

# ナトリウムケイ酸塩メルトに対するいくつかの硫黄溶解機構；ラマンおよび $^{29}\text{Si}$ MAS NMR 分光法

## Multiple dissolution mechanisms of sulfur into sodium silicate melts; Raman and $^{29}\text{Si}$ MAS NMR spectroscopy

# 辻村 知之[1]; 薛 献宇[1]; 神崎 正美[1]  
# Tomoyuki Tsujimura[1]; Xianyu Xue[1]; Masami Kanzaki[1]

[1] 岡大・固地研セ  
[1] ISEI, Okayama Univ.

ケイ酸塩メルト中の硫黄の挙動は地球科学および材料科学分野において重要な役割を果たす。Fincham and Richardson (1954)の先駆的研究によると、ケイ酸塩メルト中において硫黄は硫化物型または硫酸型硫黄として溶解し、両者の量比は酸化還元状態に強く依存する。しかしケイ酸塩メルトに対する硫黄溶解機構を分光法により調べた例は限られている。本研究では異なった酸化還元状態における硫黄溶解機構を系統的に調べるために  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_4$  といった  $\text{S}$  の平均価数の異なった化合物を  $(1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$  系 ( $x$ ; 0.6~1.0) 組成のメルトに加え実験を行った。そしてこれらの急冷生成物 (ガラス) の局所構造を  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR およびラマン分光装置により調べたので報告する。

実験は、 $(1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$  系 ( $x$ ; 0.6~1.0) 組成に硫黄化合物 ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_4$ ) を加えたものを出発物質として合成した。これらの出発物質を Au カプセルに封入して IHPV により 1000-1030 度、1970bar で 8 時間加熱した。 $\text{Na}_2\text{S}$  または  $\text{S}$  を含むガラスは表面に黄色の液体が付着していた。

自然硫黄を加えた  $(1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$  系 ( $x$ ; 0.6~0.7) 組成のラマン測定の結果、およそ 200(?), 350, 460 $\text{cm}^{-1}$  付近に強いバンドが確認され、加えた硫黄種の  $\text{S}$  平均価数が酸化率的になるに伴ってこれらの強度は低くなり、一方 990 $\text{cm}^{-1}$  付近に新たなピークが確認された。前者 3 つのラマンバンドは polysulfide の S-S 振動に帰属され、後者は  $\text{SO}_4^{2-}$  の S-O 振動によるものである。また  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 測定からはケイ酸塩によるピークのみが確認され、Si-S 結合によるピークは確認できなかった。すなわち相対的酸化状態が Native S から  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_4$  までの硫黄化合物を加えたこの範囲の組成においては polysulfide および  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_4$  の共存で説明可能である。しかし自然硫黄を含む  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  組成などよりシリカに富んだ系のラマンスペクトルは上記スペクトルと特徴が異なり、溶解機構が異なる可能性が高く、現在継続実験中である。

また  $\text{Na}_2\text{S}$  といったより還元種の硫黄化合物を含む trisilicate ガラスの  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトルから -60ppm 付近に Si (O3S) に帰属される (Xue and Kanzaki, 2004 年合同大会発表) ピークが確認された。ラマンスペクトルからはおよそ 350 $\text{cm}^{-1}$  付近において polysulfide の S-S 振動によるピークが確認された。また自然硫黄から  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_4$  までの硫黄化合物を加えた試料からは確認されなかったラマンピークが 430 $\text{cm}^{-1}$  付近に認められ、これは Si-S 結合による可能性がある。朝日ほか(1998)は  $\text{Na}_2\text{S}$ - $\text{SiO}_2$  系ガラス構造を  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR および XPS により調べ、硫黄が Si-S 結合により溶解しさらに polysulfide ( $\text{Na}_2\text{S}_x$ ) の存在も示唆している。これは本研究の結果と調和的である。

結論としてケイ酸塩メルトに対する硫黄溶解機構は複数存在し、酸化条件およびケイ酸塩組成に依存することが明らかになった。