粘土鉱物の OH 伸縮振動領域における 赤外線吸収スペクトル

Infrared spectra in the region of OH stretching vibration of clay minerals

西 山 勉 (Tsutomu Nishiyama)*
生 沼 郁 (Kaoru Oinuma)*

1. は じ め に

粘土鉱物は含水層状ケイ酸塩鉱物として多くのものは分類されているように、層状構造をもち OH 基を結晶内に保持していることが特徴の1つであり、水が存在する地球表面上に広く分布する鉱物である。さて OH 基が層状構造内で占めている場所を見ると大きく2つに分けられる。1つは八面体シートと関係して存在する場合であり、他の1つは層間に水分子として存在する場合である。ここでは前者の八面体シートと関係して存在する OH 基の伸縮振動に伴う赤外線吸収スペクトルについて述べる。

層状ケイ酸塩の八面体シートにある OH 基には2:1型構造の OH 基に代表される四面体シートの SiO_4 四面体の頂点酸素面上にある OH 基と、1:1型構造の八面体シートで四面体シートに面しない側で層面をつくる OH 基とがある。

2. 2:1型構造にみられる OH 伸縮振動

2:1型層内の OH 基はすべて四面体の頂点酸素面上にある OH 基である。この OH 基の伸縮振動は八面体シート内の陽イオンの種類と数、四面体シート内の Si-Al 置換および層間の状態（層間イオンの有無など）が複合して影響され、その赤外吸収の波数および線形に影響が現れる。OH 基の酸素は八面体シートの3つの隣接八面体に角として共有されているので、その3つの八面体内を陽イオンがすべて占めている場合 (trioctahedral) と2つだけ陽イオンが占めている場合 (dioctahedral) とでは OH 基の性質が異なる。そこで tri, di の2つの場合に分けて考える。

* 東洋大学自然科学研究室

2a. Trioctahedral の 2 : 1 型構造

Trioctahedral の代表例の talc では八面体シート内を Mg^{2+} が占め、四面体シート内の Si-Al 置換はなく、層間には陽イオンが存在しない。この鉱物の OH 基は Mg^{2+} を中心にもつ 3 つの八面体の 3 回対称軸上にあるので、OH 基の向きは八面体シート面に垂直となり、その H は四面体シートの 6 つの SiO_4 四面体でつくる空隙方向を向く。このことは赤外吸収の多色性 (pleochroism) から確かめられている。その OH 伸縮振動による赤外線吸収は $3,676 \text{ cm}^{-1}$ を示す。

八面体シート内の Mg^{2+} を Ni^{2+} , Fe^{2+} などの他イオン (R^{2+}) が置換すると、静電的 (electrostatic) な状態の変化が生じ OH 基の伸縮振動が影響される。八面体を Mg と R とが占める組合せは次の 4 つの場合が考えられる。すなわち (Mg, Mg, Mg) OH, (Mg, Mg, R) OH, (Mg, R, R) OH, (R, R, R) OH であり、それに対応した 4 つの OH 赤外吸収帯の分離が生じる。その時 Mg の量を $(1-x)$, R の量を x とすると分離した 4 つの吸収帯の強度比は $(1-x)^3 : 3x(1-x)^2 : 3x^2(1-x) : x^3 = 1 : 3x/(1-x) : 3(x/(1-x))^2 : (x/(1-x))^3$ として与えられる⁴⁶⁾。ただしこれには八面体シート内で Mg と R とが無秩序に分布していることと 1 モルの OH 基あたりの各赤外線吸収の強さが等しいことが仮定されている。Wilkins and Ito⁵¹⁾ はこの関係を使い、Mg の Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} 置換した合成 talc の置換に伴う OH 赤外線吸収の分離波数また置換量によるその分離波数差の減少について言及した。Waal⁴⁸⁾ は Ni に富んだ talc (willemseite) の化学分析値から求めた構造中の Mg 量と赤外吸収帯の分離の強度比から求めた Mg 量とでは 1 % の差で一致していることを示した。また Hayashi and Nishiyama¹⁵⁾ は $10 \text{ \AA}$ を示すガーネライトの OH 領域の議論にこの方法を使い、この $10 \text{ \AA}$ 鉱物が Ni に富む加水 talc と Mg に富む加水 talc の混合物か八面体シート中に Ni と Mg とが不規則な分布をもつ Ni に富む加水 talc であると推論している。

加水 talc の OH 吸収として Imai *et al.*¹⁸⁾ は $3,675 \text{ cm}^{-1}$ とその肩として $3,660 \text{ cm}^{-1}$ の吸収を記載している。この鉱物には Mn がはいっているので $3,675 \text{ cm}^{-1}$ は (Mg, Mg, Mg) OH の OH 伸縮振動、そして $3,660 \text{ cm}^{-1}$ は (Mg, Mg, Mn) OH による OH 吸収と考えられる。

Talc の構造で四面体シートの Si^{4+} -Al³⁺ 置換が生じてくると層間に水分子や陽イオン (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} など) がはいってくる。このような Si-Al 置換や八面体シート内での置換をも含めた層電価の不足の増大が加水 talc, stevensite, saponite, Mg-vermiculite さらには phlogopite, margarite など一連の鉱物に相当すると単純には考えられる。

