

透過型電子顕微鏡による粘土鉱物の底面間隔の測定

岩手大学大学院 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 正会員 大河原 正文

1. はじめに

膨潤性粘土鉱物であるスメクタイトは、層間に水分子を吸着させ底面間隔が変化する。スメクタイトの一種である Na 型モンモリロナイトは、水分子を触媒として用いると粘土層間が無限に広がることが知られている¹⁾。スメクタイトは地すべりのすべり面粘土から多く検出されるほか、放射性廃棄物処分場に使われるベントナイトの主要鉱物であるなど、防災工学上において重要な粘土鉱物である。

ところで、透過電子顕微鏡（TEM）は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。本研究では湿度調整した膨潤性粘土鉱物を樹脂に包埋し、膨潤により底面間隔が増加する様子を直接観察したので報告する。

2. 試料

試料は、Na 型モンモリロナイト（クニミネ工業：クニピア F）と Ca 型モンモリロナイト（クニミネ工業：クニボンド）、Na 型モンモリロナイトをイオン交換して得た K 型モンモリロナイトと Mg 型モンモリロナイトの 4 試料である。比較試料として膨潤性を示さないカオリン（関白カオリン）とセリサイト（鍋山セリサイト）を観察した。なお、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。TEM 観察のために、試料をグローブボックス内で湿度調整し、アラルダイト系樹脂（表 1）で包埋処理した後、ウルトラミクロトーム（Lica 製 Ultra Cut S）で薄切した。薄切方法の概要を図 1 に示す。得られたフィルムを銅メッシュに乗せ検鏡し、粘土鉱物の単位胞高さ（電子線が垂直な関係にある粒子から各像を得た）。

表 1 包埋樹脂の処方

薬品	割合	質量
Poly / Bed 812	5	10g
アラルダイト (CY-212)	5	10g
DDSA	12	24g
DMP-30 (上記3つを十分に攪拌してから、2%の割合で添加する)	(2%)	0.88g

3. 実験方法

実験は JEOL 製 JEM-2100 透過電子顕微鏡を用いた。薄切して得られたフィルムから適切な方位（電子線と単位胞 c 軸が垂直な関係）にある粒子を探し、格子像と電子線回折像 (DF) を加速電圧 200kV で撮影した。格子像は透過波と回折波を結ぶ試料の拡大像である。格子像中の縞は結晶の格子面に対応する縞模様であり縞の周期は格子面の周期を正確に表す。すなわち、粘土鉱物の底面間隔が広がれば格子縞の間隔も広がる。格子像内の格子縞から粘土鉱物の底面間隔を測定し、電子線回折像からは電子線に対する結晶の方位、結晶性、及び底面間隔を測定した。また、層間の水分子の増減を、実験で使用した TEM に付帯する EDS（エネルギー分散型 X 線分析）で測定した。ただし EDS では検出器の限界からホウ素以下の原子番号の元素を測定できないため、酸素に着目し、各湿度における酸素の質量%をケイ素の質量%で除した値をプロットし、その変化から、粘土鉱物中の水分子の増加傾向を検証した。

