

XAFS による層状ケイ酸塩鉱物中の水和物の電子構造解析

Electronic structure analysis of hydrates in layered silicate minerals by XAFS

大河原正文¹, 太田征志², 小瀬村隆², 平尾法恵², 齊藤 剛¹, 石黒頌明¹, 齊藤康明¹, 本田充紀³

¹岩手大学理工学部システム創成工学科社会基盤・環境コース

〒020-8551 岩手県盛岡市上田 4-3-5

²日本原燃(株), 〒039-3212 青森県上北郡六ヶ所村尾鮫野附 504-22

³日本原子力研究開発機構, 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方 2-4

Masafumi OKAWARA^{1*}, Masashi OOTA², Takashi KOSEMURA², Norie HIRAO², Tsuyoshi SAITO¹, Koumei ISHIGURO¹, Yasuaki SAITO¹ and Mitsunori HONDA³

¹Iwate University, 3-5 Ueda, Morioka, Iwate, 020-8551, Japan

²Japan Nuclear Fuel Limited, 504-22Nozuki Obuchi Rokkasho-mura, Aomori, 039-3212, Japan

³Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirakata Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

1 はじめに

土構造物の造成では土を締め固めて、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）によって異なってくる。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とは、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、土粒子と水和物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、ベントナイト混合土に使用されるスメクタイトの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 XAFS を用いた。特に EXAFS 解析によって、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ることを目的とした。

2 実験

XAFS とは X 線吸収微細構造のことで、X-ray Absorption Fine Structure の頭文字をとっている。原子に X 線を照射すると、電子が外側の電子軌道に移動するためのエネルギーを吸収する。その際、吸収端と呼ばれる、吸光度が急激に増加する部分が出現する。吸収端から 1000eV 程度の領域を EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼び、そこに吸収原子と散乱原子との結合距離や周辺原子の数などの情報が存在する。

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。層間に Ca²⁺が多いスメクタイトを Ca 型スメクタイト、層間に Na⁺が多いスメクタイトを Na 型スメクタイトと呼んでいる。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、蛍光 X 線を利用する蛍光法で行った。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 3950~4150 eV 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。全電子収量法で、乾燥状態の試料を、K 吸収端を含む 1000~1280 eV の範囲で測定した。

乾燥試料はハンドプレス機を使用し、ペレット状にした。厚さ 1.8mm、直径 15.0mm の円形である。水（超純水）を含む試料は、厚さ 1.0mm、直径 12.0mm の型枠に詰めて、もしくは流し込んで測定試料とした。試料はポリプロピレンで覆っている。Na 型の測定については、アルミ基板に導電性のカーボンテープを張り、そこにペレットを張り付けた。

3 結果および考察

Fig.1 に Ca 型の動径構造関数を示す。これは、生データから抽出した EXAFS スペクトルをフーリエ変換したものである。0nm には Ca²⁺が位置する。含水比 80~200% を境に、動径構造関数に大きな変化がみられる。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。含水比 200%, 300%, 500% の Ca 型スメクタイトは、比較試料の CaCl₂-10mass% 溶液と似た動径構造関数となることを確認した。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 O²⁻と考えられる。Ca 型スメクタイト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、CaCl₂-10mass%溶液にはないことから、スメクタイト底面の O²⁻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と、層間に大量の水分子が入ってきたことで、底面酸素からの散乱が無視できるほど小さくなったことが要因だと思われる。

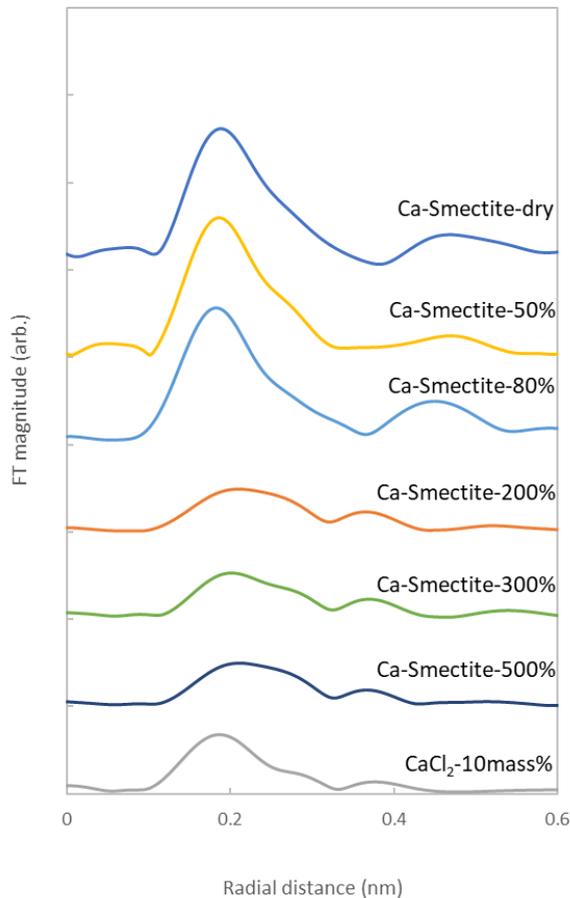


Fig.1: Radial distance of calcium-type.