Stevensite の (Mg, Mg, Mg) OH の OH 伸縮振動による赤外線吸収は $3,685 \text{ cm}^{-1}$ に

認められるが $225^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{C}$ の加熱で $3,675\text{ cm}^{-1}$ となる¹⁷⁾⁴⁰⁾。Saponite の (Mg, Mg, Mg)OH における OH の赤外線吸収は $3,680\text{ cm}^{-1}$ に認められる¹⁴⁾。なお stevensite, saponite では $3,630\text{ cm}^{-1}$, $3,435\text{ cm}^{-1}$ 付近に層間水による赤外吸収が認められる。

Mg-vermiculite では層間水による $3,370\text{ cm}^{-1}$ に先端をもつ非常に幅広い赤外吸収が見られるが 200°C の加熱後では $3,680\text{ cm}^{-1}$ に赤外吸収が確認され、この吸収は (Mg, Mg, Mg)OH の OH の赤外線吸収にあたる³⁰⁾。

Phlogopite では四面体シート内の Si 4 個に対し 1 個の割合で Al が置換しそれに伴い K^{+} が 1 つの割合で層間に存在する。 K^{+} の層間での位置は四面体シート内の 6 つの四面体でつくる空隙の中央、すなわち四面体シートの 6 つの底面酸素のなす六角形の中心上に配置し、その位置は四面体シートの頂点酸素面にある OH 基の真上に相当する。Phlogopite の OH 基のへき開面 (層面) に対する傾きは OH の赤外吸収に見られる多色性より検討され、Vedder⁴⁶⁾ は約 82° ($90^{\circ}\sim 75^{\circ}$)、Fripiat *et al.*⁹⁾ は 83° を与えており、OH 基はほぼ層面に垂直で四面体シートの底面酸素のなす空隙の中心方向、すなわち H^{+} は層間の K^{+} 方向を向いていると考えられる。このため phlogopite の OH 基は層間の K^{+} により静電的に反発され、その伸縮振動は talc に比べ 30 cm^{-1} も高波数側にずれた $3,704\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収を与える。なお phlogopite の赤外線吸収帯の幅は talc に比べ広いが、その理由は各 OH 基を取りまく 6 つの SiO_4 四面体の Si-Al 置換により酸素のもつ静電的場に異なりが生ずるためと考えられている⁵⁾。

Talc で認められた八面体シート内の陽イオン置換に伴う OH 吸収の分離は当然 phlogopite 構造でも考えられる。しかし置換する陽イオンは 2 個のみならず 3 個、1 個の陽イオンの場合がある。置換に伴う吸収の分離は talc の場合のように明瞭でない場合が多い。

Mg^{2+} を Fe^{2+} で置換する場合 (annite) と Mg^{2+} の一部を Al^{3+} が置換する場合 (Al 置換が Mg^{2+} の $1/6$ のものは eastonite という) がある。一般的に Mg^{2+} の Al^{3+} 置換を含めて phlogopite といい、 Fe^{2+} が多い場合を biotite と呼んでいる。 Fe^{2+} は Fe^{3+} に酸化されている場合も多い。

Phlogopite において Mg^{2+} の一部を Al^{3+} が置換すると $3,704\text{ cm}^{-1}$ の (Mg, Mg, Mg)OH の OH に帰属する赤外吸収と分離して $3,665\text{ cm}^{-1}$ に (Mg, Mg, Al^{3+})OH の OH による赤外吸収が加わる⁴⁶⁾。Vedder⁴⁶⁾ は OH 基を取りまく八面体内の陽イオンの異なる状態により生ずる赤外線吸収帯に名称を与え、3 つとも 2 個の陽イオンからなる場合の OH 吸収を N (normal) バンド、2 つが 2 個で 1 つが 3 個の陽イオンが占める場合を I (impurity) バンドまた 2 つは 3 個の陽イオンが占め 1 つが空席の場合を V (vacancy) バンドとした。N バンドと I バンドを示す OH 基は多色性の性質

