

Ⅲ－20 高純度粘土鉱物の残留せん断状態における吸着水・層間水の状態分析

岩手大学大学院 学生会員 ○大久保 幸倫
 岩手大学 正会員 大河原 正文
 北海道大学大学院 フェロー 三田地 利之

1. はじめに

粘土鉱物は多くの場合、結晶内の同型置換や端面の格子欠損により負電荷が卓越している。そのため水と接した場合、極性をもつ水分子は吸着され、塑性、膨潤性などの原因となる。また、粘土鉱物によっても層構造、電荷、陽イオンの有無等の違いがあり、巨視的物性も異なる。そこで、粘土鉱物と水との相互作用は残留強度の発現機構を解明する上で重要である。

粘土鉱物中の水は吸着水、層間水、構造水に大別される。吸着水は粒子表面に吸着している水、層間水は単位層間に存在する水、構造水は結晶内部に組み込まれている水酸基 OH である。さらに層間水を細かく分類すると、直接陽イオンに配位している水、陽イオンに配位していない水に分類することができる。

赤外分光法は、分子固有の振動数に対応した赤外線を吸収する分光学的特性を利用して物質の定性・定量を行う方法である。NMR（核磁気共鳴）法により測定される化学シフトは、分子・原子の置かれている化学的環境を示している。これらの測定を行い、粘土鉱物中の吸着水・層間水の状態について検討を行った。

2. 測定方法

①FTIR 測定

赤外スペクトル測定は、フーリエ変換型顕微分光装置（日本分光 VIR-9500, IRT-30）（写真1）を使用し、試料表面にプリズムを密着させて測定する ATR 法（全反射測定）により行った。測定試料は、パイロフィライトと石英が主成分の NSF 粘土とスメクタイト（クニミネ工業、クニピア F）で、大変位一面せん断試験装置²⁾により形成された残留状態でのせん断面の測定した。その試料のせん断面を ATR プリズムに密着させて赤外スペクトルを測定した。このとき、試料の下部の小型圧力計により試料表面と ATR プリズムとの接触圧を測定した（図1）。

また、自然乾燥状態のスメクタイトをアルミ板上に定方位させ、顕微反射測定によって平行および垂直偏光スペクトルを測定した。

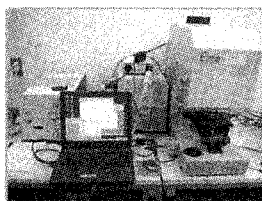


写真1 フーリエ変換型顕微分光装置

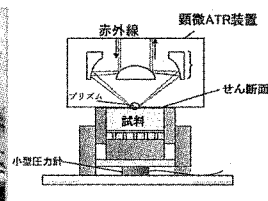


図1 ATRによる試料接触圧測定の概要

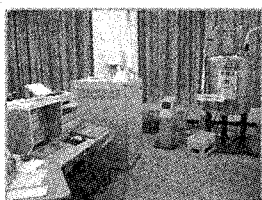


写真2 核磁気共鳴装置

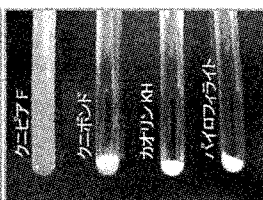


写真3 NMR測定に用いた試料

②NMR 測定

本測定では、液体観測用超伝導核磁気共鳴装置（JEOL FT-NMRAL-400）（写真2）を用いてプロトンの測定を行った。試料は、クニピア F、クニボンド、カオリン KH、勝光山パイロフィライトを用いた。試料管φ5mm に試料と溶媒を入れ測定した。溶媒は重水(D₂O)を用い、重水中の試料は、クニピア F は分散し、他の試料は分散せずに試料管の底に沈殿した状態で測定した（写真3）。

3. 測定結果

①赤外スペクトル測定結果

図2に NSF 粘土に対して ATR プリズムの接触圧を 10kPa～40kPa に変化させた時の赤外スペクトルを示す。3400cm⁻¹付近の幅広いピークは NSF 粘土のせん断面付近の吸着水・層間水の OH 伸縮振動である。NSF 粘土は、接触圧を増加させるに伴い吸着水・層間水の OH 伸縮振動の吸光度が減少していることが認められる。図3はスメクタイトに対して ATR プリズムの接触圧を変化させた結果であるが、吸着水・層間水の OH 伸縮振動の変化は認められなかった。

図4にスメクタイトの顕微反射測定による偏光スペクトル

ルを示す。3600cm⁻¹付近のピークは、水酸基 OH の伸縮振動に帰属される。吸着水・層間水の OH 伸縮振動の吸収が 3400cm⁻¹ 付近に幅広いピークとして確認できる。また、3200cm⁻¹ 付近には吸収の肩が認められる。平行偏光と垂直偏光を比べると 3400~3600cm⁻¹ 付近において吸光度が変化していることがわかる。

