

Ca 型, Na 型スメクタイトの EXAFS 解析

○石黒頌明¹、本田充紀²、大河原正文³(¹ 岩手大学大学院、² 日本原子力研究開発機構、³ 岩手大学)

[緒言]

土構造物の造成では土を締め固め、強度や遮水性といった性質を改善する。締め固め具合は含水比 (=水の質量/土粒子の質量) によって異なる。さらに、土には最も締め固まる含水比が存在し、最適含水比と呼ばれている。その最適含水比からわずかに含水比を増加させると、土は最も水を通さなくなる。ベントナイト混合土においても同様の知見が得られている。ベントナイト混合土は、粘土鉱物であるスメクタイトと土を混ぜ合わせたもので、透水性の低さから、廃棄物処分場で遮水シートとして利用されている。

しかし、その低透水性が発現するメカニズムについては明らかにされていない。処分場の設計にあたって、長期的に低透水性が維持されるかを評価することは重要となる。評価するにあたって、土粒子と水分子との現象は正確に把握しなければならない。極めて低い透水性は粘土鉱物によるものである。粘土鉱物は単位層が何枚も重なった層状をしており、層間には陽イオンが存在する。

本研究では、粘土鉱物の層間に存在する水和物の移行情報を得るために EXAFS 解析を用いた。特定元素周辺の原子間距離や配位数についての情報を得たので報告する。

[実験方法]

Ca 型スメクタイトとしてクニボンド(クニミネ工業)、Na 型スメクタイトとしてクニピア-F(クニミネ工業)を用意し、鈴木ら^[1]の方法を参考に高純度に精製した。実験は高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設にて実施した。Ca 型スメクタイトは BL-27A (常圧) を使用した。試料は乾燥状態、含水比 50%, 80%, 200%, 300%, 500% に調整した。比較試料として CaCl₂-10mass% 溶液を用意した。測定範囲は K 吸収端を含む 3950~4150eV とした。Na 型スメクタイトは BL-11A (真空) を使用して測定を行った。乾燥状態の試料を、K 吸収端を含む 1000~1280eV の範囲で測定した。

[結果及び考察]

図 1 に Ca 型の動径構造関数を示す。含水比 80~200% の間で、動径構造関数に大きな変化がみられた。これは、粘土層間に位置する Ca²⁺ 周辺の構造変化を反映していると考えられる。

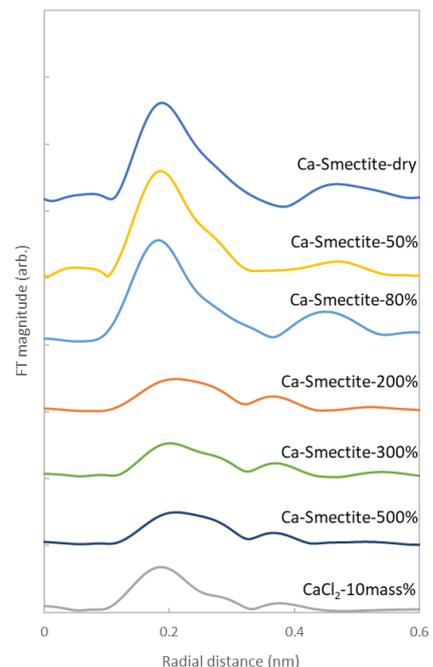


図 1 Ca 型スメクタイトの動径構造関数

○いしぐろこうめい、ほんだみつのり、おおかわらまさふみ

0.2nm 付近のピークは共通して出現していることから、水分子の O^{2-} と考えられる。Ca 型は吸水性に優れているため、乾燥状態の試料は実際、極少量の水を含んだ状態である。乾燥状態と含水比 50%, 80% の Ca 型スメクタイトに見られる 0.4~0.5nm のピークは、 $CaCl_2$ -10mass% 溶液にはないことから、スメクタイト底面の O^{2-} と考えられる。この領域について、高含水比試料にピークが現れていないのは、加水による試料濃度減少が要因と考えられる。

続いて、抽出した EXAFS スペクトルに対して、XAFS 理論計算ソフト「FEFF」によって求められた EXAFS 振動をフィッティングした。第一配位圏について、見積もった配位数と原子間距離を表 1 に示す。モデルとした CaF_2 は立方晶系、 $Ca(OH)_2$ は三方晶系である。立方晶系から三方晶系への構造の変化は、結合の対称軸が傾くということを示していると思われる。 Ca^{2+} のイオン半径は約 0.10nm、 O^{2-} のイオン半径は約 0.14nm であることから、立方晶系のときは Ca^{2+} と O_{H_2O} は隣り合い、三方晶系になると配位数が増え、結合距離が 0.05nm 程度離れることが分かった。

図 2 に Na 型の動径構造関数を示す。Ca 型同様に、第一配位圏のピークは水分子の O^{2-} と考えられる。

続いて、フィッティングの結果を表 2 に示す。 O^{2-} のイオン半径は約 0.14nm である。真空下でも水が存在しているとする、かなり強く結合していると考えられる。

[まとめ]

ベントナイト混合土の主成分であるスメクタイトに対し EXAFS 解析を行った。Ca 型スメクタイトについては含水比を変化させ、配位数や原子間距離についての情報を得ることができた。Na 型スメクタイトは測定環境が真空ということで、同様な測定を行うためには含水状態を保持するための工夫が必要である。

[参考]

- [1] 鈴木啓三ら, 高精製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, 第 46 巻, 第 3 号, p.147-155, 2007
- [2] 産総研, 結晶構造ギャラリー, 研究情報公開データベース一覧
- [3] The Materials Project, <https://materialsproject.org>

表 1 Ca 型スメクタイトの配位数と原子間距離

	Path	Coordination number	Radial distance (nm)
Ca-Smectite-dry	$Ca^{2+} - O_{H_2O}$	4.00	0.242
Ca-Smectite-50%	$Ca^{2+} - O_{H_2O}$	3.99	0.242
Ca-Smectite-80%	$Ca^{2+} - O_{H_2O}$	4.00	0.247
Ca-Smectite-200%	$Ca^{2+} - O_{H_2O}$	6.00	0.295
Ca-Smectite-300%	$Ca^{2+} - O_{H_2O}$	6.00	0.293
Ca-Smectite-500%	$Ca^{2+} - O_{H_2O}$	6.00	0.296
$CaCl_2$ -10mass%	$Ca^{2+} - O_{H_2O}$	6.00	0.278

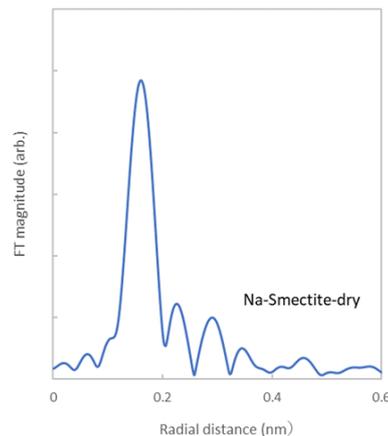


図 2 Na 型スメクタイトの動径構造関数

表 2 Na 型スメクタイトの配位数と原子間距離

	Path	Coordination number	Radial distance (nm)
Na-Smectite-dry	$Na^+ - O_{H_2O}$	4.00	0.173