

## 糖、塩、アミノ酸を添加した系における氷の粒成長

Grain growth of ice from aqueous solutions of sugars, salts and amino acids

\*嶋田 達郎<sup>1</sup>、鍵 裕之<sup>1</sup>、小松 一生<sup>1</sup>、石橋 秀巳<sup>2</sup>、前田 竜郎<sup>3</sup>\*Tatsuro Shimada<sup>1</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>1</sup>, Kazuki Komatsu<sup>1</sup>, Hidemi Ishibashi<sup>2</sup>, Tatsuro Maeda<sup>3</sup>

1.東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設、2.静岡大学理学部地球科学科、3.日清フーズ

1.Geochemical Research Center, Graduate School of Science, University of Tokyo, 2.Department of Geoscience, Shizuoka University, 3.Nisshin Foods

## Introduction

Salts and organic matters exist in icy bodies and comets. Chemical evolution from simple molecules to more complex organic compounds is a hot issue concerning the origin of life. Mixtures of ice and organic matters can play an important role for chemical evolution. Sugahara and Mimura (2015) conducted shock experiments on a mixture of alanine, ice, and silicate under cryogenic conditions simulating comet impacts and reported the oligomerization of alanine. For precise understanding of the reaction, it is necessary to observe morphology of ice including organic matters at low temperature. Effects of salts, amino acid and sugar to morphology and grain growth of ice are important research targets for food science as well as planetary science. In this study, we investigate grain-growth kinetics of ice crystallized from salt, sugar or amino-acid solutions from in-situ optical observations at low temperature.

## Experimental procedure

Pure water, NaCl solutions, amino-acid (aspartic acid and glutamic acid) solutions and sugar (glucose, sucrose, maltose, maltotriose and maltotetraose) solutions were prepared as samples. These sample solutions were set between two cover glasses with a gap of ~40  $\mu\text{m}$  on a heating-cooling stage and sample chamber was filled with dry nitrogen gas. These sample solutions were rapidly cooled to  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  at a rate of  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . After the samples were frozen, the sample temperature was increased at a rate of  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  and was kept for 300 min at  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . Optical images and movies were collected in situ under a polarizing microscope with crossed nicols. Phase identifications were conducted by Raman spectroscopy.

## Results and Discussion

Figure 1 shows representative optical photographs of ices after 300 minutes reaching at  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . All solutions froze into aggregates of fine ice crystals in a moment before reaching at  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . In pure water, no homogenous grain growth was observed after 300 min at  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ , but abnormal grain growth up to approximately 50  $\mu\text{m}$  was observed. In the case of a salt solution, after reaching at  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ , ice grains grew to a homogeneous size of 35  $\mu\text{m}$  in average and the solution existed in triple junctions between ice crystals. In amino acid solutions, notable grain growth was not observed and fine grains remained. The abnormal grain growth similar to the case of pure water was observed in some cases of amino acids. Moreover, grain-growth rate in amino acid system was much lower than the case of pure water. This result suggests that amino acid inhibits grain growth of ice. In sugar solutions, when number of carbon ring changed from 2 to 4, appearances of samples changed drastically.

This study confirmed that morphology and grain-growth kinetics of ice are strongly affected by chemical composition of starting solutions. These results are useful to understand chemical reactions occurring in ice and will contribute to improve frozen preservation of foods.

