

氷-アルカリハライド系物質の高圧下の挙動 H₂O-salt systems under high pressure and low temperature

鍵裕之^{1,*}, 山口祐¹, 小松一生¹, 町田真一^{2,#}

¹ 東京大学大学院理学系研究科, 〒113-0033 文京区本郷 7-3-1

² 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, 〒790-8577 松山市文京町 2-5

[#]現在: 総合科学研究機構 東海事業センター

Hiroyuki Kagi^{1,*}, Yu Yamaguchi¹, Kazuki Komatsu¹ and Shin-ichi Machida^{2,#}

¹ Graduate School of Science, University of Tokyo, Hongo, Tokyo, 113-0033, Japan

² Geodynamic Research Center, Ehime University, Matsuyama, Ehime, 790-8577, Japan

[#] Present Affiliation: Comprehensive Research Organization for Science and Society

1 はじめに

海氷が塩辛くない真水からできていることからわかるように、これまで氷の結晶構造には塩不純物は取り込まれないと信じられてきた。近年、過冷却によりガラス状態になった LiCl 水溶液から成長した氷VIIの格子体積が、純粋な氷VIIと場合と比べて有意に大きくなることなどから、氷VIIの構造中に Li⁺や Cl⁻が取り込まれるという報告がされた[1]。しかし、他の塩が取り込まれるかどうか、塩の添加によって氷の安定領域がどのように変化するのか、と言った問題は依然として解明されていない。本研究課題では、低温・高圧状態の氷へのアルカリハライドの取り込みの様子を精密な格子定数の測定から明らかにする試みを進めた。ここでは、イオンを取り込んだ氷VIIの構造や形成条件などを明らかにするために、主として MgCl₂-H₂O 系について低温高圧下粉末 X 線回折その場測定を行った結果について述べる。

2 実験

MgCl₂ と H₂O がモル比で 1:25 となる MgCl₂ 水溶液を調製し、実験に用いた。高圧発生には Cu-Be 合金製の DAC を用い、ダイヤモンドアンビルは type Ib、キュレット径 600 μm のものを、ガスケットはステンレス(SUS301, 200 μm)を用いた。XRD 測定は KEK-PF, BL-18C で行い、入射 X 線(λ=0.6181 nm)は 100 μm φ のコリメータで絞り、2θ=30° までの回折パターンをイメージングプレート上に記録した。

He 循環型クライオスタット(LTS-22 RMC) でセル温度を制御した。圧力はメンブレンを用いて He ガスで制御し、発生圧はルビー蛍光法により測定した。試料室の温度は K 型熱電対で測定し、圧力 0.4 GPa、温度 300 K から出発し、100 K まで温度を低下させ、続いて温度一定で 4 GPa まで圧力を増加させ、圧力を保ちながら再び温度を室温付近まで上昇させた。

3 結果および考察

同一の温度圧力パスから得られた、異なる 2 種類の実験結果を示す。一つは冷却過程において、MgCl₂ 水溶液の結晶化なしに、液体から直接ガラス化が起こり、アモルファス状態となった (Run-1)。Fig. 1a に Run-1 の代表的な XRD パターンを示す。100 K まで冷却しても結晶、氷や塩の水和物由来のシャープな回折パターンは観測されず、アモルファス状態に変化した。昇温過程では、255 K で結晶化が起こり、氷 VIII の安定領域で、氷 VII が観測された。得られた氷 VII の体積は状態方程式から期待される値と比較して 7-8% 大きい値となった。この結果は、氷 VII の構造中に塩が取り込まれたことを強く示唆する。

もう一方の測定では、冷却過程で液体から一旦氷 Ih の結晶化が起こり、1.9 GPa でアモルファス化した (Run-2, Fig. 1b)。温度を上げる過程で、135 K で氷VIIの結晶化が起こったが、この体積は状態方程式による計算値と同程度であった。さらに、265 K において、氷VIIIと共存しながら、新しく氷VIIのピークが出現した。この氷VIIの体積は共存している氷VIIIよりも 7-8% 程度大きかった。この結果は、より低温で生成した氷VIIは塩を含まず、265 K で結晶化した氷VIIは塩を含むことを示唆する。

4 まとめ

ここで得られた結果はアモルファス状態における構造の違いが、結晶相として出現した氷VII相の塩の取り込み過程に影響をもたらしていることを示唆しているかもしれない。今後は、他の塩についても系統的に研究を発展させる予定である。

参考文献

[1] S. Klotz, L. E. Bove1, T. Strässle, T. C. Hansen, A. M. Saitta1, Nature Materials 8, 405 (2009).

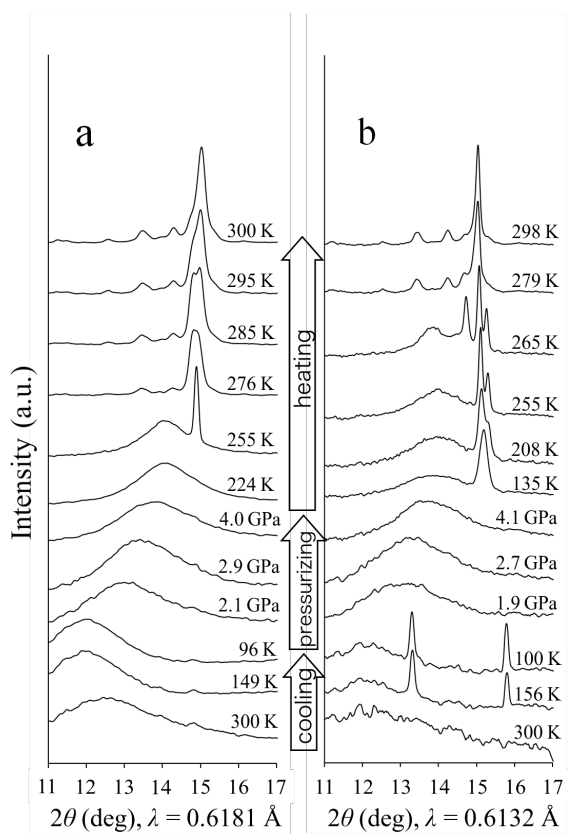


Fig. 1. Representative X-ray diffraction patterns of MgCl₂-H₂O system

*kagi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp