

モンモリロナイト、バイデライト、イライトと それら混合懸濁液の臨界凝集濃度

鈴木満智子*・西村 拓*・加藤 誠*

Critical Flocculation Concentration of Montmorillonite, Beidellite, Illite
and their Mixed Suspensions

Machiko SUZUKI*, Taku NISHIMURA* and Makoto KATO*

* United Graduate School, Tokyo University of Agriculture and Technology,
Saiwaicho, Fuchu 183-8509, Tokyo Japan

Abstract

Little is known about colloidal properties of beidellite, a member of smectite group. Also, colloidal behavior of mixed-clay suspension is not wholly clear. In this study, critical flocculation concentration (CFC) of Na-saturated montmorillonite, beidellite and illite suspension, and of mixtures between of them was measured. Na-saturated clay minerals having diameter smaller than $2\mu\text{m}$ were mixed with NaCl solution to prepare different electrolyte concentration. Flocculation of these suspensions was detected by transmission of 700 nm wave length light. CFCs of montmorillonite, beidellite and illite were 0.02, 0.005-0.01, and 0.0125-0.025 mol L^{-1} , respectively, depending on clay concentration of 0.3 to 0.1 kg m^{-3} . CFCs of the mixed clay suspension were smaller than the greater CFC of the either single clay suspension. Observation of flocs and x-ray diffraction pattern suggested that binding between different clay minerals occurred in the process of flocculation.

Key words : Flocculation, Critical Flocculation Concentration, Montmorillonite, Beidellite, Illite

1. はじめに

スメクタイトには、高膨潤性のモンモリロナイト、低膨潤性のバイデライトがある(江頭・大坪, 1984)。モンモリロナイトは鉱床の他、八郎瀧や姫路妻鹿港での採取が確認されている。バイデライトについては、研究例が少ないが、有明海での産出(Egashira and Otsubo, 1983)や埼玉県の畑地における検出(Nishimura *et al.*, 2001)が報告されている。Chatterjee *et al.*, (1999)は、分子動力学的にバイデライトの結晶構造を検討したが、バイデライトのコロイド的の性質に関する議論はしていない。

懸濁液中の粘土粒子群の状態が分散状態から凝集状態へ変化するときの電解質濃度を、臨界凝集濃度(Critical Flocculation Concentration, CFC)と呼ぶ。Keren *et*

al., (1988)は、粘土濃度が 1 kg m^{-3} で pH が 9.8 の時、Na モンモリロナイト懸濁液が NaCl 濃度 0.044 mol L^{-1} で凝集すると報告した。さらに粘土濃度の影響について考察した結果、分散凝集状態を検討するときは粘土濃度を 1 kg m^{-3} 以下にすることを推奨している。また、宮原ら(1998)は、Na モンモリロナイト懸濁液の分散凝集を検討し、粘土濃度 0.13 kg m^{-3} の懸濁液が pH10 で $0.01\sim 0.03\text{ mol L}^{-1}$ 以上の NaCl 濃度で凝集し始めたと報告している。黒田・中石(1996)は、粘土濃度 3 kg m^{-3} で pH10 の時、Na モンモリロナイトは 0.012 mol L^{-1} 以上の NaCl 濃度で凝集状態になると報告した。Oster *et al.*, (1980)は、Na モンモリロナイト懸濁液の CFC は、粘土濃度 $0.5\sim 3\text{ kg m}^{-3}$ の時、 0.012 mol L^{-1} になったとしている。

* 東京農工大学大学院 〒183-8509 東京都府中市幸町 3-5-8

キーワード: 分散, 凝集, 臨界凝集濃度, モンモリロナイト, バイデライト, イライト

また, Oster *et al.*, (1980) は, Na イライト懸濁液の CFC は, 粘土濃度 1 kg m^{-3} と 2 kg m^{-3} の時, いずれも 0.055 mol L^{-1} であると報告している。Arora and Coleman (1979) は, Na イライト懸濁液の CFC は pH が 7 から 8.3 へ上昇するのに応じて 0.009 mol L^{-1} から 0.185 mol L^{-1} へ増加したことを, また, Goldberg and Forster (1990) は, Na イライト懸濁液は, 粘土濃度が 10 kg m^{-3} , pH が 7 から 7.6 へ増大するとき, CFC が 0.09 mol L^{-1} から 0.14 mol L^{-1} へ増大したことを報告している。

