

粉末 X 線回折による軟岩中のスメクタイトの定量方法について

北海道土質試験協同組合 八島 隆志

1. はじめに

スメクタイトに代表される膨潤性粘土鉱物を含有する軟岩では、吸水により著しく膨潤して体積が増加し岩石の強度低下や細粒化を生じる場合があり、このような岩盤上の構造物が変形・破壊した例は多く知られている¹⁾。軟岩中のスメクタイトの含有は吸水膨張特性など軟岩の劣化に関する性質と密接に関連しており、土木工事においてこのような軟岩に遭遇した場合、スメクタイトの含有量を把握する事は重要な事項と思われる。しかし、土木工事に伴ってスメクタイトの量的な検討をする場合、現状では X 線回折のピーク強度から同一試料中における他の鉱物との相対的な量を定性的に「少量～多量」と見積もる程度の分析（定性 X 線回折）や CEC の結果から含有するスメクタイトの量を推定する事程度しか一般的には実施されていない。スメクタイトは、その鉱物的な特性から厳密な定量は非常に難しく、統一された指標も存在していない。そのため、実施する分析機関により方法も様々で結果に大きな違いが生じる場合も考えられる。本稿では当組合で実施している粉末 X 線回折によるスメクタイトの定量方法を紹介する。

2. 粉末 X 線回折によるスメクタイトの定量方法

スメクタイトの定量方法として CEC やメチレンブルーによる方法に代表されるスメクタイト特有の吸着特性を利用する方法も提案されているが、様々な問題を含んでおり²⁾、現状では粉末 X 線回折によるスメクタイトの回折線の強度からその含有量を求める方法が最も有効と考えられる。

粉末 X 線回折によるスメクタイトの定量方法には様々な手法が提案されている^{2)~4)}。その中でスメクタイトの標準試料の回折強度から直接検量線を作成して被検試料のスメクタイトの回折強度を検量線に当てはめてスメクタイトの含有量を求める直接法と、被検試料で他の含有鉱物とピークが重複しないと考えられる標準物質を一定量測定試料に混合し、スメクタイトの標準試料と標準物質の回折強度の比から検量線を作成して、同様に一定量の標準物質を混合した被検試料でのスメクタイトと標準物質の回折強度の比を検量線に当てはめてスメクタイトの含有量を求める内部標準法がよく実施されている。直接法は簡便性に優れるが、共存鉱物の質量吸収係数の違いや X 線管球の劣化による検量線作成時と被検試料測定時の回折強度の差による誤差が発生しやすく、精度的には内部標準法が優れていると考えられる。

当組合では内部標準法を採用しており具体的方法を以下に記す。

「粉末 X 線回折によるスメクタイトの定量方法」

(1) 適用

定性 X 線回折により被検試料の構成鉱物を検討し、スメクタイトの含有が確認された試料に対して適用する。

(2) 試料

- ① 検量線作成用スメクタイト標準試料は、スメクタイト族の代表的な鉱物種である「モンモリロナイト (Ca) (Montmorillonite(Ca))」の市販品を使用する。
- ② 内部標準物質は、被検試料に含有する場合は多い長石族とのピークの重複を避けるため「螢石 (Fluorite)」の市販品を使用する。
- ③ 被検試料は風乾後粉砕し、全岩微粉碎試料で不定方位回折、及び、水ひにより回収された $2\mu\text{m}$ 以下粒子での定方位回折を実施して構成鉱物の同定を行い、スメクタイトの有無を確認する。

(3) スメクタイト検量線の作成

- ① スメクタイト標準試料「モンモリロナイト(Ca)」及び内部標準物質「螢石」を風乾後、メノウ乳鉢で指間に粒を感じない程度まで微粉碎する。また、希釈用物質としてスライドガラスを粉砕した「ガラス粉末」も同様に微粉碎する。
- ② 微粉碎したモンモリロナイト(Ca)のカルシウムイオン交換処理を行う。0.2mol/L 塩化カルシウム溶液 1000mL に対して 5g までのモンモリロナイト(Ca)を、スターラーで 4 時間以上攪拌して交換性陽イオンを Ca^{2+} にする。攪拌後、遠心分離機を用い粒子を蒸留水で洗浄して再度風乾する。
- ③ モンモリロナイト(Ca)の含有量が 5、10、20、30、40、60wt.% となるようにモンモリロナイト(Ca)とガラス粉末を各々混合する。モンモリロナイト(Ca)とガラス粉末の合計質量は 2g とする。それに微粉碎した螢石 0.2g を加えメノウ乳鉢中で 10 分間混合する。
- ④ モンモリロナイト(Ca)・ガラス粉末・螢石の混合試料から 1g を計り取り、アルミホルダーに指圧で充填して X 線回折を実施する。回折条件は表-1 を基本とする。回折チャートより $2\theta = 6^\circ$ 付近 ($d=15\text{\AA}$ 付近) のモンモリロナイト(Ca)のピークと $2\theta = 47^\circ$ 付近 ($d=1.93\text{\AA}$ 付近) の螢石のピークの積分強度比 (ピークの面積比) を求めスメクタイトの検量線を作成する。モンモリロナイト(Ca)の含有量を変化させた検量線用混合試料の X 線回折チャートを図-1 に、その積分強度比から作成した検量線を図-2 に示す。

