

アロフェンフロクの形成過程に関する研究 Kinetic of Allophane Aggregation

古賀聡子* 小林幹佳** 足立泰久***

Satoko Koga, Motoyoshi Kobayashi and Yasuhisa Adachi

はじめに アロフェンは火山灰土壌を構成する主要な粘土鉱物であり、日本の土壌を構成する上で重要な認識がなされている。これまでアロフェンについては化学構造、単位粒子の形状や大きさなどが化学的な分析手法によって調べられてきたが、土壌中における挙動を考える上で重要な凝集分散に関する動的な問題についての検討は十分になされていない。

ここでは動的な光散乱法を用いて塩濃度と pH を変化させた時のアロフェンの凝集速度を測定し、アロフェン粒子の表面化学特性と凝集挙動の関係を解析する。

理論 大野ら(2002)のカオリナイトにおける結果¹から凝集速度は初期の粒径の経時変化(直線の傾き)から得られることが確認され、粒径変化の初期速度は下のようになる。

$$\frac{dR}{dt} = \Theta nk$$

ここで R は流体力学的粒径、n は初期の粒子濃度、k は凝集速度定数、 Θ は散乱角度や試料に依存する装置定数である。一方粒子間に反発力が存在するとその強さに応じて k の値が変化する。従って様々な条件において R を t の関数として測定しそれぞれの k を比較すれば反発力の作用様式が凝集速度より解析できる。

実験 試料は栃木県芳賀郡二宮町で採取した鹿沼土を過酸化水素処理し、すりつぶした後分散させ、遠心沈降法でストークス径が 2 μm 以下のコロイド画分を抽出し、電子顕微鏡でアロフェンであることを確認した。脱鉄処理したものとししないものの 2 種類を用意し土壌中における水酸化鉄などの吸着物質の影響を評価するのに用いた。

実験でレーザー光の散乱強度の変化から粒子の拡散係数を出して粒径を求める動的な光散乱法を用い、凝集開始後の粒径の経時変化を測定することで凝集速度を求めた。濃度が 1M、0.1M、0.01M、0.002M の NaCl 溶液についてそれぞれ pH を変化させた。測定時の試料濃度は、脱鉄試料が約 $4.7 \times 10^{-5}\text{g/ml}$ 、非脱鉄試料が $6.0 \times 10^{-5}\text{g/ml}$ であった。

結果 図 1 は脱鉄試料において NaCl 濃度が 0.002M の時に pH を変化させて測定した結

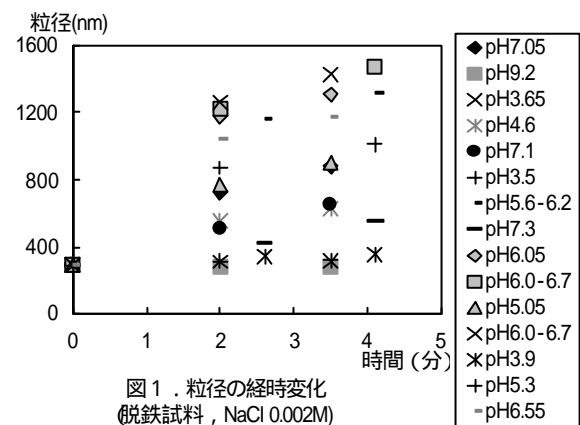


図 1. 粒径の経時変化
(脱鉄試料, NaCl 0.002M)

*筑波大学環境科学研究科 The Master's Program in Environmental Science, Univ. of Tsukuba

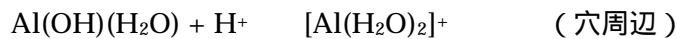
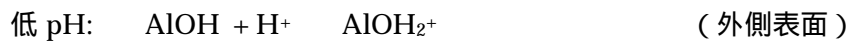
** ジュネーブ大学 The Univ. of Geneva