既往の研究で求められてきた 2:1 型粘土鉱物の CFC は, 主として Na モンモリロナイト, Na イライトの単一種の粘土からなる懸濁液の CFC で, CFC が既知である粘土を混合した懸濁液の凝集過程について触れた研究は少なく, 自然土壌のように複数の粘土鉱物が混在する懸濁液の分散・凝集過程については不明なことが多い。たとえば, 自然粘土から分画したアロフェンとイモゴライトの分散凝集を調べた軽部ら (1998) は, アロフェン懸濁液にイモゴライト懸濁液を 10% 混合して, アロフェンのみの懸濁液と CFC の比較をした。その結果, イモゴライトを 10% 加えることによって, アロフェンは凝集しやすくなることを見出した。

Frenkel *et al.*, (1992) は, 土壌から分画した自然粘土を用いて実験を行い, 精製された標準粘土試料よりも有機物の含まれている自然粘土の CFC が高い傾向にあると共に懸濁液中に腐植酸やクエン酸などを添加することによって標準粘土試料の CFC が高くなったことを報告した。しかし, 2:1 型粘土鉱物を混合した場合に分散凝集がどのように変化するかを検討した研究は行われていない。

本研究では, モンモリロナイト, イライトとの比較を通じてバイデライトのコロイド的性質を調べると共に, 混合粘土懸濁液の凝集について検討した。

2. 実 験

2.1 試料の作成方法

モンモリロナイト, バイデライト, イライトの 3 種類を供試粘土として使用した。いずれも永久荷電が卓越する 2:1 型粘土鉱物である。モンモリロナイトは純度の高いクニピア F (クニミネ工業) を用いた。バイデライトは, USA アイダホ州産の試料粘土を, イライトは, USA モンタナ州シルバーヒル産の試料粘土を用いた。この二つの粘土はいずれもアメリカ粘土学会が Source Clay Project で標準試料として頒布しているものである。スメクタイト族に分類されるモンモリロナイトとバイデライトは, Mg 飽和試料による X 線回折では区別が不可能であるため, 識別は, Lim and Jackson (1986) の方法

に従って Li 飽和粘土の X 線回折によって行った。イライトの識別は, K 飽和, Mg 飽和試料による X 線回折を行った。X 線回折の結果では, 石英, 長石やカオリナイトの検出は, ほとんどなかった。

粘土濃度が高い場合, 周囲の粒子による影響が大きくなるため DLVO 理論の適用が困難である (Keren *et al.*, 1988; Hsu and Liu, 1998)。Keren *et al.*, (1988) や宮原ら (1998) の研究では, Na モンモリロナイト粘土濃度が 0.13 kg m^{-3} から 1 kg m^{-3} で, DLVO 理論が成り立つと報告されているので, これを参考に本研究では, 粘土濃度 0.1 kg m^{-3} , 0.15 kg m^{-3} , 0.2 kg m^{-3} , 0.3 kg m^{-3} の懸濁液を作成した。

また, 複数の粘土鉱物を混合した懸濁液の CFC の変化を明らかにするために, 粘土濃度が 0.3 kg m^{-3} になるように 2 種類の粘土懸濁液を 1:2, 2:1, 1:1 の割合で混合して凝集実験をおこなった。また, 粘土濃度の影響をみるために 1:1 で混合した場合のみ, 0.2 kg m^{-3} , 0.3 kg m^{-3} の 2 種類の粘土濃度で凝集実験を行った。

Na 型粘土懸濁液を以下の操作で調整した (Cancela *et al.*, 1996; Olejnic *et al.*, 1971)。

1) 粘土試料約 15~20 g をイオン交換水約 900 mL と混合し, 沈降法によりストークス径で $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子を採取した。