4. 実験結果および考察

キーワード 透過型電子顕微鏡 膨潤 格子縞
連絡先 岩手大学 岩手県盛岡市上田四丁目 3 番 5 号 TEL 019-621-6444

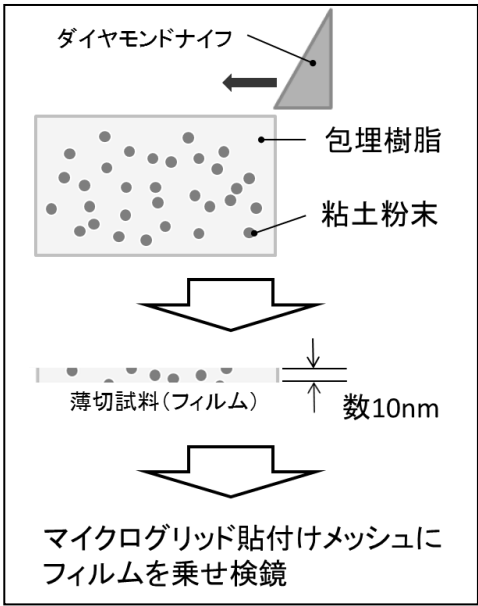


図 1 薄切の手順

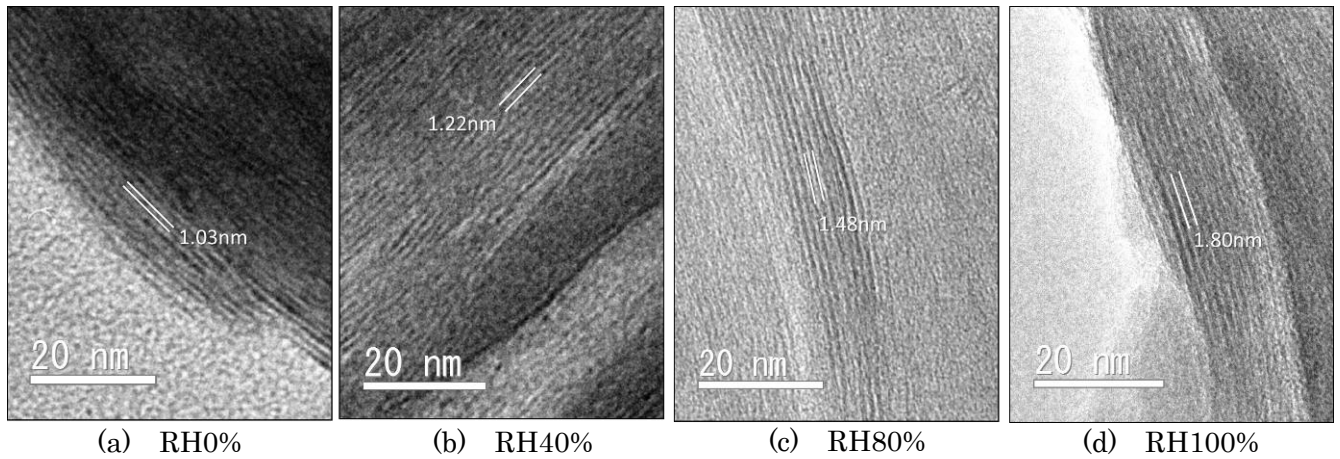


図2 Na型モンモリロナイトの格子像

Na型モンモリロナイトの相対湿度ごとの格子像を図2(a)、(b)、(c)、(d)に示す。湿度上昇に伴い格子縞の間隔が、それぞれ約 1.03nm、1.22nm、1.48nm、1.8nm に拡大した。K型、Mg型、Ca型のモンモリロナイトにおいても同様に湿度の上昇に伴い格子縞の間隔が段階的に大きくなることを確認している。これに対し、膨潤性を示さないカオリナイト、セリサイトでは湿度上昇に関わらず格子縞の間隔は、それぞれ約 0.71nm、0.97nm で一定であった。ちなみに、図3に示す電子線回折像では、各格子像で得られた格子縞の間隔に対応する1次回折点が確認された。これは、得られた格子縞の間隔が粘土鉱物の底面間隔であることを示している。以上より、膨潤性を示す粘土鉱物において、樹脂包埋し、ウルトラマイクロトーム法を用いることで膨潤状態を維持して検鏡できることが確認された。

EDS から得られた、相対湿度と酸素量の関係を図6に示す。膨潤性の有無に関わらず酸素量が増加するが、Na型、K型、Mg型、Ca型モンモリロナイトに関しては段階的な増加を示した。対してカオリナイト、セリサイトでは、モンモリロナイトより酸素量が多く検出され、ほぼ一定割合で増加することが確認された。

5. まとめ

湿度調整したモンモリロナイトをマイクロトーム法を用いて検鏡した。その結果、相対湿度の上昇に応じてNa型モンモリロナイトの格子像では約 1.22nm、1.48nm、1.80nm の格子縞が得られ、それぞれ層間に水分子を1層、2層、3層吸着した状態の底面間隔に相当する。試料を包含することで粘土鉱物を湿潤状態で観察し、膨潤過程を捉えることができた。

<参考文献>

- 1) 白水晴雄 (1988)：粘土鉱物学 ―粘土科学の基礎― 朝倉書店 pp.154-155.
- 2) 鈴木啓三・高木慎介・佐藤努・米田哲朗 (2007)：高精度モンモリロナイトの調整とキャラクタリゼーション，粘土科学, Vol.46, No.3, pp.147-155.

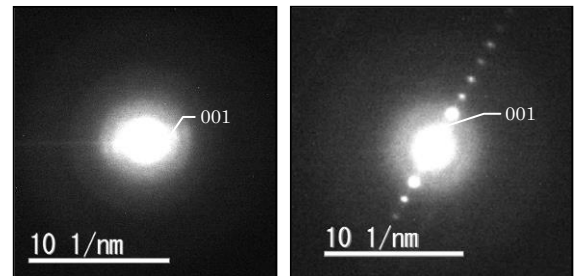


図3 Na型モンモリロナイトのDF(RH80%)

図4 カオリナイトのDF(RH80%)

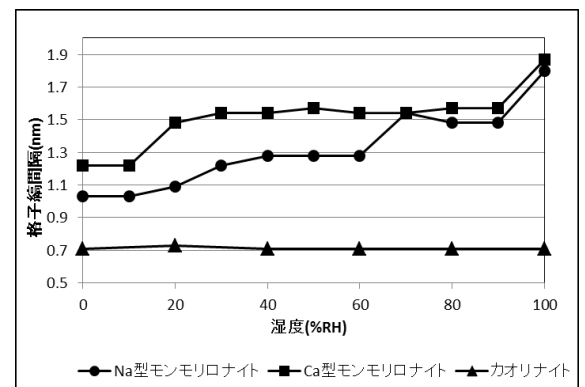


図5 湿度上昇と格子縞間隔の関係

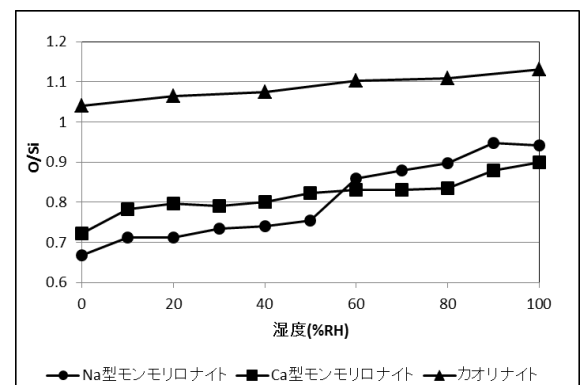


図6 湿度上昇と酸素量(mass%)の関係