より検討してほぼ層面に垂直であり、その吸収波数はVバンドより高波数側にある。

Wilkins⁵⁰⁾ は phlogopite-biotite (annite) 系列にみられる $3,700\text{cm}^{-1}$ 付近の OH 吸収帯の線形は $(\text{Mg}, \text{Mg}, \text{Mg})\text{OH}$, $(\text{Mg}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{OH}$, $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{2+})\text{OH}$ と $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{2+})\text{OH}$ の OH による $3,712\text{cm}^{-1}$ からそれぞれ 16cm^{-1} ずつの波数差をもって低波数側に分離した4つの赤外吸収(Nバンド)と、 $(\text{Mg}, \text{Mg}, \text{R}^{3+})\text{OH}$, $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{R}^{3+})\text{OH}$ と $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{R}^{3+})\text{OH}$ の OH による $3,668\text{cm}^{-1}$ から 14cm^{-1} ずつの波数差をもって低波数側に分離した3つの赤外吸収(Iバンド)との重なり合ったものと解釈した。なお R^{3+} は Fe^{3+} , Al^{3+} である。そして実測される赤外吸収の形からNバンドの予想波数での吸収強度を、他の吸収帯による重なりを考慮しながら、八面体シートを占める Mg^{2+} と Fe^{2+} の量と結び付け試料中の $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ 値を求めた。その結果、化学分析から求まる $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ 値と良い一致を示した。Wilkins⁵⁰⁾ が与えたNおよびIバンドの波数は、その後の研究においてもほぼ一致している。たとえば Farmer⁴⁾ は合成 ferrous phlogopite の OH 伸縮振動が $3,668\text{cm}^{-1}$ にあり、さらに $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{2+})\text{OH}$ の OH 吸収を $3,664\text{cm}^{-1}$ と予想したことに近く、また Rousseaux *et al.*³⁶⁾ は phlogopite と biotite の OH 伸縮振動と化学組成の関係を検討し、 $(\text{Mg}, \text{Mg}, \text{Mg})\text{OH}$ における OH 伸縮振動は $3,712\text{cm}^{-1}$ であり、 $(\text{Mg}, \text{Mg}, \text{R}^{3+-4+})\text{OH}$ の OH 伸縮振動は $3,669\text{cm}^{-1}$ であるとしている。

Phlogopite-biotite 系列でのVバンドは $3,620\sim 3,540\text{cm}^{-1}$ にありそのOH基は層面に近い傾きをもつ。Vedder⁴⁶⁾ はそのOH吸収が $(\text{R}^{2+}, \text{R}^{2+}, \text{V})\text{OH}$ では $3,625\text{cm}^{-1}$, $(\text{R}^{2+}, \text{R}^{3+}, \text{V})\text{OH}$ では $3,600\text{cm}^{-1}$, $(\text{R}^{3+}, \text{R}^{3+}, \text{V})\text{OH}$ では $3,560\text{cm}^{-1}$ に現れることを示した。Farmer *et al.*⁷⁾ は $3,560\text{cm}^{-1}$ は $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{V})\text{OH}$ に、また $3,590\sim 3,600\text{cm}^{-1}$ は $(\text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{V})\text{OH}$ または $(\text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{V})\text{OH}$ の OH に帰属させるのが適当であるとしている。Rousseaux *et al.*³⁶⁾ は6配位の Al^{3+} を多く含む biotite では $3,600\text{cm}^{-1}$ に赤外吸収を示すが、偏光した赤外線による *ab* 面内での赤外吸収を求めると方向による吸収が極度に変化することから、 $3,600\text{cm}^{-1}$ の吸収は $(\text{Al}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{V})\text{OH}$ に帰属し、その空席(V)は muscovite でも認められるように結晶内でかなり規則的に分布しているとした。また $3,600\text{cm}^{-1}$ の吸収の肩としてみられる $3,560\text{cm}^{-1}$ の赤外吸収は $(\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{V})\text{OH}$ または $(\text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{V})\text{OH}$ の OH によるとした。さらに Mg 質 biotite では $3,550\text{cm}^{-1}$ と $3,590\text{cm}^{-1}$ に赤外吸収が認められ、それらを $(\text{R}^{2+}, \text{Ti}^{4+}, \text{V})\text{OH}$ と $(\text{R}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{V})\text{OH}$ の OH 吸収とにそれぞれ帰属させた。

Phlogopite より四面体シートの Si-Al 置換量の多い brittle mica で八面体シート of 陽イオンが $(\text{Mg}, \text{Mg}, \text{Al})$ で層間に Ca^{2+} をもつ clintonite は約 $3,625\text{cm}^{-1}$ に OH 吸収を示し、それは phlogopite の $(\text{Mg}, \text{Mg}, \text{Al})\text{OH}$ の OH 吸収帯の $3,665\text{cm}^{-1}$ に

比べ 40 cm^{-1} も低い波数を示す。これは Ca^{2+} の強い陽電場が OH 基の方向を *phlogopite* にみられた層面に垂直の位置からはずしてしまうためかもしれない⁸⁾。同じく *brittle mica* で層間に Na^+ をもち八面体シートの陽イオンが (Al, Al, Li^+) となる *ephesite* では $3,609\text{ cm}^{-1}$ に OH 吸収があるが、その赤外吸収の *dichroic* な性質からこの OH 基が層面に対し高角度をもっていることが推測されている⁹⁾。

なお Mg の一部を Li^+ が置換している *hectorite* では $3,700\text{ cm}^{-1}$ に OH 吸収を示し、その OH 基は層面に垂直であるとされている¹⁴⁾。また、Li 型にした *montmorillonite* を 200°C で加熱し八面体シート中に Li を侵入させると *dichroic* な性質を示す赤外吸収が $3,670\text{ cm}^{-1}$ に現れ $3,640\text{ cm}^{-1}$ の肩をなすが、これは (Al, Mg, Li)OH に帰属されると *Calvet and Prost*⁹⁾ は述べている。

