

## 大自然への挑戦 ～巨大結晶に魅せられて～

チーム名：クリスタルチャレンジャー

代表者 浅川友保 (山梨大学工学部応用化学科 2 年生)  
栢野祥得 (山梨大学工学部応用化学科 2 年生)  
塚本修平 (山梨大学工学部応用化学科 2 年生)  
森越洋行 (山梨大学工学部応用化学科 1 年生)  
谷川 諒 (山梨大学工学部応用化学科 1 年生)  
河野拓人 (山梨大学工学部応用化学科 1 年生)

〒400-8511 山梨県甲府市宮前町 7-32

山梨大学大学院附属クリスタル科学研究センター 田中研究室

### 1 はじめに

2000 年、メキシコ北部、鉛と銀を採掘するナイカ鉱山の地下 300 メートルにて、結晶洞窟が発見された。その結晶洞窟は、10m 以上の巨大な石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の結晶で出来ており、50 万年もの長い年月をかけて大自然が作り出したものである。この神秘的な大自然の営みに感化されて、今回このような結晶を人工的に作り出せないかと考えた。

### 2 実験目的

天然の石膏結晶は  $55\sim 59^\circ\text{C}$  の温度範囲で  $0.02\text{mm}/\text{年}$  の速度で 50 万年もの歳月をかけて成長しているといわれている。本研究では、結晶の合成法を工夫することによって短時間で大きくてきれいな結晶を作ることを目指している。

石膏は、マグマからの熱によって高温に熱せられた地下水に岩石中の硫黄成分が溶け込んで硫酸溶液になり、その硫酸溶液に岩石中のカルシウム成分が溶け込んだ後、冷やされて結晶が析出したと考えられている。私たちはこのような状況を人工的に作り出し、さまざまな工夫を凝らし、巨大結晶の合成に挑戦する。

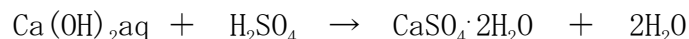
本研究は、大きく 2 つの実験に分けられる。予備実験では、最適なカルシウム原料と硫酸塩を調べた。本実験では、予備実験の結果をもとに巨大結晶の合成を試みた。



### 3 予備実験

#### 3 - 1 Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加えてCaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oを作る実験

化学式



- 実験方法

蒸留水を50g用意した。水へのCa(OH)<sub>2</sub>の溶解度は0.21g(20℃)である。これは物質  
量に直すと0.00284molである。そこに水酸化カルシウムを0.18g入れて溶解させた。そ  
の後、水酸化ナトリウムを0.0199g加えた。そこに希硫酸水溶液(濃度10%)を7.46ml  
加えて中性にした。最後に、蓋をせずに暗室で保管し、経過を観察した。

- 実験結果

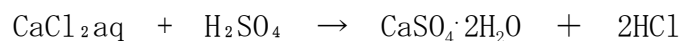
一週間置いて様子を見たところ、結晶は析出しておらず、液体のままであった。

- 考察

今回の実験で、結晶が発生しなかったのは水酸化カルシウムの水への溶解度が低かつ  
たため結晶が発生しなかったと考えられる。そこで、以下では、水への溶解度が高いカ  
ルシウム原料を用いることとした。

#### 3 - 2 CaCl<sub>2</sub>水溶液にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加えてCaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oを作る実験

- 化学式



- 実験方法

蒸留水を50g用意し、容器に入れ、そこへ塩化カルシウムを溶かした。希硫酸水溶液  
を加えて所定の溶液を作製し、所定の条件で一週間暗室に放置することで結晶育成を行  
った。塩化カルシウム、希硫酸水溶液、条件は表1を参照

表1 実験条件

	塩化カルシウム (CaCl <sub>2</sub> )	希硫酸水溶液 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%)	条件
A : CaSO <sub>4</sub> の飽和量に相 当	0.0854g	3.75ml	55℃ 蓋あり
	0.0854g	3.75ml	55℃ 蓋なし
B : CaSO <sub>4</sub> の飽和量に相 当	0.0846g	0.63ml	室温 蓋あり
	0.0856g	0.63ml	室温 蓋なし
C : CaSO <sub>4</sub> の飽和量の6 倍に相当	0.5022g	3.75ml	室温 蓋あり
	0.5091g	3.75ml	室温 蓋なし

実験A (飽和 55°C)



実験B (飽和 室温)