キーワード：糖、塩、アミノ酸、粒成長、その場観察

Keywords: sugars, salts, amino-acids, grain growth, observation in situ

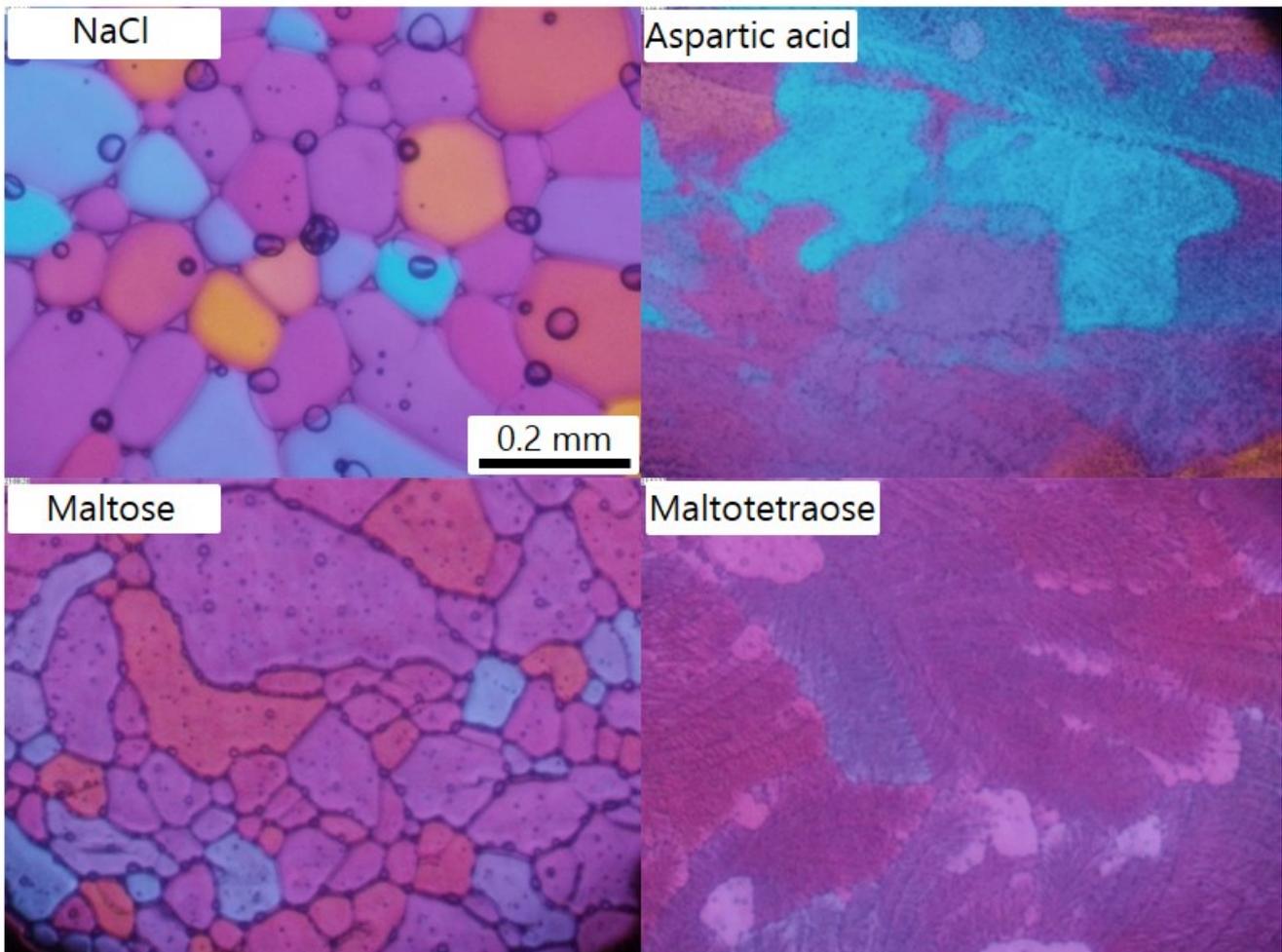


Figure 1. Representative optical images (crossed nicols) of ice crystals obtained 300 min after reaching at  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The contrasts of these images depend on crystal orientations.