2b. Dioctahedral の 2 : 1 型構造

Dioctahedral の八面体シートをもつ鉱物では *biotite* の V バンドの吸収が示すように OH 基は層面にはほぼ平行で四面体シート内にあり、しかも八面体空席の方向を向いていると考えられる。*Muscovite* の偏光赤外の入射角による吸収スペクトルの変化より OH 基の向きを *Tsuboi*⁴⁴⁾ は層面から 30° , *b* 軸と 39.0° , *Vedder and MacDonald*⁴⁷⁾ は層面から 16° , *b* 軸と 31.8° と与えており, *Rothbauer*³⁵⁾ は中性子回折による構造解析より層面から 12° , *b* 軸と 30.0° , また *Giese*¹¹⁾ は H^+ の結晶構造内での静電的安定関係より層面から 28° , *b* 軸と 31° に OH 基が向いて存在するとしている。*Muscovite* から K^+ を取り出すと OH 基の向きが層面から大きく傾き, *Radoslovich*³⁴⁾ では $60\sim 70^\circ$, *Giese*¹¹⁾ では 53° になるという考えがある。なお *Farmer and Russell*⁵⁾ は層面に K^+ をもたない *pyrophyllite* では OH 基が層面にはほぼ平行と考えられる赤外吸収を示すとし, また *Grim and Kulbicki*¹⁴⁾ は *montmorillonite* でも OH 基はほぼ層面に平行であると考えている。

八面体シートを Al^{3+} が占め、四面体シートの Si-Al 置換のない *pyrophyllite* では $3,675\text{ cm}^{-1}$ に (Al, Al)OH に帰属される OH の赤外吸収をもつ。*Talc* でみられた八面体シートの陽イオン置換による赤外吸収の分離が *pyrophyllite* でも認められ (Al, Fe^{3+})OH の吸収が $3,647\text{ cm}^{-1}$ に認められる⁵⁾。

Pyrophyllite の四面体シートの Si-Al 置換と相伴って層間に K^+ がはいった *muscovite* では, *trioctahedral* の場合と相違し, OH 吸収はむしろ低波数側に移動こそすれほとんど層間陽イオンにより影響されない。これは *dioctahedral* では OH 基が層面にはほぼ平行にあることと関係する。なお Ca^{2+} や Mg^{2+} のような静電的効果の大きいイオンで飽和した後脱水した *montmorillonite* や *beidellite* では OH 吸収は $3,500\text{ cm}^{-1}$ と低波数側に動く。これはそれら層間陽イオンが 6 つの底面酸素からなる空隙を通して直接 OH 基と関係するためとされている⁶⁾³⁷⁾。

Farmer and Russell⁵⁾ は beidellite-phlogopite の四面体シートの Si-Al 置換の増加と OH 基の赤外吸収の変化から dioctahedral 構造における Si-Al 置換の OH 赤外吸収に与える影響を次のように考えている。すなわち、これらの鉱物では OH 基は 6 つの四面体の頂点からなる六角形の中心にあり、その 6 つの頂点酸素のうち 2 つの隣り合う頂点酸素の方向を向いている。それら頂点酸素は配位している陽イオン (Si^{4+} または Al^{3+}) により電価に差が生じ、それによる OH 基の分離が生じる。Muscovite は beidellite より Si-Al 置換が多いが、両者の OH 吸収を見ると beidellite は $3,660 \text{ cm}^{-1}$ の方が強く muscovite では $3,627 \text{ cm}^{-1}$ の方が強い 2 つの吸収端をもつ幅をもつ吸収として観察される。 $3,660 \text{ cm}^{-1}$ の吸収は OH 基の向きの方向にある 2 つの四面体を 2 つとも Si が占めている場合であり、 $3,627 \text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収は 2 つのうち 1 つが Al で置換している場合であるとされた。

このことは四面体シートの Si-Al 置換比が 1:1 でありその上 ordering している、つまり OH 基の向きにある 2 つの四面体には常に Si と Al が 1 つずつ配置されていると考えられる margarite²⁾⁸⁾ は $3,636 \text{ cm}^{-1}$ に OH 吸収を示す。このことは margarite は層間に Ca^{2+} をもつので層間イオンの OH 吸収に及ぼす影響が少ないことを意味すると同時に上の推察を支持する結果でもあり、さらに margarite の Si^{4+} を Be^{2+} が置換すると OH 吸収はさらに低波数側に移動し $3,570 \sim 3,575 \text{ cm}^{-1}$ になるとしている⁸⁾。

Farmer⁴⁾ は muscovite-phengite 系の合成雲母において muscovite の八面体シートの Al が Mg で置換されると OH 吸収は低波数側にずれることを示した。それによると (Al, Al)OH と (Mg, Al)OH の分離は不明瞭であるが、(Mg, Al)₁₀(Al, Al)₉₀ の場合 $3,633 \text{ cm}^{-1}$ に (Mg, Al)₃₀(Al, Al)₇₀ では $3,623 \text{ cm}^{-1}$ 、(Mg, Al)₈₀(Al, Al)₂₀ では $3,602 \text{ cm}^{-1}$ に OH 吸収がずれていく。

