

硫酸を含む Na₂O-SiO₂ 系ガラス局所構造と硫酸溶解機構：顕微ラマンおよび 29Si MAS NMR による分光学的研究

Silicate network structure in sulfate bearing Na₂O-SiO₂ glasses: Spectroscopic Studies by micro-Raman and 29Si MAS NMR

辻村 知之[1], 薛 献宇[1], Michael J. Walter[2], 神崎 正美[1]

Tomoyuki Tsujimura[1], Xianyu Xue[1], Michael J. Walter[1], Masami Kanzaki[1]

[1] 岡大・固地研セ, [2] 岡大・固地研センター

[1] ISEI, Okayama Univ.

1991年フィリピン・ピナツボ噴火に代表される爆発的火山噴火時の過剰硫黄脱ガス(マグマ噴出物量と比較して過剰な SO₂ ガスの放出)は地球規模での環境変動を引き起こす[1ほか]。この過剰硫黄脱ガスの起源としてマグマ中の硫酸であることが実験的に明らかになってきた[2,3]。しかし珪酸塩メルトに対する硫酸溶解機構は現在でもほとんど解明されていない。そこで本研究では 29 Si MAS NMR および顕微ラマン分光装置により Na₂Si₂O₅ 珪酸塩ガラスに対する硫酸溶解モデルの構築を試みたので報告する。

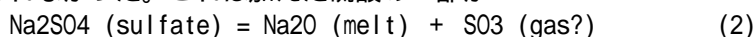
実験は 0.2 wt.% Gd₂O₃ を含む Na₂Si₂O₅ 系ガラスをあらかじめ合成し、このガラスに Na₂SO₄ 量を 0.82 から 8.06wt.%まで変化させながら加え発物質とした。この発物質を Pt カプセル中に封入し内熱式ガス圧装置(KOBELCO Dr. HIP)を用い 1300 2000 気圧で 9 時間加熱した。急冷ガラスは硫酸濃度の上昇とともに薄黄色から黄色になっており、結晶は確認できなかった。このガラスを用いて顕微ラマンおよび 29Si MAS NMR スペクトルを得た。

ラマンスペクトル測定は 514.5 nm Ar イオンレーザー - 顕微ラマンシステムを用いた。測定の結果得られた Na₂Si₂O₅ ガラスのスペクトルは Furukawa et al. [4] の報告した同組成のスペクトルとよく一致する。1100cm⁻¹ において確認される最も強いピークは Q3 対称伸縮振動に帰属され、945cm⁻¹ において認められるピークは Q2 対称伸縮振動に帰属される。また 572cm⁻¹ において強いピークが認められ、さらにその高波数側(600cm⁻¹ 付近)には緩やかな肩が認められた。McMillan [5] によると 572cm⁻¹ のピークはおもに Q3 変角振動に帰属される。一方 600cm⁻¹ 付近の肩のピークは、Q2 変角振動であるか[4]三員環構造をもつシロキサンリングの SiOSi 変角振動か[6,7]未だに解明されていない。硫酸を含むことによる最も大きな変化は 990cm⁻¹ 付近に明瞭なピークが現れることである。このピークは SO₄²⁻ の対称伸縮振動に帰属される[8]。またこのピーク強度は硫酸濃度の上昇に伴い高くなることが明らかになった。このことは



の溶解機構が存在していることを示す。また 1100cm⁻¹ に対する 945cm⁻¹ の相対的ピーク強度は硫酸を含むことによりわずかに減少していた。このことは Q2/Q3 量比が硫酸を含むことにより減少していることを示している。また Na₂Si₂O₅ ガラスにおいて 572cm⁻¹ におけるピークは硫酸を含むことで 580cm⁻¹ にシフトしており、また 600cm⁻¹ 付近の肩の上昇によりこのピークの対称性は上がっていた。これは Q2 または三員環構造をもつシロキサンリングの量が増えたためであると解釈される。これらの結果はメルト側の構造も少し変化していることを示しており、(1) 式のみでは説明がつかない。ラマンでは Q4 量が見積もれない等により、これ以上詳しく議論できない。そこで NMR 分光法により Q 種分布を求めた。

NMR スペクトルは Varian Unity Inova 400MHz 固体 NMR 分光装置により測定した。29Si MAS NMR 測定時の化学シフト標準は TMS (テトラメチルシラン) を用いた。測定の結果 Na₂Si₂O₅ + Na₂SO₄ ガラスの Q 分布は Na₂Si₂O₅ ガラスと比較して Q3 が 3 から 4%増加し Q4 が 3 から 4%減少していた。Q2 の変化はほとんど認められなかった。これは Q2/Q3 量比が減少するというラマンスペクトルの結果と一致する。また硫酸濃度による Q 種分布の変化は認められなかった。これは加えた硫酸の一部が



の分解反応を起こし、生じた Na₂O がメルト構造を depolymerize させたと考えられる。

ガラス中の硫酸濃度定量はガラスを水に溶かした後、水溶液中の硫酸濃度をイオンクロマトグラフにより定量した。分析の結果、加えた硫酸量よりも 0.6 から 0.8 wt.% 欠損していることが明らかになった。これは式(2)によって発生した SO₃ ガスによるものと考えられる。しかし水に溶かしたときに硫酸にならなかった硫黄種の存在も残されているため追加実験が必要だろう。本発表ではおもに式(1)と(2)の関係についてより定量的議論を行う。

[1] 風早・篠原, 地質学論集, 46 (1996) 91

[2] C.C. Schnetzler et al., J. Geophys. Res., 102 (1997), 20087

[3] H. Keppler, Science, 284 (1999) 1652

- [4] T. Furukawa et al., J. of Chem. Phys., 75 (1981) 3226
- [5] P. F. McMillan, Am. Min., 69 (1984) 622
- [6] D. W. Matson et al., J. Non-Cryst. Solids, 58 (1983) 323
- [7] P. F. McMillan, Chem. Geol., 96 (1992) 351
- [8] D.A. Mckeown et al., J. of Non-Cryst. Solids, 288 (2001) 191