2) 完全に $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子を採取するためにこの操作を 4 回繰り返す, 粘土濃度が約 12 kg m^{-3} の懸濁液を得た。

3) 粘土懸濁液中の有機物を取り除くために, 粘土懸濁液 400 mL に 34.5% の H_2O_2 溶液 100 mL を加え混合した。その後 105°C で 2 時間加熱した後に, 室温で 24 時間静置し, 気泡が出ないか確認した。気泡が出る場合は, 3) の操作を気泡が出なくなるまで繰り返した。

4) 遠心分離器を用いて上澄み液を除去した後に, Na 飽和するために電解質濃度が 1 mol L^{-1} になるように NaCl 溶液を粘土懸濁液に加える操作を合計で 3 回繰り返した。

5) 粘土懸濁液にイオン交換水を加えて遠心分離し, 上澄み液を除去する操作を 10~15 回繰り返した。その後, 80% エタノール溶液 0.12 L を加え, 24 時間分散させ, 上澄み液を除去した。さらに, イオン交換水で洗浄する操作を AgNO_3 溶液を添加しても上澄み液が白濁しなくなるまで繰り返した。

2.2 測定方法

2.2.1 凝集実験

凝集実験では, 分光光度計 (UVmini-1240 (島津製作所)) を用い, 一定波長の光の懸濁液の透過率を測定し, 光の透過率から光の吸光度を求めた。

$$\text{吸光度} = -\ln\left(\frac{\text{光透過率}(\%)}{100}\right) \quad (1)$$

$$\text{相対吸光度} = \frac{\text{静置後の吸光度}}{\text{懸濁直後の吸光度}} \quad (2)$$

粘土濃度 $0.05 \text{ kg m}^{-3} \sim 0.3 \text{ kg m}^{-3}$ におけるモンモリロナイト懸濁液の吸光度は，透過光の波長が 400 nm の時に最も粘土濃度に敏感であった。しかし，バイデライト，イライトそして混合粘土懸濁液の吸光度は，波長が 700 nm の時に最も鋭敏であった。そのため，本実験では波長が 700 nm の光の透過率から吸光度を決定した。

懸濁液の光透過率の測定は以下の手順で行った。

1) 30 mL 試験管に NaCl 溶液と供試粘土懸濁液を所定の塩濃度，粘土濃度になるように加えた。

あらかじめ NaCl 濃度と沈降体積の関係を検討した結果を参考に，イライト，バイデライト，混合粘土の場合は， 30 mL の試験管に懸濁液を 25 mL (試料高さ 14.4 cm) 入れて実験した。また，粘土濃度 0.3 kg m^{-3} のモンモリロナイトのみ 30 mL (試料高さ 17.4 cm) で実験した。

2) プローブ型超音波分散器で攪拌後，水面から 4 cm の位置で 4 mL 採水し，光透過率を測定した。

3) 約 3 時間静置後，再び採水し，光透過率を測定した。また，沈殿が生じた場合は，試料の沈降体積を求めた。沈降体積は，試験管の上端部から沈降体積上面までの距離と試験管の断面積から上澄み部分の体積を算出し，あらかじめ求めた試験管の全体積からそれを差し引くことによって求めた。

静置前後の懸濁液の光透過率から式 (1) を用いて吸光度を算出し，式 (2) を用いて相対吸光度に換算した。

凝集実験時のモンモリロナイトの pH は 5.8 ，イライトとバイデライトの pH は 5.5 であった。

2.2.2 X線回折

X線回折装置は，Rigaku RAD-2型を用いた。 $\text{Cu-K}\alpha$ 線を管電圧 30 kV ，管電流 10 mA で使用した。混合粘土懸濁液が CFC を示した時の試料を凝集試験終了後，懸濁液の上澄み部と沈殿した粘土懸濁液に分けて採取し，そのまま風乾した後に X線回折を行い，CFC の単一粘土試料の X線回折結果と比較した。