西山ら²⁹⁾ は dioctahedral 雲母粘土鉱物の OH 吸収をその吸収幅とその中点の波数と吸収の先端の波数の 3 要素と化学組成 (Mg, Fe の量) とポリタイプとの関係を検討し Mg(Fe) の多い試料では OH 吸収帯幅の広がり方が認められるとともに吸収帯幅の小さい領域では 2 M、大きい領域では 1 M ポリタイプが分布していることを示した。

Celadonite では Si-Al 置換が少ないためか八面体シートの陽イオン置換による OH 吸収の分離が認められ、Farmer⁴⁾ は $3,603 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3,577 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3,557 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3,536 \text{ cm}^{-1}$ をそれぞれ (Mg, Al)OH、(Fe^{2+} , Al)OH、(Mg, Fe^{3+})OH、(Fe^{2+} , Fe^{3+})OH の OH 吸収に帰属させた。

Cr^{3+} を含む fuchsite 系列でも OH 吸収は muscovite に比べ低波数側にずれ (Mg^{2+} , Al)₂₄(Ni^{2+} , Al)₁₀(Cr^{3+} , Al)₂₈(Al, Al)₃₈、(Mg^{2+} , Al)₅₁(Fe^{2+} , Al)₉(Cr^{3+} , Al)₁₇(Al, Al)₃₁、(Mg, Al)₂₈(Fe^{2+} , Al)₁₀(Fe^{3+} , Al)₁₄(Cr^{3+} , Al)₄₈ ではそれぞれ $3,612 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3,588 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3,572 \text{ cm}^{-1}$ になる⁴³⁾。

Muscovite より四面体シートの Si-Al 置換が少なく層間電価が小さく層間水を伴う montmorillonite 亜群には八面体シートを Al が占める beidellite さらに Mg^{2+} 置換が加わる montmorillonite 八面体シートを Fe^{3+} が占める nontronite などがある。それらの間の OH 吸収の波数差はその八面体シートを占める陽イオンに強く関係づけられよう。層間の陽イオン置換は OH 吸収に影響しないが、層間水を脱水した時はいくらも影響し特に 2 価の陽イオンの場合にその効果が大きいことはさきに記した。

Montmorillonite は $3,630\text{ cm}^{-1}$ 付近に pyrophyllite に比べ幅広い OH 吸収を示す。吸収幅が広い理由として muscovite では $Si^{4+}-Al^{3+}$ 置換による頂点酸素の残留陰電価の影響を考えたが、同様に八面体シートの $Al^{3+}-Mg^{2+}$ 置換による近傍酸素の残留電価の場の効果が 1 つの理由であると Russell and Farmer³⁷⁾ はしている。Russell and Fraser³⁸⁾ は montmorillonite の重水素置換より (Mg, Al)OH の OH 吸収は $3,677\sim 3,687\text{ cm}^{-1}$ にあるとし、その位置を (Al, Al)OH の OH 吸収の $3,631\text{ cm}^{-1}$ より高波数側に考え、さきの phengite の場合に考えられた (Mg, Al)OH の OH 吸収が (Al, Al)OH の OH 吸収より低波数側にあることと逆になることを示している。

Nontronite では、メスパワーの研究によると Fe^{3+} は八面体シートを占めるばかりでなく一部四面体シートをも占めているらしいが、OH 吸収は $3,566\sim 3,571\text{ cm}^{-1}$ に見られる¹³⁾。八面体シートの Fe^{3+} を Mg^{2+} や Al^{3+} が置換すると吸収幅が広くなり、それとともに高波数側にずれる傾向がある。なお Grim and Kulbicki¹⁴⁾ は nontronite の OH 吸収として $3,610\text{ cm}^{-1}$ を与えている。

Montmorillonite 亜群の層間水による赤外線吸収は一般に $3,410\text{ cm}^{-1}$ 付近に非常に幅広い吸収として認められる。

3. 1:1 型構造にみられる OH 伸縮振動

1:1 型構造にある OH 基は四面体シートの頂点酸素面内にある OH 基 (inner OH 基) と八面体シートの表面にあり OH 面をつくっている OH 基 (inner surface OH 基または outer OH 基) の 2 種類がある。

2:1 型の場合と同じく八面体シートの陽イオンが trioctahedral の場合と dioctahedral の場合が考えられる。trioctahedral で八面体シートを Mg が占める chrysotile では $3,692\text{ cm}^{-1}$ と $3,652\text{ cm}^{-1}$ に OH 吸収が認められるがその吸収の帰属についての議論はあまりなされていない。ここでは dioctahedral の 1:1 型構造をもつ粘土鉱物について記述する。

Kaolinite は $3,695\text{ cm}^{-1}$, $3,670\text{ cm}^{-1}$, $3,650\text{ cm}^{-1}$, $3,625\text{ cm}^{-1}$ に分離された 4 つの赤外線吸収が認められる。古くからこれら赤外吸収の帰属についての議論がなされてきた (林・生沼¹⁸⁾, Wada⁴⁹⁾ 参照)。 $3,625\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収は inner OH 基に帰属で

