

内3-24

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Crystallochemical Study of Expandable
Clay Minerals
- Relationship between expansion, dehydration, and
rehydration and crystallochemical factors -
膨張性粘土鉱物の結晶化学的研究
- 膨張・脱水・復水性と結晶化学的因子の関係 -

申請者

佐藤 努

TSUTOMU SATO

資源及び材料工学専攻 資源科学研究

平成 3 年 / 2 月

膨張性粘土鉱物 (Expandable Clay Minerals: 以下 ECM と省略) は、層間に水分子や有機分子が侵入して複合体をつくり、底面間隔が増大する鉱物である。ECM の代表的なものは、2:1 型層状珪酸塩鉱物のスメクタイトとパーミキュライト、1:1 型層状珪酸塩鉱物のハロイサイトである。ECM は、可塑性、粘性等の力学的特性に優れているばかりでなく、先に述べたように種々の物質と複合体をつくるため、新しい機能性物質として期待されている。また、ECM は地球表層の広範囲に存在し、物質の移動や再分配に大きく影響を与えることから、地球表層の環境物質としても興味を持たれている。

ECM の膨張性は、鉱物の種類や化学組成によって異なる。したがって、一定条件下での底面間隔の大きさは、X 線粉末回折による鉱物判定の基準になっている。一般に、膨張性に影響を与える結晶化学的因子としては、層間陽イオンの種類、層電荷の大きさおよび層電荷の発現位置が挙げられており、これらの諸因子と膨張性の関係については多くの研究者によって検討されてきた。しかし、ECM の結晶化学的性質は、鉱物種によって一様ではなく変化に富んでいるので、各因子と膨張性との定量的な関係については未だ明らかでない。また、これらの因子は ECM の脱水や復水の挙動にも影響を与えることが知られているが、測定条件の不備などから比較可能な基礎データの蓄積が少なく、統一的な見解が得られていない。

本研究では、以上のような背景をふまえ、相対湿度制御下で X 線回折線プロファイルと赤外吸収スペクトルが測定可能な装置を開発した。この装置と現在まで一般的に用いられてきた測定方法により、ECM の膨張性や脱水、復水の挙動とそれらに影響を与える結晶化学的諸性質との関係について考察した。さらに、層電荷の発現位置の違いによって、加熱後の膨張能が異なる性質を利用して、ECM の陰電荷分布とその判定方法について検討した。

本論文は、7 章より構成されている。以下にその概要を述べる。

第 1 章「はじめに」では、ECM の持つ諸性質と結晶化学的性質との関係についての従来の研究をまとめ、問題点を挙げることにより、本研究の目的と意義を明らかにした。

第 2 章「実験」では、実験に用いた試料の前処理と、本研究によって新しく開発された「X 線回折用相対湿度制御装置 (ReCX)」と「赤外吸収スペクトル測定用相対湿度調節セル (ReCCR)」の詳細、測定方法および実験の精度などについて述べた。各試料は、遠心分離器により $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ の粒径部分を分離採集し、層間陽イオンを単一イオン種に調整した後に各実験の試料とした。一方、装置に関しては、雰囲気制御下での粘土鉱物の分析について従来までの研究をまとめ、問題点を挙げることにより、相対湿度制御下における粘土鉱物の解析装置の開発とその意義を明らかにした。

第 3 章「2 八面体型スメクタイトの膨張性に対する層電荷、電荷発現位置、

膨張エネルギーの影響」では、X 線粉末回折によって数種の 2 八面体型スメクタイトの膨張性について検討し、膨張性と層電荷の大きさおよび電荷発現位置の関係を定量的に検討した。各試料の膨張性は、層間陽イオンをそれぞれ Na, K, Ca イオンで単一イオン種に調整した試料を X 線粉末回折 (ReCX を用いた相対湿度制御下およびエチレングリコール、グリセロール処理試料の測定) により求めた底面間隔の大きさの変化によって評価した。その結果、層電荷の大きさが同程度で電荷発現位置の異なる試料において、底面間隔の大きさに差が認められた。この事実は、層電荷の発現位置の違いが膨張性に影響していることを示す。また、この膨張性の相違が各試料の静電結合エネルギーの大きさの差によるものと仮定して、各試料の層電荷の大きさと電荷発現位置の分布の相違を考慮して膨張に必要なエネルギー (膨張エネルギー) を計算し、膨張エネルギーの値と底面間隔の大きさとの関係を検討した。その結果、膨張エネルギーの増加とともに底面間隔が段階的に減少する傾向が認められた。膨張エネルギーによって試料の底面間隔を比較することにより、2 八面体型スメクタイトの膨張性と層電荷の大きさおよび電荷発現位置の関係を定量的に評価することが可能となった。