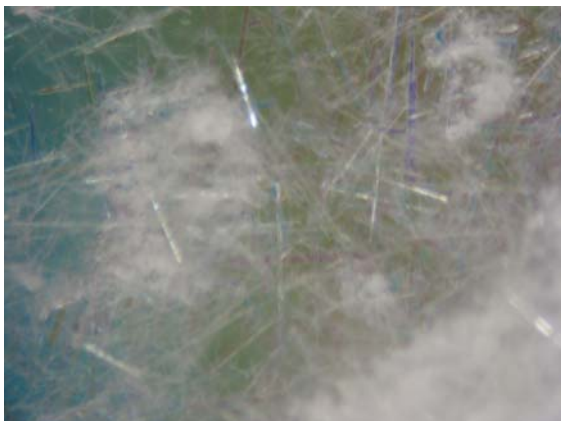
C (飽和の6倍 室温)



- 実験結果

実験A

蓋をしなかった場合には以下の写真に示すような綿状の結晶の中に針状の結晶が析出していた。



一方、蓋をした場合には容器内に析出物は見られなかった。

## 実験B

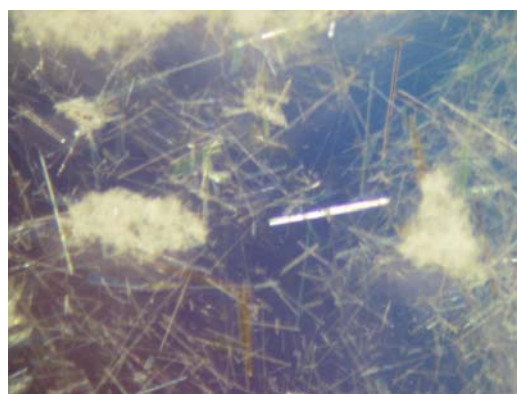
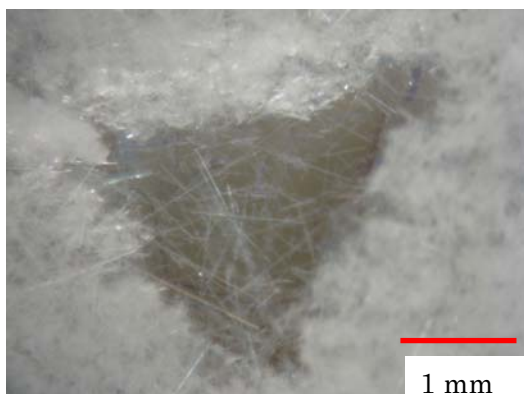
蓋をしなかった場合には以下の写真に示すような綿状の結晶だけが見られた。



一方、蓋をした場合には容器内に析出物は見られなかった。

## 実験C

蓋をしなかった場合には以下の写真に示すような綿状の結晶と針状の結晶が見られた。実験Aに比べて針状の結晶の割合が高く、比較的大きな針状結晶であった。



一方、蓋をした場合には白い綿状の結晶が析出していた。



各溶液の pH を pH 試験紙で調べたところ、pH は 1 程度の強酸溶液となっていることが分かった。

### ● 考察

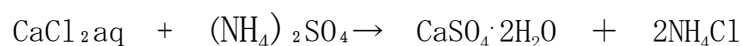
溶解させた塩化カルシウムのカルシウム量が  $\text{CaSO}_4$  の飽和量相当の溶液のうち蓋をした場合には、放置した温度が室温、 $55^\circ\text{C}$  どちらの場合であっても硫酸カルシウムの析出は見られなかった。一方、蓋をしなかったすべての溶液と蓋をした飽和量の 6 倍相当の

溶液では、析出物を確認することができた。このことは、蓋がしてあることで蒸発量が大きく制限されたことを考え合わせると作製した溶液の濃度が飽和濃度に達していなかったことが考えられる。すべての溶液で pH が 1 であったことから、pH により、溶解度が大きく変化した可能性も考えられる。このことを検討するために溶液の pH が 7 近くになるような条件でも育成を試みる必要があると考えられた。

析出が見られた蓋をしなかった 3 種類の溶液と蓋をした飽和濃度の 6 倍相当の溶液について析出した結晶の状態から判断すると、室温で飽和濃度の 6 倍相当の溶液を用いて蓋なしで放置することが大型の結晶を育成する上でより適した条件であることが推定された。

### 3 - 3 CaCl<sub>2</sub>水溶液に (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液を加えて CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O を作る実験

- 化学式



- 実験方法

蒸留水を 50g 用意し、ビーカーに入れる。そこへ塩化カルシウムを溶かし、硫酸アンモニウムを溶解し、所定の溶液を作製した。作製条件の詳細は表 2 にまとめた。この実験では、3 - 2 の結果をもとづいてすべて蓋なしの条件とし、作製する溶液の濃度を飽和濃度相当、2 倍相当、6 倍相当と変化させた。作製した溶液は暗室中に放置した。