きることが、intersalation 後 inner surface OH 基を重水素置換することによる赤外吸収変化から確認された²⁶⁾²⁷⁾。他の 3 つの吸収は inner surface OH 基によるとされてきたが、Ledoux and White²⁷⁾ や Wada⁴⁹⁾ らによると各赤外吸収を inner surface OH 基の個々の伸縮振動と直接結びつけて議論をし inner surface OH 基には層面に垂直に向くものと平行である 2 種類がありそして前者は inner surface OH 基の 2/3 を占める⁴⁹⁾ ことを指摘している。一方 Farmer and Russell⁵⁾ らは各吸収を inner surface OH 基の coupling により 3 つの吸収が生ずるとしている。また Jacobs and Sterckx¹⁹⁾ は inner surface の OH 基として Z 軸で互いに 120° で交わる面上で Z 軸に対して 17° をなす 2 つの OH 基と 14° をなす 1 つの OH 基の対称振動として 3,695 cm⁻¹ の赤外吸収を対応させ、また逆対称振動は 3 つできるが、うち 2 つは 2 つの OH 基が同じ性質をもつので同一赤外吸収となり結局 2 つの赤外吸収が生じ、3,670 cm⁻¹ と 3,650 cm⁻¹ の赤外吸収に対応するとした。この場合は 1 つの OH 基が 1 つの吸収と対応するのではないので、赤外吸収にみられる多色性をそのまま OH 基の振動方向と結びつけることが難しくなる。

なお、Giese and Datta¹²⁾ は kaolinite 等の結晶構造内で格子の静電氣的エネルギーが最低となるような水素イオンの位置を求め、kaolinite の inner surface OH 基の 3 つのうち 2 つはほぼ層面に垂直にあり、他の 1 つはほぼ層面に平行であるとし、dickite では 3 つの inner surface OH 基がほぼ層面に垂直を向き、また nacrite では 2 つの inner surface OH 基は層面に垂直で 1 つは層面に 52° 傾いているとしている。

Dickite と nacrite の OH 伸縮振動は dickite では 3,704 cm⁻¹, 3,687 cm⁻¹, 3,654 cm⁻¹, 3,622 cm⁻¹ に現れ、nacrite では 3,703 cm⁻¹, (3,687 cm⁻¹), 3,647 cm⁻¹, 3,629 cm⁻¹ にみられる。Dickite の 3,622 cm⁻¹ と nacrite の 3,629 cm⁻¹ の赤外吸収はいずれも層面に平行な inner OH 基に帰属でき、他の吸収のうち 3,703 cm⁻¹ と 3,650 cm⁻¹ の赤外吸収は層面に垂直、また 3,687 cm⁻¹ の弱い赤外吸収は層面にほとんど平行であると Farmer and Russell⁵⁾ はしている。

Parker³³⁾ は kaolinite の窯業上の種類 (china clay, ball clay など) やその結晶度や粒形と 3,695 cm⁻¹ と 3,625 cm⁻¹ の赤外吸収の強度比とに関係があるとし、たとえば粒形が小さくなると random orientation の方法で測定した 3,695 cm⁻¹ と 3,625 cm⁻¹ の赤外吸収強度比が小さくなると報告している。

Halloysite (10 Å) および metahalloysite (halloysite (7 Å)) の OH 赤外吸収は一般にいうと kaolinite に認められる 3,695 cm⁻¹ と 3,625 cm⁻¹ の赤外吸収は明瞭であるが 3,675 cm⁻¹ と 3,650 cm⁻¹ の吸収は不明瞭となる²³⁾²⁴⁾。また 3,695 cm⁻¹ の吸収の多色性が halloysite の形態のため kaolinite より明瞭ではなくなる⁵²⁾。3,570 ~ 3,550

cm^{-1} の赤外吸収が halloysite 特に metahalloysite では認められる²¹⁾²²⁾²⁴⁾⁵²⁾が、これは層間の水に関係すると考えられている⁴⁾⁵²⁾。なお halloysite では層間水による $3,410\text{ cm}^{-1}$ を中心とする幅広い赤外吸収のため $3,570\sim 3,550\text{ cm}^{-1}$ の吸収は不明瞭となる。

Maksimovic and White²⁸⁾ は、 Cr^{3+} を含む halloysite において Cr^{3+} の増加に伴い halloysite の $3,692\text{ cm}^{-1}$ と $3,624\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収のうち $3,692\text{ cm}^{-1}$ の吸収の減少に伴い $3,588\text{ cm}^{-1}$ と $3,550\text{ cm}^{-1}$ とに新しい赤外吸収が生じてくるが、これは Al^{3+} の Cr^{3+} 置換によるとし、 $3,692\text{ cm}^{-1}$ が $3,588\text{ cm}^{-1}$ にまた $3,624\text{ cm}^{-1}$ が $3,550\text{ cm}^{-1}$ になったと考えている。そして特に inner OH 基による吸収が $\text{Al}-\text{Cr}^{3+}$ 置換で 74 cm^{-1} 低波数側に移動したことは montmorillonite の $3,620\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収が nontronite では $3,550\text{ cm}^{-1}$ になることと類似し、kaolinite の inner OH 基は dioctahedral smectite のそれと類似の環境にあるとしている。