## 結晶成長におけるヒステリシスの再現

## Reproduction of hysteresis in crystal growth

\*三浦 均<sup>1</sup>\*Hitoshi Miura<sup>1</sup>

1.名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科

1. Graduate School of Natural Sciences, Department of Information and Biological Sciences, Nagoya City University

ステップ・ダイナミクスは、結晶成長における本質的な物理過程のひとつである。結晶表面には原子スケールの高さを持つ段差（ステップ）が存在し、そこに原子や分子が取り込まれることによってステップが前進し、結晶が一層ずつ積み上げられていく（層成長モデル）。従って、結晶成長メカニズムを解明するには、ステップの供給メカニズムやステップ前進速度を決める物理を理解する必要がある。

ステップ・ダイナミクスは、不純物の存在によって大きく影響を受ける。成長ヒステリシスは、不純物の存在によって引き起こされる良く知られた現象のひとつである[e.g., 1]。例えば、溶液からの結晶成長の場合、一般的に結晶成長速度は溶液の過飽和度と正の相関がある。しかし、溶液に不純物が含まれている場合、過飽和度を徐々に減少させながら成長速度を測定した場合と、逆に増加させながら測定した場合とでは、ある過飽和度における成長速度の値が異なる場合がある。この履歴現象は、結晶表面に吸着した不純物によってステップ前進が阻害される効果と、ステップが頻繁に結晶表面を掃くことで不純物の吸着が抑制される効果の相互作用によって引き起こされると考えられてきた。成長ヒステリシスに関する従来の理論では、吸着不純物密度やステップ前進速度などの物理量を時間・空間的に平均化して扱っていた（平均場理論, [e.g., 2-4]）。しかし、実際にはこれらの量は結晶面上の場所によって異なり、かつ時間とともに変化するため、平均場理論が実際の系にそのまま適用できるかどうかは自明ではなかった。

本講演では、不純物脱離・吸着過程を考慮したステップ・ダイナミクスの数値計算によって、成長ヒステリシスを再現した成果[5]について報告する。我々は近年、ステップ・ダイナミクスをフェーズ・フィールド（PF）法に基づいて定量的に扱う手法を開発した [6,7]。これに加えて、不純物脱離・吸着過程をモンテカルロ法（MC）法で計算することにより、吸着不純物密度やステップ前進速度などの物理量の時間・空間的变化を模擬した。高過飽和度・吸着不純物なしの状態から計算を開始し、一定の率で過飽和度を低下させ、その後増加させるというサイクルを10回繰り返してステップ前進速度の変化を調べたところ、いずれのサイクルにおいても成長ヒステリシスが現れることを確認した。過飽和度減少時と増加時のステップ前進速度履歴をそれぞれ10サイクル分平均したところ、平均場理論の結果[3]とよく一致することが分かった。以上の結果は、数値計算によって成長ヒステリシスを再現した初めての成果である。本提案手法を応用することで、結晶成長における不純物効果の理解が飛躍的に発展することが期待できる。

参考文献：[1] R. W. Friddle et al. (2010), PNAS 107, 11. [2] Y. O. Punin and O. I. Artamonova (1989), Kristallografiya 34, 1262. [3] H. Miura and K. Tsukamoto (2013), Cryst. Growth Des. 13, 3588. [4] H. Miura and K. Tsukamoto (2013), Japan Geoscience Union Meeting 2013, abstract MIS31-P05. [5] H. Miura (2016), accepted for publication in Cryst. Growth Des. [6] H. Miura and R. Kobayashi (2015), Cryst. Growth Des. 15, 2165. [7] H. Miura (2015), Cryst. Growth Des. 15, 4142.