2.2.3 陽イオン交換容量と比表面積

陽イオン交換容量 (CEC) は， Ca 飽和させた粘土試料を NH_4^+ で置換し，置換された Ca の量を原子吸光装置によって測定した。 Ca 飽和させた時のモンモリロナイト，イライト，バイデライトの pH はそれぞれ 5.7 ， 6.0 ， 5.8 であった。また，比表面積は，EGME 法によって求めた。(Table 1)。

3. 結果と考察

3.1 単一粘土鉱物懸濁液の CFC

モンモリロナイト懸濁液，バイデライト懸濁液，イライト懸濁液の CFC を Table 2 に示す。相対吸光度の変化が 0.05 未満になった時の NaCl 濃度を CFC とした。

モンモリロナイトの CFC は，粘土濃度によらず 0.02 mol L^{-1} であった。バイデライトの CFC は，粘土濃度が 0.1 kg m^{-3} のとき 0.01 mol L^{-1} で， $0.15 \text{ kg m}^{-3} \sim 0.3 \text{ kg m}^{-3}$ ではいずれも 0.005 mol L^{-1} であり，今回使用した 3 種類の粘土鉱物の中で最も凝集しやすい傾向を示した。イライトは，粘土濃度が高くなるにつれて凝集しやすくなる傾向を示した。Oster *et al.*, (1980) の研究では，粘土濃度が 1 kg m^{-3} と 2 kg m^{-3} の時に， Na イライトの CFC は，粘土濃度に関わらず一定の 0.055 mol L^{-1} であった

Table 1 Properties of clay minerals

	CEC [$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$]	Specific Surface [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	Charge Density [$\text{mol}_c \text{ m}^{-2}$]
Montmorillonite	0.786*	626	1.256×10^{-6}
Illite	0.163*	60	2.717×10^{-6}
Beidellite	0.553*	46	1.202×10^{-5}

*pH of montmorillonite, illite and beidellite for CEC measurement was 5.7, 6.0 and 5.8, respectively.

Table 2 CFC of NaCl for single clay suspensions

Clay concentration [kg m^{-3}]	CFC		
	Montmorillonite [mol L^{-1}]	Beidellite [mol L^{-1}]	Illite [mol L^{-1}]
0.1	0.02	0.01	0.025
0.15	0.02	0.005	0.015
0.2	0.02	0.005	0.015
0.3	0.02	0.005	0.0125

Table 3 CFC of NaCl for mixed clay suspensions (mol/L) (M : montmorillonite, I : illite, and B : beidellite)

Clay concentration	Mixing ratio	M : I	M : B	B : I
0.2 kg m^{-3}	1 : 1	0.015	0.01	0.0075
	2 : 1	0.015	0.01	0.005
	1 : 1	0.0125	0.01	0.0075
0.3 kg m^{-3}	1 : 1	0.0125	0.01	0.0075
	1 : 2	0.0125	0.01	0.0075

が、本研究では、用いた粘土濃度が低かったため、粘土濃度が高くなるに応じて粘土粒子同士の衝突確率が高くなり、その結果 CFC が低くなったと考えられる。

3.2 粘土鉱物の混在が懸濁液の CFC に及ぼす影響

3.2.1 混合比 1:1 の粘土懸濁液

Table 3 に 2 種類の粘土を混合した時の CFC を示した。表中でモンモリロナイトを M, イライトを I, バイデライトを B として示した。

モンモリロナイトとイライトを 1:1 で混合した場合、粘土濃度 0.2 kg m^{-3} , 0.3 kg m^{-3} の時にイライトのみの CFC と同じ値を示した。これはモンモリロナイトの CFC ($=0.02 \text{ mol L}^{-1}$) よりも低い値であった。NaCl 濃度が $0.0125 \text{ mol L}^{-1}$ と 0.015 mol L^{-1} の時、モンモリロナイトのみの懸濁液は分散状態であり、他方、イライトは凝集的な状態にあったと考えられる。凝集時の混合懸濁液上澄み部の相対吸光度の値は十分小さく、したがって、混