4. 2:1:1 型構造にみられる OH 伸縮振動

2:1:1 型構造では OH 基をもつ八面体シートが 2 つあり、1 つは 2:1 層 (ケイ酸塩層) の八面体シートであり、他は 2:1 型構造における層間の位置にある brucite 層あるいは gibbsite 層としての八面体シートである。

Trioctahedral の Mg 質 chlorite では $3,680\text{ cm}^{-1}$ 、 $3,586\text{ cm}^{-1}$ 、 $3,420\text{ cm}^{-1}$ にまた dioctahedral の Al 質 chlorite では $3,620\text{ cm}^{-1}$ 、 $3,520\text{ cm}^{-1}$ 、 $3,340\text{ cm}^{-1}$ に幅広い赤外吸収が認められる³⁰⁾³¹⁾。また Li を含む chlorite (cookeite) では $3,640\text{ cm}^{-1}$ 、 $3,500\text{ cm}^{-1}$ 、 $3,350\text{ cm}^{-1}$ に赤外吸収が認められる²⁰⁾。Mg 質 chlorite の $3,680\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収および Al 質 chlorite の $3,620\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収は 2:1 層内の OH 基に帰属し、また他の 2 つの吸収はいずれも層間の brucite 層または gibbsite 層の OH 基によると考えられている³⁰⁾³⁹⁾。白水⁴¹⁾は FeMg 系 chlorite についてその化学組成と OH 吸収の波数との関係を求め、四面体シートを占める Al 量が増すと $3,500\text{ cm}^{-1}$ および $3,420\text{ cm}^{-1}$ 付近の波数が低波数側にずれるとともに $3,500\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収強度が $3,420\text{ cm}^{-1}$ 付近のそれに比べ減少することを示した。その理由として四面体シートの $\text{Si}^{4+}-\text{Al}^{3+}$ 置換が底面酸素を荷電させ、brucite 層との間に静電力が増し、OH-O 距離が近づき水素結合が生ずる。そして $3,500\text{ cm}^{-1}$ および $3,400\text{ cm}^{-1}$ 付近の幅広い吸収はその水素結合を生ずる brucite 層の OH 基に帰属し、その波数の OH-O 距離により変化し、より低波数側の吸収の方が四面体シートの Al 置換量と強く関係するとしている。Shirozu and Momoi⁴²⁾ は合成 Mg chlorite についても同様な Si-Al 置換の赤外吸収に及ぼす影響を述べている。ただし合成 chlorite の方が同成分の天然の chlorite よりも吸収波数がやや高波数側にずれることを指摘している。

5. 最 後 に

ここでは粘土鉱物の分類上で重要な位置を占める 非晶質粘土鉱物, 混合層粘土鉱物については言及しなかった。

粘土鉱物の赤外線吸収についてまとめて述べている論文には Adler *et al.*¹⁾, 熊田・相沢²⁾, 奥田・井上³⁾, 林・生沼¹⁶⁾などのものがある。最近 Farmer⁴⁾ が層状ケイ酸塩の赤外線吸収について良くまとめて記述している。また赤外線吸収データ集として Gadsden¹⁰⁾ および van der Marel and Beutelspacher⁴⁵⁾ の書があり 前者では各鉱物にみられる赤外線吸収波数とその強度, 特徴が記されており引用文献が整理されている。後者では赤外線吸収スペクトル図が各粘土鉱物種別に分類整理され統一された明瞭な図で示されている。いずれの書も実際に測定した赤外線のデータを対比させる上で, 特に後者では線形および吸収幅をも対比できる点, 利用価値が高い。

文 献

- 1) Adler, H. H., Kerr, P. F., Brag, E. E., Stevens, N. P., Hunt, J. M., Keller, W. D. and Pickett, E. F. (1950) Amer. Petroleum Inst. Project 49.
- 2) Bailey, S. W. (1975) Amer. Miner., **60**, 175.
- 3) Calvet, R. and Prost, R. (1971) Clays Clay Miner., **19**, 175.
- 4) Farmer, V. C. (1974) in The Infrared Spectra of Minerals (edited by V. C. Farmer), Miner. Soc., London, 331.
- 5) Farmer, V. C. and Russell, J. D. (1964) Spectrochim. Acta, **20**, 1149.
- 6) Farmer, V. C. and Russell, J. D. (1966) Spectrochim. Acta, **22**, 389.
- 7) Farmer, V. C., Russell, J. D., McHardy, W. J., Newman, A. C. D., Ahlrichs, J. L. and Rimsaite, J. Y. H. (1971) Miner. Mag., **38**, 121.
- 8) Farmer, V. C. and Velde, B. (1973) Miner. Mag., **39**, 282.
- 9) Fripiat, J. J., Rouxhet, P. and Jacobs, H. (1965) Amer. Miner., **50**, 1937.
- 10) Gadsden, J. A. (1975) Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds, Butterworths.
- 11) Giese, R. F. (1971) Science, **172**, 263.
- 12) Giese, R. F. and Datta, P. (1973) Amer. Miner., **58**, 471.
- 13) Goodman, B. A., Russell, J. D., Fraser, A. R. and Woodhams, F. W. D. (1976) Clays Clay Miner., **24**, 53.
- 14) Grim, R. E. and Kulbicki, G. (1961) Amer. Miner., **46**, 1329.
- 15) Hayashi, H. and Nishiyama, T. (1976) J. Japan. Assoc. Miner. Petrol. Econ. Geol., **71**, 97.
- 16) 林 久人・生沼 郁 (1967) 粘土科学, **6**, 29.
- 17) Imai, N., Otsuka, R., Nakamura, T. and Tsunashima, A. (1970) Clay Sci., **4**, 11.
- 18) Imai, N., Otsuka, R., Nakamura, T., Tsunashima, A. and Sakamoto, T.

