

超高温・高圧下における塩化カルシウムの水和構造

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

高椋利幸¹⁾ 梅木辰也¹⁾ 片山芳則²⁾ YAGAFAROV, Oscar²⁾

Toshiyuki TAKAMUKU Tatsuya UMEKI Yoshinori KATAYAMA Oscar YAGAFAROV

¹⁾佐賀大学 ²⁾原子力機構

(概要) 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て、 $\text{CaCl}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ 溶液に対する溶液X線回折測定を行った。試料溶液は、ダイヤモンド容器セルを組み込んだ高圧セルに保持した。300 Kで 0.8–1.6 GPaの定温条件および 373–673 K, 0.8–1.4 GPaの昇温条件で測定を行った。得られた回折強度から動径分布関数を導出して溶液構造を考察した。また、すでに測定している $\text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶液の結果と比較して水含有量の効果を考察した。

キーワード : 溶液X線回折法, 臨界点, 水和数, 脱水和, イオン対

1. 目的 カルシウムは地球に5番目に多い元素である。海底熱水口付近で硬石膏や方解石などの含カルシウム鉱物は、高温・高圧下にあり臨界点(647 K, 22 MPa)を超えた水にさらされている。高温・高圧下では水の自己解離 $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ が極めて起こりやすく、 H^+ が鉱物中の Ca^{2+} イオンの溶解・析出平衡に大きく寄与していると考えられる。超高温・高圧下における Ca^{2+} イオンの水和構造を明らかにすることは、 Ca^{2+} イオンの海底における鉱物形成や生態系に対する影響を解明する上で重要である。さらに、 Ca^{2+} イオンは地球マントルのかんらん石の主成分でもあり、マントル(1,800 K, 23 GPa)における Ca^{2+} イオンの状態を知る一助となる。本実験で得られた結果を、2012年5月(2012A)に実施した $\text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶液の結果と比較して含水量の効果を考察する。

2. 方法 $\text{CaCl}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ 溶液をダイヤモンド容器に入れ、これを高圧セルに保持した。この高圧セルをSPring-8 BL14B1 に設置されたキュービックアビル型高温高圧発生装置にセットして溶液X線回折強度を測定した。測定条件は、定温 300 Kで 0.8–1.6 GPaおよび加熱しながら 373–673 K, 0.8–1.4 GPaの温度・圧力範囲とした。得られた回折強度を解析し、動径分布関数を導出して Ca^{2+} ならびに Cl^- の水和構造を解明した。この結果を $\text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶液の結果と比較した。

3. 結果及び考察 定温条件 300 K, 0.8–1.6 GPaにおいて $\text{CaCl}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ 溶液中では、常温常圧と同様に Ca^{2+} および Cl^- イオンは、それぞれ、水6分子によって水和された八面体構造をとることがわかった。これに対して、水含有量の少ない $\text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶液では 300 K, 0.7–1.5 GPaにおいて Ca^{2+} イオンは約 4.2 個の水分子により水和され、約 1.3 個の Cl^- イオンとイオン対をつくっていることが示唆された。一方、 Cl^- イオンは 6–7 分子の水分子により取り囲まれている。しかし、どちらの溶液中でも両イオンの水和構造に加圧による大きな変化はなかった。

昇温条件 373–673 K, 0.8–1.4 GPaにおける $\text{CaCl}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ 溶液中では、昇温にともなって Ca^{2+} イオンの水和数が約 5 まで減少し、約 0.15 個の Cl^- イオンが水分子と置換して Ca^{2+} イオンの第 1 配位圏に入ることがわかった。臨界点に近づいてようやくイオン対を形成する傾向が見られた。一方、 $\text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (373–673 K, 1.1–1.4 GPa)では昇温にともなって Ca^{2+} イオンの水和数は 3.2 まで減少し第 1 配位圏の Cl^- イオンは約 1.4 個まで増加する。また、臨界点以上では Cl^- イオンの水和数も 4.6 個まで減少する。

これらの結果は、 $\text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶液中では昇温・加圧により Ca^{2+} と Cl^- がイオン対を形成し、両イオンの脱水和が進行することを明らかにした。このことは、結晶化の初期過程をとらえたことを意味している。一方、水含有量が多い $\text{CaCl}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ 溶液中では、超臨界状態でもイオン対の形成はわずかにしか起こらないことがわかった。