

高温・環境その場赤外吸収スペクトルによるスメクタイト中の水の解析

IN SITU INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY OF THE WATER IN SMECTITE WITH VARIOUS ENVIRONMENT

竹丸 康隆[1]

Yasutaka Takemaru[1]

[1] 東工大・理・地球惑星

[1] Earth and Planetary Sci.,
Tokyo Institute of Technology

<http://www.geo.titech.ac.jp/index-j.html>

粘土鉱物中の水の挙動を調べるために、環境制御その場赤外吸収スペクトルの測定を行った。粘土鉱物は層状ケイ酸塩鉱物であり、その層はイオンの同形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が入り、静電気力で積層している。スメクタイトは通常層間に水分子層（層間水）を含んで層間距離が広がっている。これを膨潤性と呼び、水分子層の構造に応じて底面間隔が変化する。その層間水の構造は湿度、交換性陽イオンに大きく影響される。一般に、スメクタイト中の水は、吸着水、層間水、構造 OH に大きく分けられるが、それらの詳しい構造は現在なお明らかでない点が多い。

本研究の目的は、さまざまな交換性陽イオンをもつスメクタイトについて、室温から高温での、スメクタイト中の水の挙動を観測し、交換性陽イオンの種類がそれらの水にどのように影響を及ぼすかを比較することである。そのために、温度および湿度を独立に正確に制御できる試料室を製作した。その試料室を FT-IR に取り付けることで、環境制御その場赤外吸収スペクトルの測定が可能になった。この装置は、水蒸気発生装置の温度を 0.01 の精度で設定でき、従来の装置より精密な湿度での観測が可能となった。試料はクニピア F（クニミネ工業）の交換性陽イオン（Li⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺）を置換した、Li-、Na-、Ca-、Mg-クニピア F を用いた。測定は中赤外領域と近赤外領域について行った。

中赤外領域の測定結果から、層間水の変角振動による吸収帯（1600～1750cm⁻¹ 付近）と伸縮振動による吸収帯（3000～3600cm⁻¹ 付近）には、それぞれ 2 種類以上の振動状態があることが示唆された。これらはおそらく、交換性陽イオンに直接配位する水および直接配位しない水による吸収ピークと考えられる。さらに、水蒸気圧の上昇にともない、Na-クニピア F では、層間水による吸収ピークの積分強度が、ある水蒸気圧でジャンプする挙動を示した。一方、Li-、Ca-、Mg-クニピア F では連続的な挙動を示すことが観測された。近赤外領域の測定結果から、構造 OH の結合音による吸収ピークの積分強度は変化しなかった。

本研究では、底面間隔変化と層間水の対応についても議論した。この結果から、底面間隔変化と層間水の量には相関関係があることが示された。また、Li-、Na-、Ca-、Mg-クニピア F の、層間に 2 枚の水分子層を含む 2 層膨潤状態での赤外吸収スペクトルを比較すると、同じ 2 層膨潤状態でも、交換性陽イオンの違いにより、層間水によるピーク位置とピーク積分強度は大きく異なり、交換性陽イオンの価数によっても系統性があることが明らかとなった。これは、交換性陽イオンの水和力が関係していると考えられる。

今後は、装置の改良を行い、さらに高温での測定を行う予定である。また、ラマン分光法を用いて同様の実験を行うことも考えている。