- (1973) *Clay Sci.*, **4**, 175.
- 19) Jacobs, H. and Sterckx, M. (1970) *An. Reunion Hisp.-Belg. Miner. Arc.*, 154.
 - 20) 金岡繁人・加藤悦三 (1971) 粘土科学, **11**, 23.
 - 21) Kato, E. (1976) *Infrared Studies on Kaolin Minerals*.
 - 22) 加藤悦三・金岡繁人 (1975) 第19回粘土科学討論会講演要旨集, 13.
 - 23) 北川靖夫 (1974) 粘土科学, **14**, 90.
 - 24) Kodama, H. and Oinuma, K. (1963) *Clays Clay Miner.*, **11**, 236.
 - 25) 熊田恭一・相沢一行 (1960) 化学の領域増刊, 40号, 赤外線吸収スペクトル第9集, 南江堂, 19.
 - 26) Ledoux, R. L. and White, J. L. (1964) *Science*, **143**, 244.
 - 27) Ledoux, R. L. and White, J. L. (1964) *Science*, **145**, 47.
 - 28) Maksimovic, Z. and White, J. L. (1973) *Proc. Intern. Clay Conf.* 1972, 61.
 - 29) 西山 勉・生沼 郁・下田 右 (1974) 鉱物総研, 層状珪酸塩鉱物の産状と物性, 第2回討論発表論文集, 26.
 - 30) Oinuma, K. and Hayashi, H. (1966) *J. Toyo Univ. General Educ. (Nat. Sci.)*, **6**, 1.
 - 31) Oinuma, K. and Hayashi, H. (1968) *J. Toyo Univ. General Educ. (Nat. Sci.)*, **9**, 57.
 - 32) 奥田 進・井上圭吉 (1962) 粘土科学, **2**, 61.
 - 33) Parker, T. W. (1969) *Clay Miner.*, **8**, 135.
 - 34) Radoslovich, E. W. (1963) *Amer. Miner.*, **48**, 76.
 - 35) Rothbauer, R. (1971) *Neues Jahrb. Miner. Monatshefte*, **4**, 143.
 - 36) Rousseaux, J. M., Laverde, C. G., Nathan, Y. and Rouxhet, P. G. (1973) *Proc. Intern. Clay Conf.* 1972, 89.
 - 37) Russell, J. D. and Farmer, V. C. (1964) *Clay Miner. Bull.*, **5**, 443.
 - 38) Russell, J. D. and Fraser, A. R. (1971) *Clays Clay Miner.*, **19**, 55.
 - 39) Serratos J. M. and Vinas, J. M. (1964) *Nature*, **202**, 999.
 - 40) Shimoda, S. (1971) *Clay Miner.*, **9**, 185.
 - 41) 白水晴雄 (1967) 鉱物雑, **8**, 289.
 - 42) Shirozu, H. and Momoi, H. (1970) *IMA-IAIGOD Meetings 1970, Collected Abstracts*, 227.
 - 43) Takasawa, K., Sakae, T. and Tateyama, H. (1976) *Clay Sci.*, **5**, 57.
 - 44) Tsuboi, M. (1950) *Bull. Chem. Soc. Japan*, **23**, 83.
 - 45) van der Marel, H. W. and Beutelspacher, H. (1976) *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*, Elsevier.
 - 46) Vedder, W. (1964) *Amer. Miner.*, **49**, 736.
 - 47) Vedder, W. and MacDonald, R. S. (1963) *J. Chem. Phys.*, **38**, 1583.
 - 48) Waal, S. A. de (1970) *Amer. Miner.*, **55**, 31.
 - 49) Wada, K. (1967) *Clay Miner.*, **7**, 51.
 - 50) Wilkins, R. W. T. (1967) *Miner. Mag.*, **36**, 325.
 - 51) Wilkins, R. W. T. and Ito, J. (1967) *Amer. Miner.*, **52**, 1649.
 - 52) Yariv, S. and Shoval, S. (1975) *Clays Clay Miner.*, **23**, 473.