***筑波大学農林工学系 Institute of Agricultural and Forest Engineering, Univ. of Tsukuba

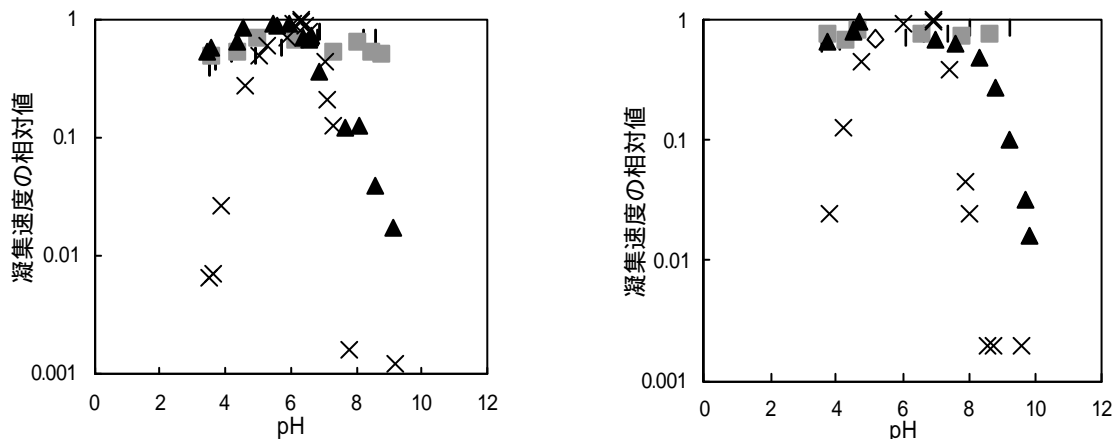
キーワード: アロフェン、凝集速度、イオン強度、pH

果を示したものである。この塩濃度は低いので pH による荷電状態の変化が凝集速度に大きく影響していることがわかる。脱鉄・非脱鉄の両方の試料におけるそれぞれの最大凝集速度は NaCl 濃度が最も低い 0.002M、pH 6 付近で確認された。図 2 の(a),(b)はそれぞれ脱鉄試料、非脱鉄試料について各試料で確認された最大凝集速度を 1 として他の凝集速度を相対値で示した結果である。値が 1 に近いほど速い凝集を示しており、高い塩濃度、または低い塩濃度でも pH が 5-7 付近で急速凝集が生じていることがわかる。

考察 ラテックス粒子など通常用いられるモデルコロイドでは臨界凝集値に比べてイオン強度が高い急速凝集のとき拡散律速となり、ある一定の速度で凝集することが確認されているが、今回の結果では最も低い塩濃度において粒子荷電がゼロ付近で最大凝集速度が得られた。また両試料において酸性側で塩濃度が高いほど急速凝集速度が遅くなる傾向があった。アロフェンの化学構造と pH の関係を示すと、まず構造は Al-O-Si 結合を多く含み、穴の周辺には活性アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ が存在している。球の内部側表面には Si-OH が、外側表面には Al-OH-Al が存在し、これらの部位の反応を以下に示す。



また pH5-7 付近では粒子の荷電は見かけ上ゼロとなり、その時同程度の陰イオンと陽イオンを吸着していることが知られている。凝集挙動においては粒子の外側表面の状態が重要となるが、アロフェンの外側は Al-OH-Al が存在し、酸性にいくほどプラスの帯電が大きくなり外側表面には過剰に塩化物イオンが吸着することが考えられる。よって今回の結果からアロフェンの急速凝集において粒子表面に吸着したイオンによる粒子の近距離接近時に生じる反発力が凝集速度を遅くしている可能性が得られた。



(a)脱鉄試料

(b)非脱鉄試料

図 2. 凝集速度の pH 依存性

NaCl 濃度 : 1 M : 0.1 M : 0.01 M x : 0.002 M

¹ 大野純也ら(2002)カオリナイトの安定度比と塩濃度の関係 農土講演要旨集 p304

² 逸見彰男(1988) アロフェン中空状粒子の球壁の化学構造 土壌の物理性第 56 号 p47