キーワード：結晶成長、ステップ・ダイナミクス、不純物、ヒステリシス

Keywords: Crystal growth, Step dynamics, Impurity, Hysteresis

## サイズ分布を考慮したモンモリロナイト溶解の数値計算

## Numerical calculation of montmorillonite dissolution in consideration of the size distribution

\*窪川 浩太<sup>1</sup>、三浦 均<sup>1</sup>、佐藤 久夫<sup>2</sup>、山口 耕平<sup>3</sup>\*Kota Kubokawa<sup>1</sup>, Hitoshi Miura<sup>1</sup>, Hisao Satoh<sup>2</sup>, Kohei Yamaguchi<sup>3</sup>

1.名古屋市立大学大学院システム自然科学科、2.三菱マテリアル株式会社エネルギー事業センター那珂エネルギー開発研究所、3.三菱マテリアル株式会社

1. Graduate School of Natural Sciences, Department of Information and Biological Sciences, Nagoya City University, 2. Naka Energy Research Laboratory, Mitsubishi Materials Corporation, 3. Mitsubishi Materials Corporation

近年、原子力発電所の利用に伴って生じた多量の放射性廃棄物の処分方法が課題となっている。我が国では、実現可能な処分手法として、「地層処分」が検討されている。地層処分とは、高レベル放射性廃棄物をガラス固化体にし、鉄製の容器に入れ、これをベントナイトという粘土鉱物(モンモリロナイト)を主成分とする緩衝材で覆い、地下数百メートルよりも深い場所に処分することである。モンモリロナイトは、水に接すると膨張し、止水する機能を持つ。しかし、数万年に及ぶ長期間における保存においては、モンモリロナイトが地下水と反応して溶解し、止水性としての機能が損なわれた結果、内部の放射性物質が地下水によって流出する危険性がある。したがって、長期の安定保存の為に、モンモリロナイトの溶解挙動を予想することは極めて重要である。

本研究では、モンモリロナイトの溶解挙動を調べるため、数値計算手法を用いたシミュレーションを行った。閉鎖的環境下でアルカリ性溶液にさらされた様々なサイズのモンモリロナイト粒子を想定し、溶解に伴う各粒子のサイズ変化と溶液の濃度変化を同時に計算した。粒子の溶解速度式には、過飽和度依存性とギブス・トムソン効果による粒子サイズ依存性を考慮した。溶液が未飽和な場合の溶解速度式には溶解実験で得られた経験式を用い、溶液が過飽和になった場合の成長速度式には溶解速度式の符号を逆にした式を仮定した[1]。溶液の過飽和度はPHREEQC[2]を用いて計算した。また、従来の研究ではほとんど考慮されていなかったサイズ分布の違いによる差にも着目した。初期の粒子サイズ分布として、一様分布、対数一様分布、正規分布、対数正規分布の4種類を想定した。

対数正規分布を持つ粒子を未飽和溶液と反応させた場合、計算初期は全サイズの粒子が溶解し、溶液の未飽和度が小さくなっていき、やがてほぼ飽和状態となった。ほぼ飽和になった状態では、ギブス・トムソン効果により、小さい粒子は溶解し、大きい粒子が成長に転じる様子が確認された。大きな粒子が成長に転じるまでに要する期間は、計算初期における溶液体積に対する全粒子体積の比(固液体積比)に依存した。固液体積比が $10^{-5}$ の場合は、計算開始から約7000年後に成長に転じた。固液体積比を大きくすると、成長に転じるまでに要する期間が約10~100年まで短縮されることが分かった。また、成長に転じるサイズの下限值も、固液体積比の増加と共に大きくなることが分かった。以上、サイズ分布を考慮したモンモリロナイト粒子溶解過程の数値計算により、長期の安定保存にはギブス・トムソン効果を考慮することが重要であることが示唆された。

参考文献: [1] Cama et al. (2000), *Geochem. Cosmochim. Acta* 64, 2701. [2] PHREEQC -A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. [http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/).