表-1 X線回折条件

分析機器	理学電機 MultiFlex
試料	不定方位
管球(対陰極)	Cu
フィルター	Counter monochromator
管電圧	40 kV
管電流	40 mA
スリット系	1° - 1° - 0.3mm
測定方法	FT (Fixed Time)
ステップ幅	0.020°
計数時間	4秒
アタッチメント	回転試料台
走査範囲	4° ~ 8° (スメクタイト)
	46° ~ 48° (螢石)

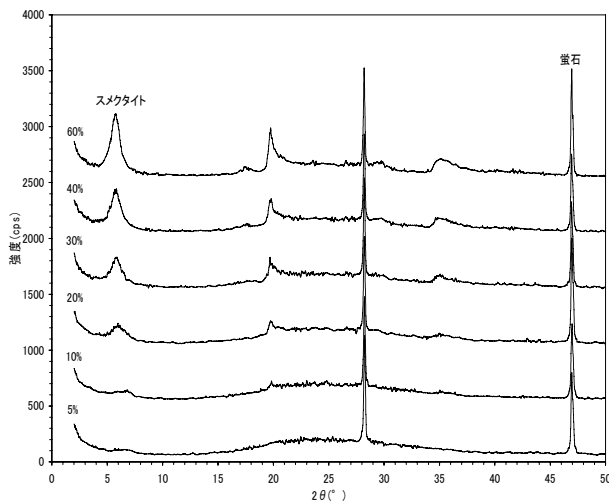


図-1 スメクタイト検量線用試料のX線回折チャート

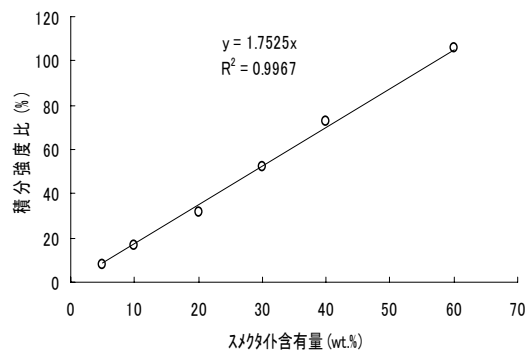


図-2 スメクタイト検量線

(4) 被検試料のX線回折

- ① 被検試料は風乾後、メノウ乳鉢で指間に粒を感じない程度まで微粉砕し、検量線作成時のモンモリロナイト(Ca)と同様にカルシウムイオン交換処理を行い、遠心分離機で洗浄後再度風乾する。
- ② カルシウムイオン交換処理後の被検試料2gに微粉砕した螢石0.2gを加えメノウ乳鉢中で10分間混合する。
- ③ 被検試料・螢石の混合試料から1gを計り取り、アルミホルダーに指圧で充填して検量線作成時と同様の

条件でX線回折を実施する。回折チャートより $2\theta = 6^\circ$ 付近 ($d=15\text{\AA}$ 付近) のスメクタイトのピークと $2\theta = 47^\circ$ 付近 ($d=1.93\text{\AA}$ 付近) の螢石のピークの積分強度比を求め、スメクタイト検量線に当てはめてスメクタイトの含有量を算出する。チャート例、報告例を図-3、表-2に示す。

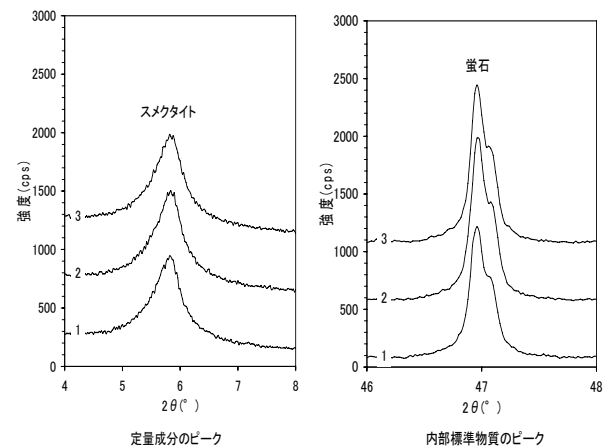


図-3 被検試料のX線回折チャート例

表-2 報告例

測定No.		1	2	3
検出されたピーク	定量成分			
	2θ	°		
	面間隔	d Å		
	回折線積分強度	I _j counts		
内部標準	2θ	°		
	面間隔	d Å		
	回折線積分強度	I _s counts		
	積分強度比	I %		
含有量		wt. %		
平均値		wt. %	43	

3. あとがき

当組合では本稿の方法を用いて、トンネル調査を中心にこれまでに300試料以上のスメクタイト含有量の報告実績があり、試験日も搬入から最短で3日と比較的迅速な対応を心掛けている。しかし、現状ではスメクタイトの結晶度が極端に悪い試料や緑泥石、混合層鉱物等のスメクタイトとピークが重複する鉱物が含有する試料に対しては相応の誤差を含むことが考えられる。今後も様々な手法を検討し、更なる精度の向上を目指したい。

《引用・参考文献》

- 1) 土質工学会：岩の調査と試験，pp.506，1989.9.
- 2) 土木学会：軟岩の調査・試験の指針（案）-1991年版-，pp.81～84，1992.12.
- 3) 須藤談話会編：粘土科学への招待，pp. 268～275，2000.6.
- 4) 理学電機株式会社：X線回折ハンドブック，pp. 62～71，1999.2.