合懸濁液中で、イライト粒子とモンモリロナイト粒子が凝集し、共に沈降していたと考えられる。イライト単一の時と同様に、粒子濃度が高くなると共に CFC は低くなった。混合粘土懸濁液の粘土濃度に応じた CFC の変化は、モンモリロナイトとイライトを混合した場合のみであった。

モンモリロナイトとバイデライトを 1:1 で混合した場合、粘土濃度 0.2 kg m^{-3} , 0.3 kg m^{-3} の懸濁液の CFC はいずれも 0.01 mol L^{-1} で、モンモリロナイトとバイデライトの CFC の中間の値を示した。

バイデライトとイライトを 1:1 で混合した場合、粘土濃度 0.2 kg m^{-3} , 0.3 kg m^{-3} の懸濁液の CFC はいずれも $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$ で、バイデライトとイライトの CFC の中間の値を示し、イライト単一粘土では凝集しない低 NaCl 濃度で凝集した。イライト粒子は、不規則な平面を持つためイライト粒子同士の端-面結合が起こりにく

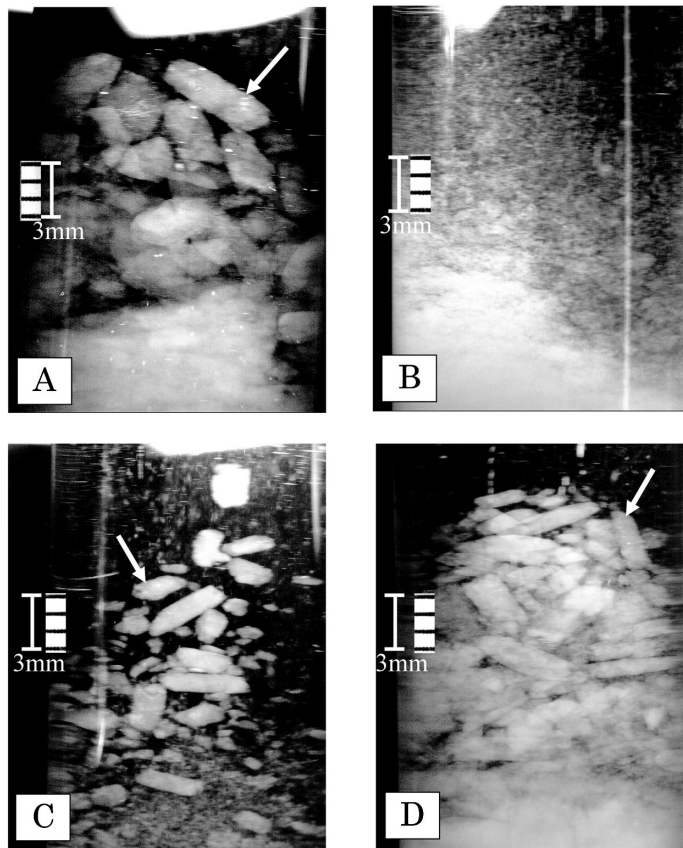


Fig. 1 Tactoids of flocculated clay suspensions (clay concentration is 0.3 kg m^{-3} , NaCl concentration is the corresponding CFC. Arrow in the photographs shows tactoids in the suspension). A : montmorillonite, B : beidellite, C : 1 : 1 mixture of montmorillonite and beidellite, D : 2 : 1 mixture of montmorillonite and beidellite

く、その結果、凝集しにくいと考えられている (Oster *et al.*, 1980)。混合したことで、イライトの端面がバイデライトの平面と結合できるようになり、その結果、凝集しやすくなったのではないかと考えられる。

3.2.2 混合比 1:2, 2:1 の粘土懸濁液の CFC

粘土濃度が 0.3 kg m^{-3} になるように所定の混合比で粘土懸濁液を混合し、CFC を測定した結果を Table 3 に示す。モンモリロナイトとイライトを 1:2 で混合した場合の CFC は、1:1 で混合した場合と同様、 0.3 kg m^{-3} のイライトの CFC ($=0.0125 \text{ mol L}^{-1}$) と同じ値であった。2:1 で混合した場合のみイライトの CFC とは異なり、モンモリロナイトとイライトの CFC の中間の値を示した。

