

## 超高温・高圧下におけるカルシウムイオンの水和構造

Hydration Structure of Calcium(II) Ion  
at High Temperatures and High Pressures

高椋利幸<sup>1)</sup> 門畑翔也<sup>1)</sup> 梅木辰也<sup>1)</sup> 片山芳則<sup>2)</sup> YAGAFAROV, Oscar<sup>2)</sup>

Toshiyuki TAKAMUKU Shoya KADOHATA Tatsuya UMEKI Yoshinori KATAYAMA Oscar YAGAFAROV

<sup>1)</sup>佐賀大学 <sup>2)</sup>原子力機構

(概要) 本研究では、溶液X線回折法により高温・高圧下におけるCa<sup>2+</sup>の水和構造およびCl<sup>-</sup>の配位を明らかにすることを目的とした。SPring-8 BL14B1 に設置されたキュービックアンビル型高温高圧発生装置を用い、ダイヤモンド容器を組み込んだ高圧セルにCaCl<sub>2</sub>・10H<sub>2</sub>O水溶液を保持して、300 K, 0.7–1.5 GPaの等温昇圧測定、373–673 K, 1.1–1.4 GPaの昇温測定を行った。

キーワード : 超高温・高圧, 溶液X線回折法, 塩化カルシウム水溶液, 水和構造, イオン対形成

1. 目的 深海熱水口の水は臨界点を越えた高温・高圧状態にある。この条件下の水は自己解離H<sub>2</sub>O = H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>を極めて起こしやすく、H<sup>+</sup>が鉱物中のCa<sup>2+</sup>の溶解・析出平衡に寄与すると考えられる。また、マントル遷移層に含まれる水は温度 1800 K, 圧力 23 GPa程度の超高温・高圧状態にある。したがって、マグマの結晶化・相転移ならびに鉱物構造中のイオン置換反応にもH<sup>+</sup>が影響すると予想される。本実験では、溶液X線回折測定により高温・高圧下におけるCaCl<sub>2</sub>水溶液中でのCa<sup>2+</sup>の水和構造およびCl<sup>-</sup>の配位を明らかにすることを目的とした。本実験条件でのCaCl<sub>2</sub>水溶液に関する既報はなく、高温・高圧下の水が鉱物の相平衡に及ぼす効果を考察するための地球科学的に重要なデータとなる。

2. 方法 CaCl<sub>2</sub>・10H<sub>2</sub>O水溶液に対して、等温昇圧条件 300 K, 0.7–1.5 GPa, 昇温条件 373–673 K, 1.1–1.4 GPaのX線回折測定をSPring-8 BL14B1 で行った。測定中は、ダイヤモンド容器を組み込んだ高圧セルに試料溶液を保持し、キュービックアンビル型高温高圧発生装置で加熱・加圧した。得られた回折強度を解析し、動径分布関数を求めることでCa<sup>2+</sup>の配位構造(原子間距離、配位数、温度因子)を明らかにする。解析に用いた密度は、高温・高圧水のデータから外挿して決定した[1]。

3. 結果及び考察 導出した動径分布関数は、300 Kの等温条件では、0.7 から 1.5 GPaまでの加圧に対してCa<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup>相互作用(2.8 Å) [2]が増加することを示唆した。すなわち、Ca<sup>2+</sup>やCl<sup>-</sup>から水が脱水和し、Ca<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup>結合が増加する。これと対応して、3.9 Åの配位子間Cl<sup>-</sup>...Cl<sup>-</sup>相互作用が増加する。さらに、高圧下でCa<sup>2+</sup>の第2水和殻に存在する水分子が減少することがわかった。一方、373–673 K, 1.1–1.4 GPaの昇温条件下では、等温昇圧条件で観測された構造変化が、さらに明確に現れた。特に、超臨界水中(673 K, 1.1 GPa)でこの傾向が顕著であった。これらのことから、高温・高圧下では、Ca<sup>2+</sup>にCl<sup>-</sup>が結合しやすくなり、結合したCl<sup>-</sup>を共有してCaCl<sub>2</sub>がポリマー化することが考察された。このことは、高温・高圧下では水分子がCa<sup>2+</sup>やCl<sup>-</sup>から脱水和しやすくなるためと考えられた。すなわち、CaCl<sub>2</sub>結晶の析出過程の初期を観測したといえる。今後、動径分布関数に対してフィッティングを行い、原子間距離や配位数を決定して定量的な議論を行う。

さらに、水の影響を明らかにするため、次回の測定では含水率の高いCaCl<sub>2</sub>・25H<sub>2</sub>O水溶液を対象として測定を行う予定である。

#### 4. 引用(参照)文献等

[1] W. Wagner and A. Pruß, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 387 (2002).

[2] T. Yamaguchi, S. Hayashi, and H. Ohtaki, *Inorg. Chem.*, **28**, 2434 (1998).