

TEM による粘土鉱物の膨潤挙動観察

岩手大学工学部 学生会員 ○中山 雅

岩手大学工学部 学生会員 八木橋 綾

岩手大学理工学系技術部 非会員 佐々木邦明

岩手大学工学部 正会員 大河原正文

1. はじめに

粘土鉱物は Si-O 四面体が 2 次元的に網状に連続した四面体シートと、Al-O 八面体の連続からなる八面体シートが積層する三次元的な構造を基本とする。スメクタイトは、2 枚の四面体シートが頂点を向い合せて 1 枚の八面体シートを挟んだ構造で 2:1 層と称する。常温常湿下では、2:1 層の層間には少量の交換性陽イオンと 2 枚の水分子層が含まれる¹⁾。

スメクタイトは、地すべりのすべり面粘土に含まれるほか、放射性廃棄物処分場に用いられるベントナイトの主要鉱物であるなど、地盤工学上重要な粘土鉱物である。スメクタイトの特徴である膨潤性や低透水性については、膨潤圧や透水係数の測定など多くの研究がなされてきた。しかし、膨潤挙動そのものを視覚的に捉えた研究は少ない。そこで本研究では、スメクタイトの膨潤挙動を視覚的に捉えることを目的とした。

さて、TEM（透過電子顕微鏡）は粘土鉱物の結晶構造の研究に広く用いられているが、TEM の特性上、観察試料は真空中に曝されるため水分を含む試料の観察は不可能である。そこで、2 枚の支持膜を貼り付けたメッシュで湿潤状態の粘土試料を密封した TEM 試料（以下、密封試料）を作製し撮影を試みたので報告する。

2. 試料

試料は、スメクタイトのグループに属する膨潤性を示す Na 型モンモリロナイト（商品名：クニピア F）と Ca 型モンモリロナイト（商品名：クニボンド）、比較試料として膨潤性を示さないカオリンとセリサイトの合計 4 種である。また、スメクタイトの純度を上げるため、鈴木らの方法²⁾を参考に精製した。これらを含水比 $w=10000\%$ に調整した懸濁液を試料に供した。

3. 実験方法

実験は JEOL 製 JEM-2100 透過電子顕微鏡（写真 1）を用い、加速電圧 200kV で格子像と電子線回折像を撮影した。TEM 観察用試料は表 1 の手順で作製した。また、密封処理により粘土鉱物の膨潤が維持され像が変化したことを確認するため、密封試料とは別に、通常の TEM 試料作製方法である懸濁法を用いて、粘土試料が真空中に曝される状態の TEM 観察用試料（以下、非密封試料）でも同様の観察を行った。

撮影した格子像は干渉縞に対し垂直方向に Line Profile で処理し、電子線の透過強度ピークのピッチを測定し干渉縞の間隔 D とした。電子線回折像でも同様の処理を行い、回折図形の中心から回折スポットまでの距離を測定し、測定値の逆数をそのスポットの面間隔とした。また、電子線回折像において、粘土鉱物の層間距離程度の面間隔により現れるピークは回折図形の中心に集約されるため判別が非常に困難であった。したがって撮影した電子線回折像は TEM 試料内の結晶性、配向性の比較に用いた。

4. 実験結果および考察

膨潤性を示す Na 型モンモリロナイトと Ca 型モンモリロナイトは密封処理することで格子像と電子線回折像に変化がみられた。一方、膨潤性を示さないカオリナイトとセリサイトは像の変化はみられなかった。密封処理により像の変化が顕著であった

