

高温・環境その場 X 線回折によるスメクタイト粘土の膨潤挙動の解析

SWELLING OF SMECTITE WITH VARIOUS CATIONS USING IN SITU XRD IN VARIOUS ENVIRONMENT

諸留 章二[1]; 河村 雄行[2]

shoji morodome[1]; Katsuyuki Kawamura[2]

[1] 東工大・理・地球惑星; [2] 東工大・理・地球惑星

[1] Earth and Planetary Sci., Titech; [2] Earth and Planetary Sci., Tokyo Inst. Technology

粘土鉱物の膨潤性を調べるために、環境その場 X 線回折実験を行った。粘土鉱物は層状のケイ酸塩鉱物であり、その層はイオンの同型置換によって負の電荷を帯び、そのため層間に交換性陽イオンを挟み静電気で積層している。粘土鉱物は空気中に置いておくと湿度に対応して層間に水分子が入り込み層間の距離を変化させる性質を持っている。この性質は膨潤性と呼ばれる。層間の水分子は交換性陽イオンに水和していると考えられているが、この詳細はよくわかっていない。

本研究の目的はさまざまな交換性陽イオンを持つスメクタイトについて、室温から高温での粘土鉱物の膨潤挙動を観測し、交換性陽イオンの違いによる膨潤挙動の比較をすることである。そのため温度、湿度を独立に正確に制御できる試料室を作成して用いた。また蒸気発生装置の水温を 0.01 の精度で設定できるので、今までより精密な湿度での観測が可能になり、より精密な膨潤挙動の理解を目指した。測定は始めに試料の温度を設定 (50、70、90、110、120、150) し、蒸気発生温度を低温から試料の温度マイナス 1 度まで 1~5 度刻みで上げていき、それぞれの蒸気発生温度でその場 X 線回折実験を行った。試料はクニピア F (クニミネ工業) の交換性陽イオンを置換した Li 置換クニピア F、Na 置換クニピア F、K 置換クニピア F、Cs 置換クニピア F、Mg 置換クニピア F、Ca 置換クニピア F、Sr 置換クニピア F、Ba 置換クニピア F を用いた。

結果、それぞれの試料は高温低湿度において、Cs、K、Ba 置換クニピア F は 0 層状態でも Cs で約 11.2、K で約 10.2、Ba で約 10.2 のように層間がすでに広がっていた。Mg 置換クニピア F は試料温度 150 でも 0 層状態に到達できなかった。他の試料では 0 層状態で層間距離は約 9.9 であった。また Mg、Ca、Li 置換クニピア F では膨潤挙動は連続的に変化した。Ba、Na クニピア F では 1 層状態から 2 層状態へジャンプする挙動が見られた。K クニピア F は 1 層状態までしか膨潤しなかった。Cs クニピア F はほとんど膨潤しなかった。

これらの交換性陽イオンに対する膨潤挙動の違いは、交換性陽イオンの価数、イオン半径、水和力が影響していると考えられる。今回の実験から交換性陽イオンの半径が大きいと粘土層間距離は水が入っていても広がっていることがわかった。また交換性陽イオンの水和力の違いから膨潤挙動をみたとき、水和力が強い Mg、Ca、Sr、Li クニピア F ではピークは連続的に変化する半値巾も狭い。比較的弱い Ba、Na クニピア F ではピークはジャンプし、中間状態と思われるピークはあるが、その半値巾は広い。さらに弱い K、Cs クニピア F では膨潤しても 1 層状態まで、という系統性が明らかになった。

さらに 3 価の La³⁺での測定や、高温で相対湿度 100%まで測定可能な装置の作成などを行う予定である。