growth in obsidian inferred from H₂O concentration profiles. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 157, 163-172.