モンモリロナイトとバイデライトを 1:2, 2:1 で混合した場合の CFC は、いずれも 0.01 mol L^{-1} であった。

バイデライトとイライトを 2:1 で混合した場合、バイデライトの CFC と同じ値であり、バイデライトは、イライトと 2:1 で混合した場合を除き、混合することで凝集しにくくなった。

3.3 凝集時のタクトイドの形成

モンモリロナイトは、CFC 以下で面と端、端と端が結合し、電解質濃度が CFC 以上になると、粒子の面と面が結合するといわれている (van Olphen, 1963)。Quirk and Aylmore (1971) は、凝集後に板状のモンモリロナイトが平行に配列してタクトイド (Tactoid) と呼ばれる集合体を形成すると報告している。本研究においても、モンモリロナイトの凝集後の沈降物でタクトイドの形成が観察された。沈降後のタクトイドは円柱状で大き

さは平均長 5.35 mm × 直径 2 mm であった (Fig. 1-A)。

バイデライトでは、タクトイドの形成が見られなかった (Fig. 1-B)。イライト、モンモリロナイトとバイデライトを 1:2 で混合した懸濁液、モンモリロナイトとイライトを 1:1, 1:2, 2:1 で混合した懸濁液でも同様にタクトイドの形成が見られなかった。

モンモリロナイトとバイデライトを 1:1 で混合した場合、凝集時にタクトイドの形成が観察された (Fig. 1-C)。この時のタクトイドは、タクトイドが形成した条件の中では、最も小さく、平均で長さ 3.4 mm × 直径 0.87 mm の円柱体であった。混合状態でタクトイドを形成したモンモリロナイトとバイデライトは、面-面結合を生じていたものと推察される。

モンモリロナイトとバイデライトを 2:1 で混合した場合に形成したタクトイド (Fig. 1-D) は、平均で長さ 4.1 mm × 直径 1 mm の円柱体であった。観察結果からモンモリロナイトの粘土濃度が高い時にタクトイドが大きくなる傾向が見られた (Fig. 1A, C, D)。また、モンモリロナイトの混合割合が高い場合は試験管を揺動すると容易にタクトイドが崩壊したが、バイデライトの混合割合が高くなるにつれてタクトイドは安定になり、試験管に振動を加えてもタクトイドが壊れなくなった。これは、混合粘土懸濁液に形成したタクトイドは、モンモリロナイトのみを含む懸濁液に形成したタクトイドと異なる性質を持つことを示している。すなわち、タクトイド中でモンモリロナイト粒子とバイデライト粒子の間に何らかの相互作用があったものと考えられる。これは、主として Al 八面体層に同型置換があるモンモリロナイト

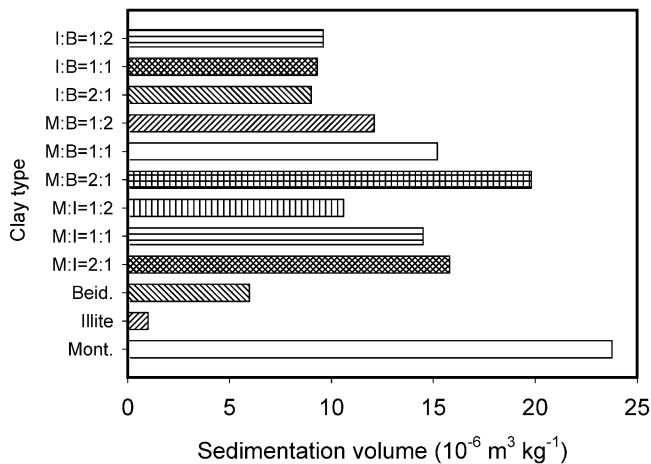


Fig. 2 Sedimentation volume of clay suspensions (M: montmorillonite, I: illite, and B: beidelite. Numbers in the figure denote ratio of clay minerals. Clay concentration is 0.3 kg m^{-3})

