

# モノハイドロカルサイトの溶解度

宗本隆志<sup>1</sup>・福士圭介<sup>2</sup>

<sup>1</sup>〒920-1192 金沢市角間町 金沢大学大学院自然科学研究科

<sup>2</sup>〒920-1192 金沢市角間町 金沢大学環日本海域環境研究センター

MUNEMOTO Takashi and FUKUSHI Keisuke: Solubility of monohydrocalcite

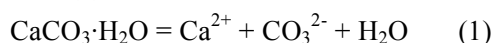
## 1. はじめに

モノハイドロカルサイト( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :MHC)は塩湖や海水環境における現代の堆積物から確認される炭酸カルシウム鉱物である[1]。MHCは母液に $\text{Mg}^{2+}$ イオンが存在し、高pH、高 $\text{CO}_2$ 過飽和度が達成された水質条件において速やかに生成することが知られている[1]。MHCの溶解度はこれまでに2例報告されている。Hull and Turnbull [1]は $25^\circ\text{C}$ における溶解度について、天然試料を用い $\log K_{\text{sp}} = -7.60 \pm 0.03$ と報告している。一方、Kralj and Brecevic [2]は室内実験で合成した試料を用い $\log K_{\text{sp}} = -7.15$ と報告しており、Hull and Turnbull [1]による報告との差が大きい。またKralj and Brecevic [2]は溶解度の温度依存性に関して $15\text{-}50^\circ\text{C}$ で測定をおこなっているが、MHCの生成が確認されている湖水のイオン活量積は見積もられている溶解度よりも有意に低く、天然におけるMHCの生成を説明できるものではない。そこで本研究では湖水の温度範囲である $5\text{-}25^\circ\text{C}$ におけるMHCの溶解度を再検討し、天然におけるMHCの生成条件を考察することを目的とする。

## 2. 試料と実験方法

本研究で用いるMHCは $0.06\text{M CaCl}_2$ ,  $0.06\text{M MgCl}_2$ ,  $0.08\text{M Na}_2\text{CO}_3$ の混合溶液を48時間 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で熟成させ、生成した懸濁液を固液分離して得られたものである。得られた物質をよく洗浄した後自然乾燥させ以下の実験に用いた。尚、合成試料の粉末X線回折(XRD; Rigaku, RINT1200, CuK, 40kV, 30mA)からMHC以外の相は認められていない。

合成したMHCを予め実験温度( $5, 10, 15, 20, 25^\circ\text{C}$ )に温めた $0.1\text{M NaCl}$ 支持電解質溶液に加え、高純度 $\text{CO}_2$ ガスを用いてバブリングし、懸濁液を攪拌しながらpHの測定を行った。なおMHCの相変化を抑制する目的で $0.2\text{-}0.8\text{mM}$ の $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ を添加した。溶液のpH測定はデジタルpHメータ(DKK-TOA, HM-21P)およびガラス電極(GST-2729C)を用い、実験ごとにpH緩衝溶液( $\text{pH}=4.01, 6.86, 9.18$  at  $25^\circ\text{C}$ )にて電極の校正を行った。pHはMHCを添加後5分ごと記録した。pHが一定に達した後、懸濁液を孔径 $0.2\mu\text{m}$ フィルターにより固液分離し、イオンクロマトグラフィー(TOSO, 8020)にて液相の全 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 濃度の測定、XRDにて固相の鉱物同定を行った。MHCの溶解度積はMHCの溶解反応式(1)とその質量作用式(2)によって定義される。



$$K_{\text{MHC}} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

溶解度積は式(2)に基づき、測定した $\text{CO}_2$ 分圧、全 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 濃度をインプットパラメータとして計算した。溶存種のスペシエーション計算にはThe Geochemist's workbench [3]を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 溶解度測定