## 観測ロケットS-520-30号機を用いたアルミナとシリカの気相からの核生成実験

## Nucleation experiment of alumina and silica from vapor phase using the sounding rocket S-520-30

\*木村 勇氣<sup>1</sup>、石塚 紳之介<sup>1</sup>、山崎 智也<sup>1</sup>、田中 今日子<sup>1</sup>、竹内 伸介<sup>2</sup>、稲富 裕光<sup>2</sup>

\*Yuki Kimura<sup>1</sup>, Shinnosuke Ishizuka<sup>1</sup>, Tomoya Yamazaki<sup>1</sup>, Kyoko Tanaka<sup>1</sup>, Shinsuke Takeuchi<sup>2</sup>, Yuko Inatomi<sup>2</sup>

1.北海道大学低温科学研究所、2.宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所

1.Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, 2.JAXA/ISAS

Nucleation event determines the condensation sequence, number density, size, morphology and crystalline structure of cosmic dust particle, called dust, in a gas outflow of dying stars or a gas plume after shock wave heating in the primitive solar nebula. Using nucleation theories, such characters of dust have been expected. However, it has been well known that results obtained by classical nucleation theory and by experiments have a large difference each other. We believe that one of the reasons is the difference of physical parameters of nanometer sized particles from its bulk. Although nucleation is a process progressed in nanometer scale, physical parameters of bulk materials have been used. To determine the physical parameters of nanoparticles, we constructed an in-situ observation system of temperature and concentration during homogeneous nucleation in vapor phase using interferometry in the laboratory.

Nanoparticles are formed as dust analogues from a supersaturated vapor after evaporation of the starting material by electrical heating in a gas atmosphere. Using the specially designed double-wavelength Mach-Zehnder-type laser interferometer, nucleation temperature and partial pressure can be obtained simultaneously. Then, surface free energy and sticking probability can be determined using timescale for cooling based on nucleation theories (Kimura et al. 2012). In case of laboratory experiment, convection of gas atmosphere caused by thermal heating generates heterogeneity of nucleation environment, such as temperature and concentration profiles around evaporation source. In microgravity, evaporated vapor diffuses uniformly and the temperature profile becomes concentric around the evaporation source. As the result, nucleation will occur at the same condition. In addition, microgravity condition allow us to duplicate the ratio of timescale for cooling and collision frequency of vapor around supernovae and asymptotic giant branch stars. Therefore, we performed microgravity experiments using the sounding rocket S-520-30 launched on September 11<sup>th</sup>, 2015.

Two same experimental systems, which construct with the interferometer, nucleation chamber and camera recording modules were designed to fit the size and weight limitation and installed into the nosecone of the rocket. The evaporation source and gas atmosphere are silica and argon ( $4 \times 10^4$  Pa) for silica dust, and alumina and a gas mixture of oxygen ( $2 \times 10^3$  Pa) and argon ( $3.8 \times 10^4$  Pa) for alumina dust. The experiments were run sequentially and automatically started after launch of the rocket. The evaporation sources of silica and aluminum were electrically heated in the gas atmosphere under microgravity. Evaporated vapor was diffused, cooled and nucleated in the gas atmosphere. The temperature and concentration at the nucleation site can be determined from the movement of the interference fringes. Here, we will show the results of the experiments including supersaturation ratio, and the physical properties of those nanoparticles.

キーワード：微小重力、ダスト、核生成

Keywords: Microgravity, Dust, Nucleation



## 溶解/成長する炭酸カルシウム近傍におけるpH変化の可視化の試み

Visualization of pH change around calcium carbonate crystals during dissolution and growth

\*川野 潤<sup>1</sup>、豊福 高志<sup>2</sup>、長井 裕季子<sup>2</sup>、河田 佐知子<sup>2</sup>、板垣 璃沙<sup>1</sup>、永井 隆哉<sup>1</sup>\*Jun Kawano<sup>1</sup>, Takashi Toyofuku<sup>2</sup>, Yukiko Nagai<sup>2</sup>, Sachiko Kawada<sup>2</sup>, Risa Itagaki<sup>1</sup>, Takaya Nagai<sup>1</sup>

1.北海道大学大学院 理学研究院、2.海洋研究開発機構

1.Faculty of Science, Hokkaido University, 2.JAMSTEC

For the investigation of the growth and dissolution of calcium carbonate,  $\text{CaCO}_3$ , it is important to understand how carbonate and bicarbonate ions behave in these processes. The pH monitoring of a solution during  $\text{CaCO}_3$  growth or dissolution is a useful technique for this purpose, and actually in a number of the previous studies, the pH measurements of bulk solution during the growth have been performed. However, to clarify the detail process on the surface, especially the behavior of bicarbonate ions, regional change of pH just above the crystal surface should be monitored. Recently, we have started an attempt to visualize the distribution of pH around  $\text{CaCO}_3$  crystals which inorganically grows or dissolves, by applying the method used for the research on the biogenic calcification of foraminifers. We have succeeded to detect the pH change near a dissolved calcite surface, which may provide new insights into both inorganic and biogenic formation mechanism of  $\text{CaCO}_3$ .

キーワード：炭酸カルシウム、溶解、pH

Keywords: calcium carbonate, dissolution, pH

## 粘土の固化過程の結晶成長：スメクタイトのゼオライト化反応

Crystal growth in clay solidification: zeolitization of smectite

\*佐藤 久夫<sup>1</sup>\*Hisao Satoh<sup>1</sup>

1.三菱マテリアル株式会社エネルギー事業センター那珂エネルギー開発研究所

1.Naka Energy Research Laboratory, Mitsubishi Materials Corporation

地球表層では、造岩鉱物は水との反応により、微細な粘土鉱物へと風化する。微細な粘土鉱物は表層環境では土壌として安定に存在し続けるが、堆積して地下深部に埋没する過程では、地下水との再平衡によって、未固結の泥質物質は続成作用によって固化し、安定な堆積岩となる。我々の生活において最も身近な粘土鉱物はスメクタイトである。このスメクタイトは地下環境において、アルカリ溶液との反応があると、溶解してゼオライト化するため、スメクタイトを主成分とする岩石であるベントナイトには必ずゼオライトが共存している。この現象を実験室で再現し、反応に必要な溶液や温度圧力条件を知ることは、未固結の粘土質物質が安定化する時間スケールを知る上で重要である。そこで、Naモンモリロナイトを1.0M NaOH溶液中120 °Cにて変質させ、ゼオライトの成長を位相シフト干渉計を使ってその場観察[1]した。単純化した反応式を表すと、 $3\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAlSi}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})$ である。この条件では、Naモンモリロナイトの溶解は $9.5\text{E}-10 \text{ mol/m}^2/\text{s}$ で進行し[2]、モル体積 $136.4\text{E}-6 \text{ m}^3/\text{mol}$ から求めた面溶解速度では $6.9\text{E}-6 \text{ m/s}$ となる。生成したアナルサイムの成長速度は $1.1\text{E}-10 \text{ m/s}$ であった。モンモリロナイトの溶解は反応表面積の増減で2-3桁変化できるが、それを考慮すると、溶解と成長の物質的バランスには大きな矛盾はない。しかし、反応前後の体積変化は $193.96 - 173.91 = +20.05 \text{ cm}^3/\text{mont mol}$ となり、この反応は体積拘束のある閉鎖系では抑制されることを意味している。さらに、シリンジ型セルを用いた大過剰のNaOHのある系での圧縮実験を行うと、ハイドロソーダライトが、 $3\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 20\text{NaOH} = \text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 + 6\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ によって生成した。この反応前後の体積変化は $+54.67 \text{ cm}^3/\text{mont mol}$ であり、変質はさらに抑制される。このように反応系のアルカリは、粘土のゼオライト化反応を起こすが完全な置換には至らず、粘土の空隙を充填することで安定化することがわかる。

[1] Satoh et al. (2007) American Mineralogist, 92, 503-509.

[2] Sato et al. (2005) Proc. of the Int. Workshop on Bentonite-Cement Interaction in Repository Environments, A3-38-41.

キーワード：スメクタイト、ゼオライト化、成長速度、体積変化

Keywords: smectite, zeolitization, growth rate, volume change