②化学シフト測定結果

図5、図6に¹H-NMRにより測定した結果を示す。クニピア F は、重水中のプロトンのピークが1本幅広く観測された。クニボンド、カオリン KH、パイロフィライトは、重水中のプロトンのピークおよびそのピークから低磁場シフトしているピークが確認された。それらのピークが重なっていたためピーク分離を行い、低磁場シフトしているピークのシフト量 (ppm) および半値幅を表1に示す。

4. 考察

NSF 粘土とスメクタイトに対して ATR プリズムの接触圧を変化させた時の赤外スペクトルから、NSF 粘土の吸着水・層間水の OH 伸縮振動の吸光度が減少し、スメクタイトでは変化は認められなかった。よって、NSF 粘土においては脱水し、スメクタイトでは水は強く吸着されていることが考えられる。

偏光スペクトルの吸光度の変化から、3400cm⁻¹ 付近のピークの水分子の配向が示唆される。この 3400cm⁻¹ 付近の水分子が水素結合の影響による高波数シフトと考えると、配向している水分子は水素結合が弱い、または水素結合を切って配向していると考えられる。しかし、水酸基の吸収と重なっていること、試料の調整法や赤外スペクトルの測定法から、本測定において水分子が配向しているかどうかの解釈は検討が必要である。

NMR 測定において、試料の状態からクニピア F とクニボンド、カオリン KH、パイロフィライトを区別して考察する。NMR の観測速度は、水素結合の交換速度よりも遅く、水のピークは平均化された一本のシグナルとして表れる⁹⁾。しかし、クニボンド、カオリン KH、パイロフィライトにおいて重水中に沈殿したために上澄みしたバルク水と粘土鉱物中の水が差別化され、バルク水のピークとそれより低磁場シフトした粘土鉱物中の水の2つのピークで観測されたと考えられる。線幅には試料の状態、温度または緩和時間が影響を与え、粘性が高いほど線幅は広がる。ピーク分離後の低磁場シフトしているピークの半値幅が大きい(粘性が高い)順に、クニボンド>カオリン KH>パイロフィライトとなっている。

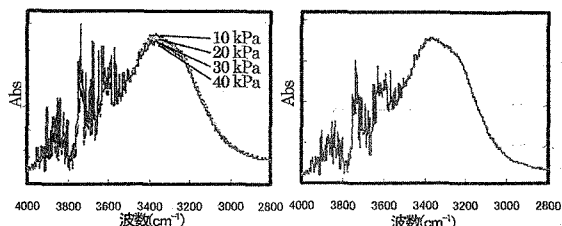


図2 接触圧ごとの NSF 粘土の 図3 接触圧ごとのスメクタイトの

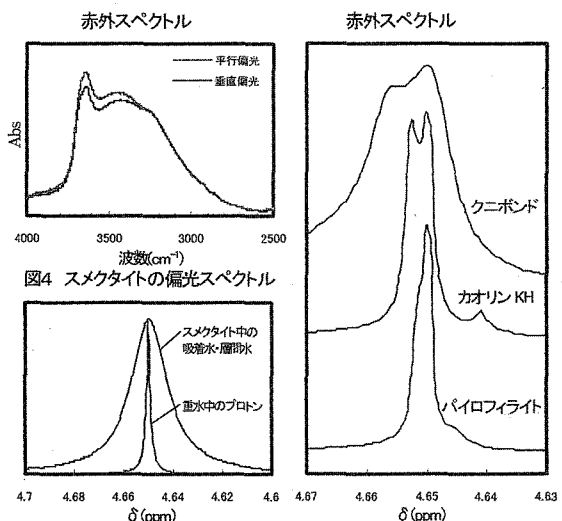


図4 スメクタイトの偏光スペクトル 図5 ¹H-NMRによるスメクタイト中の吸着水・層間水ピーク

表1 重水ピークからのシフト量および半値幅

試料	上澄みした重水ピークからのシフト量(ppm)	半値幅	電荷
クニボンド	0.0073	0.0168	大 小
カオリンKH	0.0024	0.0025	
パイロフィライト	0.0018	0.0015	

5. まとめ

①赤外スペクトル測定より、NSF 粘土と ATR プリズムの接触圧の増加に伴い、吸着水の OH 伸縮振動の吸光度が減少していることから、脱水していると考えられる。②¹H-NMR 測定より、ピークの半値幅から、粘土鉱物中の吸着水・層間水の粘性が高い順にクニボンド>カオリナイト>パイロフィライトとなった。

参考文献

- 1) 安藤,宗宮:これならわかる NMR【そのコンセプトと使い方】 ,化学同人,pp.2-11,1997
- 2) 甲谷ら:平成 13 年度土木学会東北支部技術研究発表会,pp.282-283,2002
- 3) 上平:水の分子工学,講談社,pp.6-8,1998