

人工セレナイトへの挑戦

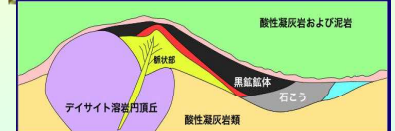
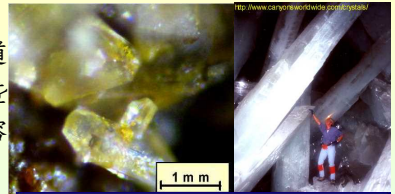
山形中央高等学校化学部 齊藤 巧 高橋真弓

はじめに

セレナイトは石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶である。先輩は偶然山形市柏倉の坑道で天井一面にできた石膏の微結晶を発見した。石膏は時に数10mの巨大結晶を作る。一方成分の石膏は $0.21\text{g}/100\text{cm}^3$ (20℃, 2水和物)と水に溶けにくい。単に溶解度の小さい化合物が巨大結晶を作ることは困難である。

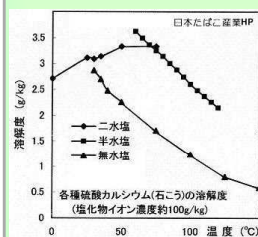
一方先輩方のスカンに関わる調査から、本来炭酸カルシウム等があったと推定されるスカン鉱位置と、金属と置換され生じたと考えられる石膏位置は、上山市中山鉱山跡で約500m、南陽市萩吉野鉱山で約300mと離れており、銅や銀の硫酸化合物が炭酸カルシウムと置換し、硫酸イオンとカルシウムイオンとなった後も土の中を移動したことが推測された。よって、条件により石膏または石膏を形成する鉱液の溶解度は高くなると考えた。

我々は石膏の溶解度を大きく変える条件を見つけ人工セレナイトを作ることとした



黒鉱	酸性凝灰岩および泥岩
黄鉱	ダイサイト溶岩円頂丘
珪鉱	鉄石英
石膏	酸性凝灰岩類
粘土	黒鉱鉱床の模式形態図 (Sato1974)

@ 硫酸Ca(石膏)の溶解度曲線から考えられる事



左図は塩化物イオン共存下の溶解度曲線で、溶解度は微増しているが、昇温処理でも大きな溶解度変化は見られない。一方蔵王温泉下など身近な環境でも結晶が産出するため調べた。

結果

- 母岩のpHは3.8で粘土質鉱物が多い。
- 産状より調査地で形成されたと考えられた。
- 岩石の亀裂に沿って進入した硫酸酸性水が粘土化した母岩に生じたとされる(長澤・大場1989)。
- 蔵王温泉水は源泉により差異はあるが、酸性・含鉄硫酸黄アルミニウム硫酸塩・塩化物泉に属しpHは1.6~1.9、 SO_4^{2-} が概ね 1000~4000mg/L存在する強い硫酸酸性である(山形温泉協会編1973)

以上より、硫酸酸性または、硫黄や硫化水素が酸化して生じるチオ硫酸イオン $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が共存する環境で石膏は溶けると考え調べることとした

@ カルシウムの性質から考えられる事

Caは同族のMgに比べ不溶性塩が多い。調べた結果、Caのイオン半径はMgより大きく水和エンタルピーが小さい反面格子エネルギーが小さいためであった。過去の研究で不溶性の酸化亜鉛を錯体を作ることで溶かした。よって、クエン酸、乳酸の錯形成が期待できる酸、および複塩を期待して硫酸マグネシウム等への溶解を調べた。

結果

100mlあたりの溶けた CaSO_4 (g)を示す。

20% MgSO_4	20℃	0.1g	
10% MgCl_2	20℃	0.1g	
10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	20℃	0.2g	
10% クエン酸	20℃	0.2g	56℃ 0.4g
10% 乳酸	20℃	0.2g	
pH2 H_2SO_4	20℃	0.5g	60℃ 2.3g
pH1 H_2SO_4	20℃	0.2g	

硫酸を除きどの水溶液も約0.2gと、水への溶解度と変わりはなかった。一方乳酸Caの溶解度は $9.7\text{g}/100\text{ml}$ であることから、石膏になってしまったものを溶かす方法では高い溶解度は得られないと考え、乳酸カルシウムまたは塩化カルシウムの高濃度溶液に硫酸を徐々に注ぎ、石膏として析出させることとした。

1 塩化カルシウムに硫酸を注ぐ方法

60℃ 5・10・20% CaCl_2 にpH1硫酸を結晶ができはじめるとまで混和し(10g・12g・10g)、溶けきったのを確認した後室温に放置した。結果、多量の針状微結晶が得られた(写真右)



2 乳酸カルシウムに硫酸を注ぐ方法

- 60℃ 45%の乳酸に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 6g溶かし pH2硫酸100mlを加えた。結果:わずかに沈殿が見られた。
- 60℃ 45%の乳酸に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 6g溶かし pH1硫酸100mlを加えた。結果: 2日後石膏と考えられる結晶を得た。



写真4 代表的な透明石膏の写真
左: 燕尾式双晶、中: 二つに分かれた双晶、右: 平板状結晶

左に蔵王須川の石膏結晶を示す(中島・鶴見1992)。

今回得た結晶は単斜晶系で、石膏結晶の特徴を示していた。しかし微結晶が多く、なかなかひとつの結晶を大きく成長させられないでいる。今後溶液の供給や結晶の場の環境などをさらに試行錯誤し、大きな結晶作成を目指したい。