第 4 章「2 八面体型スメクタイトと 3 八面体型スメクタイトの膨張性の比較」では、第 3 章で示した膨張エネルギーによって 2 八面体型スメクタイトと 3 八面体型スメクタイトの膨張性の比較を行った。膨張エネルギーの計算においては、水酸基の配向角度の相違によるプロトンと層間陽イオンとの反発力の違いを考慮した。その結果、3 八面体型スメクタイトにおいても、膨張エネルギーの増加とともに底面間隔が段階的に減少する傾向が認められた。このことから、それぞれのグループ内での比較には、膨張エネルギーの値が利用できるものと判断した。各グループの試料について、膨張相が変化する境界の膨張エネルギーを求め、その値から求めた各膨張相の領域 (例えば、水和物の場合では 2, 1 水層および無水層の領域) を電荷分布図上に作成した。この作成された図と底面間隔から、試料の電荷分布の見積りが可能となった。また、Na 型、Ca 型試料では、2 八面体型および 3 八面体型スメクタイトは膨張エネルギーの増加とともに底面間隔が段階的に減少し、ここでの膨張エネルギーの大きさは両グループで一致していた。したがって、これらの試料で認められる膨張性の差異は、層電荷の大きさ、電荷発現位置、水酸基の配向角度の違いで説明できる。K 型試料では、2 八面体型と 3 八面体型スメクタイトの膨張性に差異が認められ、同程度の膨張エネルギーであっても 3 八面体型スメクタイトの膨張性の方が高い。これは、現在考えられている結晶化学的因子の相互作用だけでは説明が不可能であることを示している。なお、2 八面体型と 3 八面体型スメクタイトの膨張性の差異を実験的に明らかにしたのは本研究が初めてである。

第 5 章「2 八面体型スメクタイトにおける層電荷分布」では、Greene-Kelly テスト後の X 線回折線プロファイルの解析により、2 八面体型スメクタ

イトの珪酸塩層中の陰電荷分布について検討した。スメクタイトの陰電荷発現位置は四面体シートと八面体シートの双方にあり、Greene-Kelly テスト後はそれぞれ膨張層と収縮層とに変化し混合層構造を形成する。この混合層構造をX線回折線プロファイルから解析し、各層の割合を求めたところ、化学分析から得られた層電荷に対する四面体シートと八面体シートの電荷の割合とほぼ一致した。この解析結果と第4章で作成した膨張層の領域を示した図とから、化学分析することなく試料の層電荷の大きさや分布についての情報を得ることができた。また、各層の分布について検討した結果、八面体シートに電荷を持つ珪酸塩層と四面体シートに電荷を持つ珪酸塩層は、それぞれ分離した状態 (segregation 構造) で存在することが明らかとなった。

第6章「モンモリロナイト、バイデライト、サボナイトの脱水および復水挙動」では、3種の鉱物の脱水および復水挙動の差異と、結晶化学的性質との関係について記述している。各試料の層間陽イオンはLiイオンのみで単一化し、試料中に存在する水分子の測定は主に赤外吸収で行った。なお、脱水反応では赤外吸収スペクトル測定用加熱セル、復水反応では湿度コントロールセル (ReCCIR) を用いて検討した。その結果、バイデライト、サボナイトはモンモリロナイトに比べ、より高温まで層間水分子が残存することが認められた。また、サボナイトの復水能はモンモリロナイトより高く、バイデライトの復水能は両鉱物の中間の性質を示した。このバイデライトとサボナイトの復水能の相違は、本研究によって初めて指摘されたものである。この相違は、構造中の水酸基の配向角度によるプロトンと層間陽イオンの間の反発力に差が生じたためであると推察した。また、バイデライト、サボナイトとモンモリロナイトに認められる脱水温度の違いは、層電荷の発現位置の相違による層間水分子と珪酸塩層の結合力の違いが影響しているものと推察した。

第7章「総括」では、本研究で得られた研究結果を総括するとともに、今後の研究について展望した。