表 2 実験条件

	塩化カルシウム (CaCl <sub>2</sub> )	硫酸アンモニウム (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	条件
A : CaSO <sub>4</sub> の飽和量の 2 倍に相当	0.17g	0.200g	30°C 蓋なし
B : CaSO <sub>4</sub> の飽和量に相当	0.0848g	0.100g	室温 蓋なし
C : CaSO <sub>4</sub> の飽和量の 6 倍に相当	0.5022g	0.6011g	室温 蓋なし

- 実験結果

実験 A と B では 1 週間放置しても析出は見られず、3 週間放置したところでともに綿状の結晶が析出した。実験 C では溶液を調整し、混合し始めてから 10 分くらいで、溶液が白濁してきた。B と C では、3 週間置いたところ C で生成した。

- 考察

この条件では、溶液を調整すると CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O だけでなく NH<sub>4</sub>Cl も生成する。しかし、NH<sub>4</sub>Cl の溶解度は 37.2g と大きいと、析出した綿状の結晶などは、CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O と考えられる。実験 C で調整直後に白濁したり、実験 A や B で綿状の結晶しか析出なかったことを考えると、CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O を育成する pH としては中性に近い条件よりも強酸性に近い条件のほうが望ましいことが分かった。このため CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 結晶育成のための SO<sub>4</sub> 源として硫酸が硫酸アンモニウムよりも適していることが分かった。

### 3 - 4 まとめ

これまでの予備実験から、カルシウム源としては塩化カルシウムが、硫酸源としては硫酸がより適しており、育成条件としては Ca 源を過剰に溶解させた溶液を室温で蓋を

せずに放置することが適していることがわかった。

#### 4 本実験

##### 4-1 大型 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶育成の試み

これまでの知見をもとにカルシウムイオン原料として塩化カルシウムを硫酸イオン原料として硫酸を用い、 $\text{CaSO}_4$  結晶の大型化を目指し、仕込み量をこれまでの 10 倍にして実験を行った。

##### ● 実験方法

蒸留水 500g を用意し、ビーカーに入れる。そこへ表 3 示した量の塩化カルシウムを溶解させ、希硫酸水溶液を加えて溶液を調製し、暗室中に放置した。期間は約 2 か月半。

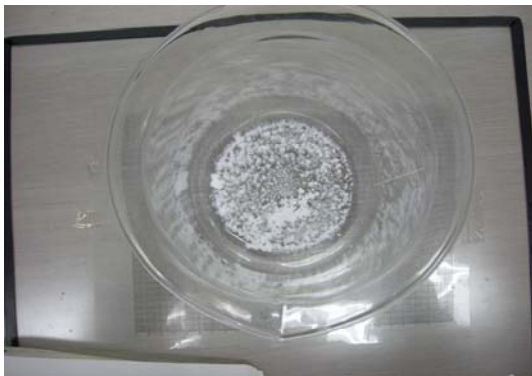
表 3 実験条件

	塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ )	希硫酸水溶液 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 10%)	条件
A : $\text{CaSO}_4$ の飽和量に相当	0.848g	6.36ml	蓋なし 55°C
B : $\text{CaSO}_4$ の飽和量の 2 倍に相当	1.696g	12.73ml	蓋なし 55°C
C : $\text{CaSO}_4$ の飽和量の 2 倍に相当	1.696g	12.73ml	蓋なし 室温

##### ● 実験結果

##### 実験 A

析出物が見られ、顕微鏡で観察したところ、針状の結晶ができていた。



##### 実験 B

析出物が見られ、顕微鏡で観察したところ、針状の結晶ができていた。実験 A に比べるとより長い針状結晶が多くみられた。



## 実験C

肉眼でも針状結晶の析出が見られ、顕微鏡で観察したところ、より大きな針状の結晶が確認できた。



### ● 考察

今回の実験では約2か月半を使って蒸発させたが、予備実験に比べると大型の結晶を育成することができた。また、育成温度については室温のほうがより適していることが再確認できた。

## 5 まとめ

本研究では、カルシウム原料に水酸化カルシウムと塩化カルシウムを使用し、硫酸塩として硫酸と硫酸アンモニウムを使用して、石膏結晶の育成を行った。その結果、塩化カルシウムと硫酸を使用することによって2ヶ月半で長さ11mm、厚さ0.37mmの石膏結晶を育成することができた。これをもとに育成速度を計算すると、26.4 mm/年となり、天然の石膏結晶の成長速度0.02 mm/年より1000倍以上大きくなった。ナイカの洞窟で50万年かけて育成された石膏結晶と同じくらいの10mの巨大結晶をわずか400年弱で育成できることになる。石膏結晶は人工的に育成することによって短時間で巨大なものができることがわかった。