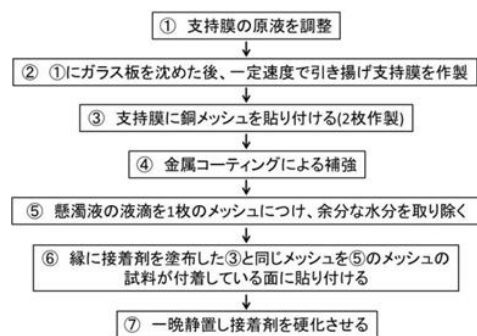


表 1 包埋試料作製手順

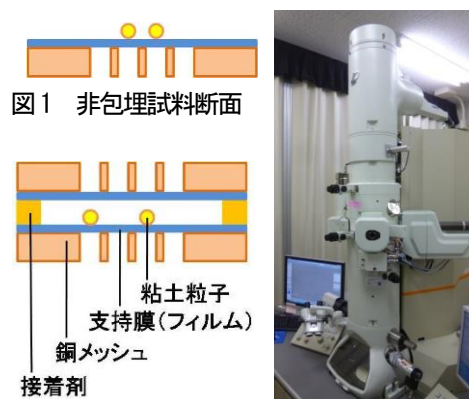


図 2 包埋試料断面 写真 1 JEM-2100

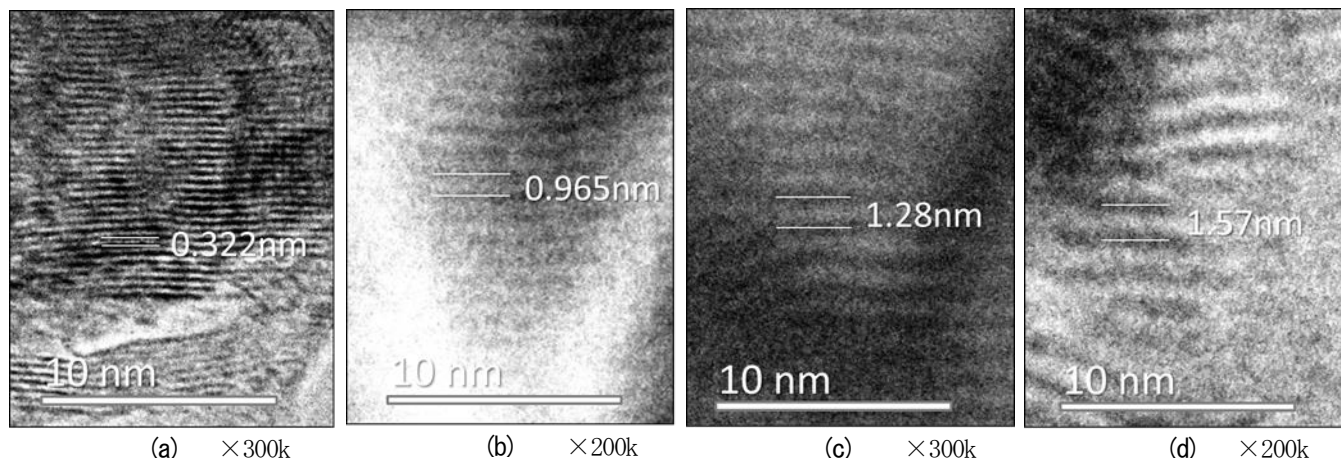


図3 Na型モンモリロナイト 格子像

Na型モンモリロナイトの格子像と電子線回折像を、密封試料と非密封試料とで比較した。

非密封試料の格子像を図3(a)に、密封試料の格子像をそれぞれ図3(b),(c),(d)に示す。非密封試料では0.322 nmの間隔であった干渉縞が密封処理をすることで0.965 nm、1.28 nm、1.57 nmに拡大した。Na型モンモリロナイトの単位胞の格子定数が $a=0.52$ nm、 $b=0.90$ nm、 $c=0.97$ nm（交換性陽イオンを考慮しない場合 $c=0.66$ nm）であることと、層状珪酸塩では層面方向に多くの原子が $b/3$ （約0.3 nm）の周期をもって配列していること、さらに、薄板状の層状珪酸塩試料の場合には層面がメッシュ面に平行になり、電子線は層面にほぼ垂直に透過することとを踏まえると、(a)の非密封試料の干渉縞は030反射面であると考えられる。図3(b),(c),(d)の干渉縞の間隔は格子定数 $c=0.97$ nmとほぼ等しいか、それよりも大きい値であるため、単位胞 c 面の底面間隔による干渉縞であると考えられる。

次に非密封試料の電子線回折像を図4(a)に、密封試料の電子線回折像を図4(b)に示す。(a)は020、040、060反射でつくられる実線のデバイリングである。また、その上にかすかに六方ネットパターンが見られることから粘土薄板の層面はメッシュ面と平行であるが、各粘土薄板は面内方向には配向性が無いことがわかる。密封処理することでデバイリングは実線から破線へと変化しており配向性が向上している。

格子像と回折像の変化から、粘土試料の膨潤挙動について考察する。通常の懸濁法で作製し真空中に曝されると各粘土鉱物薄板は独立してランダムにメッシュに乗っているため明確な底面間隔は存在せず粘土薄板に垂直に存在する格子面のみが干渉縞となり格子像に現れる。密封試料で撮影することで粘土薄板間に部分的に水分子が保持され各粘土薄板が配向しながら積層し0.965 nm、1.28 nm、1.57 nmの底面間隔を形成したと考えられる。

また、粘土試料の含水比を10000%に調整したことを考慮すると、実験で得られた干渉縞の間隔は本来の含水比の状態で見られる間隔より小さい。よって密封試料内はTEMの真空引きから完全に遮断されているわけではなく、TEMの真空圧よりわずかに常圧（大気圧）に近い圧力が維持されており、層間に強く吸着した層間水のみがこの真空圧では蒸発せずに残り、格子像と電子線回折像に変化させたと考えられる。

5. まとめ

湿潤状態の粘土鉱物を支持膜で密封しTEM観察を行った。その結果、真空中に曝された絶乾状態に比べ、結晶性が高く層間に水分子を取り込んだ状態でのNa型モンモリロナイトとCa型モンモリロナイトの格子像、電子線回折像が得られた。密封試料の格子像より層間距離 $d=0.965$ nmは水分子0層、 $d=1.28$ nmは1層、 $d=1.57$ nmは2層に相当する。

<参考文献>

- 白水晴雄著：粘土鉱物学 一粘土科学の基礎一、朝倉書店、185p., 1988
- 鈴木啓三・高木真介・佐藤努・米田哲朗：高精度モンモリロナイトの調整とキャラクターゼーション、粘土科学, Vol.46, No.3, pp.147-155, 2007

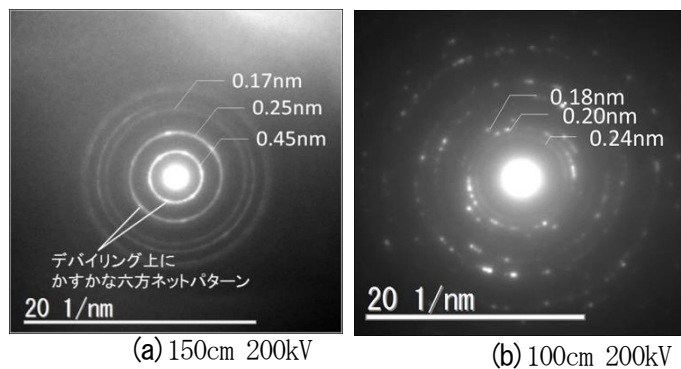


図4 Na型モンモリロナイト 電子線回折像