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 Table 1 に示す。乾燥状態から含水比 80%までは配位数が 4.00、Ca²⁺-O_{H2O}の距離が約 0.24nmということが分かった。含水比が 200%以上になると、配位数は 6.00、Ca²⁺-O_{H2O}の距離は約 0.29nm となった。CaF₂ 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 (c 軸) が傾くということを示していると思われる。Ca²⁺のイオン半径は約 0.10nm、O²⁻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 Ca²⁺と O_{H2O}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。

Table 1: Coordination number and radial distance of calcium-type. Fitting model for Ca-Smectite-dry, 50% and 80% is CaF₂, and for Ca-Smectite-200%, 300%, 500% and CaCl₂-10mass% is Ca(OH)₂.^[2]

	Path	Coordination number	Radial distance (nm)
Ca-Smectite-dry	Ca ²⁺ - O _{H2O}	4.00	0.242
Ca-Smectite-50%	Ca ²⁺ - O _{H2O}	3.99	0.242
Ca-Smectite-80%	Ca ²⁺ - O _{H2O}	4.00	0.247
Ca-Smectite-200%	Ca ²⁺ - O _{H2O}	6.00	0.295
Ca-Smectite-300%	Ca ²⁺ - O _{H2O}	6.00	0.293
Ca-Smectite-500%	Ca ²⁺ - O _{H2O}	6.00	0.296
CaCl ₂ -10mass%	Ca ²⁺ - O _{H2O}	6.00	0.278

Fig.2 に Na 型の動径構造関数を示す。Ca 型よりもピークが多く、Na⁺周辺に複数の原子が存在していることを示している。Ca 型同様に、第一配位圏のピークは水分子の O²⁻と考えられる。

続いて、フィッティングの結果を Table 2 に示す。Na⁺-O_{H2O}の配位数は 4.00、原子間距離は約 0.17nm となった。Na⁺のイオン半径は約 0.10nm、O²⁻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と、かなり強く結合していると考えられる。

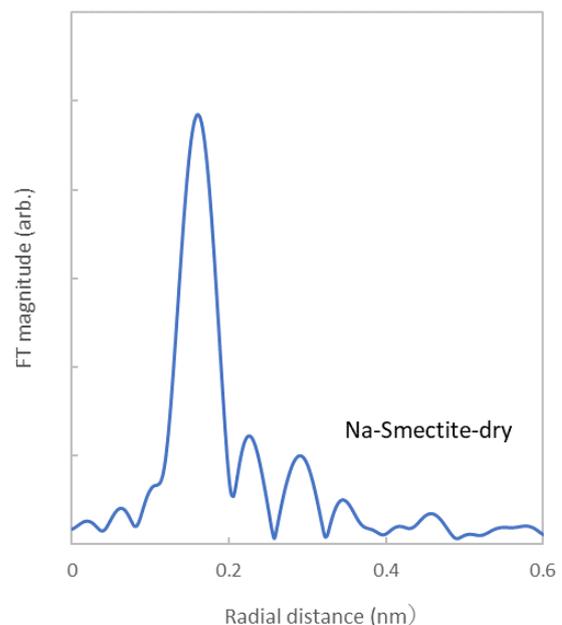


Fig.2: Radial distance of Na-Smectite-dry.

Table 2: Coordination number and radial distance of Na-Smectite-dry. Fitting model for Na-Smectite-dry is Na₂O.^[3]

	Path	Coordination number	Radial distance (nm)
Na-Smectite-dry	Na ⁺ - O _{H2O}	4.00	0.173

4 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。

その結果、Ca 型スメクタイトは含水比 80~200% を境に、粘土層間に存在する Ca^{2+} 周辺の構造に変化が起ることを確認した。0.2nm 付近のピークは水分子の O^2 と考えられる。また、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、スメクタイト底面の O^2 と考えられる。フィッティングの結果、乾燥状態から含水比 80% までは、配位数が 4.00、 $\text{Ca}^{2+}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ の距離が約 0.24nm であった。含水比が 200% 以上になると、配位数は 6.00、 $\text{Ca}^{2+}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ の距離は約 0.29nm となることを確認した。

Na 型スメクタイトは、 Na^+ 周辺に Ca 型よりも複数の原子が存在していることを確認した。そして、フィッティングの結果、乾燥状態での $\text{Na}^+-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ の配位数は 4.00、原子間距離は約 0.17nm となった。

本研究において、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工夫が必要であった。

謝辞

本研究の遂行にあたり、PF の北島義典講師には装置の使用法はじめ様々のご指導をいただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1]鈴木啓三ら, 高精製モンモリロナイトの調整とキ
ャラクタリゼーション, 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/>