本研究で行った全ての実験条件はより安定な炭酸カルシウム鉱物やリン酸塩鉱物に対して過飽和状態であったが、XRD 結果から反応後の MHC の変質、リン酸塩鉱物の生成は確認されなかった。このことから、本研究で得られた実験結果は MHC の溶解度を示すと考えられる。MHC の相変化を防ぐために添加したリン酸は実験条件において MHC の溶解度積に影響を及ぼさないことが確認された。図 1 に本実験で得られた温度の関数とした MHC の溶解度の平均値を示す。温度の減少に伴って溶解度がわずかに減少する傾向が見られた。5 °C、25 °C において溶解度積はそれぞれ  $-7.71 \pm 0.02$ 、 $-7.66 \pm 0.02$  であり有意差が認められた。

#### 3.2 MHC の熱力学的性質

MHC の溶解度積の温度依存性は 5-25 °C の温度範囲において次式で示された。

$$\log K_{sp} = -6.99 - 200/T$$

式(1)から、MHC の溶解の標準反応自由エネルギー( $\Delta G_r^0$ )、エンタルピー( $\Delta H_r^0$ )、エントロピー( $\Delta S_r^0$ )はそれぞれ

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_{sp} = 43.71 \pm 0.07 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^0 = RT^2 (\partial \ln K_{sp} / \partial T) = 3.8 \pm 0.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_r^0 = -\partial \Delta G_r^0 / \partial T = -134 \pm 1 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

と算出された。Ca<sup>2+</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>O の熱力学データ [4] から、MHC の標準生成自由エネルギー( $\Delta G_f^0$ )、エンタルピー( $\Delta H_f^0$ )、エントロピー( $\Delta S_f^0$ )はそれぞれ、

$$\Delta G_f^0 = -1362 \pm 1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0 = -1507.9 \pm 0.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_f^0 = -489 \pm 4 \text{ J/mol}$$

と算出された。

#### 3.3 先行研究との比較

図 1 に先行研究および本研究で得られた MHC の溶解度、MHC の生成が確認されている湖水のイオン活量積を温度の関数として示す。報告されている湖水は本研究で得られた溶解度積に対して過飽和状態となり、天然環境における MHC の生成は本研究で見積もった温度の関数とした MHC の溶解度で説明できる。本研究で得られた MHC の溶解度積は 25 °C において  $\log K_{sp} = -7.66 \pm 0.03$  であり、Hull and Turnbull [1] によって報告されている  $\log K_{sp} = -7.60 \pm 0.03$  とほぼ一致したが Kralj and Brecevic [2] によって報告されている  $\log K_{sp} = -7.15$  とは一致しなかった。

### 4. 結論

・本研究における MHC の溶解度は、温度の増加に伴って増加し、溶解度の温度依存性は 5 °C から 25 °C の温度範囲において、 $\log K_{sp} = -6.99 - 200/T$  と示された。このときの熱力学的パラメータは

$\Delta G_r^0 = -43.71 \pm 0.07 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta H_r^0 = -3.82 \pm 0.37 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta S_r^0 = -133.9 \pm 1.2 \text{ J/mol}$ 、であった。

・MHC の生成が報告されている湖水は全て本研究で得られた溶解度に対して過飽和状態であった。

#### 引用文献

[1]Hull, H. and Turnbull, A.G. (1973) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 685-694.

[2]Kralj, D. and Brecevic, L. (1995) *Colloids. Surf. A*, 96, 287-293.

[3]Bethke, . (1998) *The Geochemist's Workbench Release 3.0 A User's Guide to Rxn, Act2, Tact, react, and Gtplot*

[4]Atkins, P., and Paula, J.D. (2006) *ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY* 8th edition.

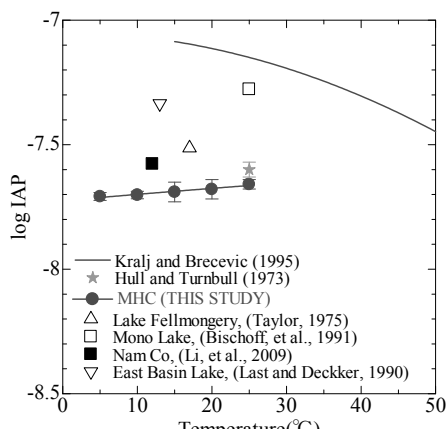


図 1. The solubility of MHC compared the previous works and ion activity products of lake water as a function of temperature.