粒子同士の相互作用よりも、周囲の粒子に近いSi四面体層に同型置換のあるバイデライト粒子とモンモリロナイト粒子の間の相互作用の方が大きいことが一因ではないかと考えられる。

3.4 沈降体積

粘土の混合に伴う沈降体積の変化を Fig. 2 に示した。モンモリロナイトは、懸濁液中で層間が開きやすく (Norrish, 1954)、Na イオンや水分子の影響で層間が拡大し、その結果、沈降体積が大きくなったと考えられる。モンモリロナイトとイライトまたは、バイデライトを混合した場合、沈降体積が小さくなった。また、バイデライトとイライトを混合した場合は、それぞれ単一の場合よりも大きな沈降体積を示した (Fig. 2)。混合懸濁液のCFCの結果において、イライトとバイデライトを混合した懸濁液では、端-面結合が生じたために凝集しやすくなっているという考察をした。これは、端-面結合によってカードハウス構造を形成した結果、沈降体積が大きくなったと考えたと沈降体積の変化とも一致する。

3.5 X線回折

モンモリロナイトとイライトを1:1で混合した場合の分散試料と沈殿液、そして混合する前のモンモリロナイト、イライトそれぞれの懸濁液のX線回折結果を Fig. 3 に示した。供試粘土試料のX線回折結果を見ると、モンモリロナイトの回折ピークは、1.3 nm, 0.64 nm, 0.32 nmであった。イライトの回折ピークは、1.05 nm, 0.51 nm, 0.33 nmであった。これらは両者を混合した試料の分散試料及び沈殿液のピークと一致した (Fig. 3)。

バイデライトとイライトを1:1で混合した場合の分散試料、沈殿液、そして混合する前のバイデライト、イライトそれぞれの懸濁液のX線回折結果を Fig. 4 に示した。バイデライトの回折ピークは、0.75 nm, 0.36 nmであった。これらは両者を混合した試料の分散試料及び沈殿液のピークと一致した (Fig. 4)。

X線回折では、モンモリロナイト-イライト、イライト-バイデライトいずれの混合懸濁液においても沈殿物に二つの粘土鉱物が含まれていたことが明らかである。単一種の粘土だけでは凝集しないNaCl濃度において凝集沈殿した沈殿物に、沈殿しないはずの粘土鉱物が含まれており、このことから異種の粘土鉱物間で結合が起きていたことが示唆される。この結果は、凝集実験で、モンモリロナイトのみでは凝集しないNaCl濃度において、二種 (モンモリロナイトとイライトもしくはバイデライト) の粘土鉱物が共存する懸濁液では凝集が生じた結果とも一致している。

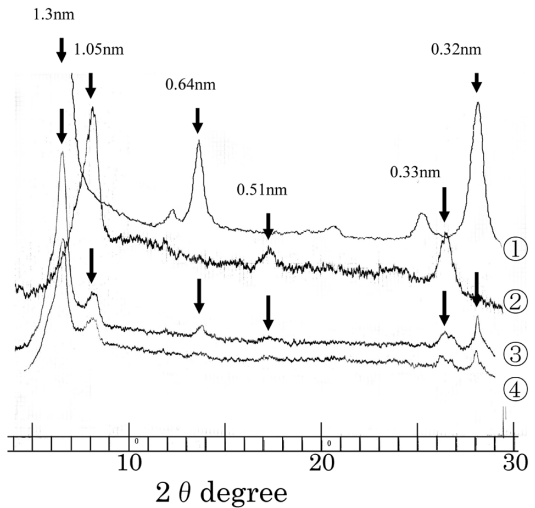


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of montmorillonite, illite and their mixture. (clay concentration is 0.3 kg m^{-3})

- ① montmorillonite
- ② illite
- ③ supernatant of 1:1 mixed clay suspension
- ④ sediment of 1:1 mixed clay suspension

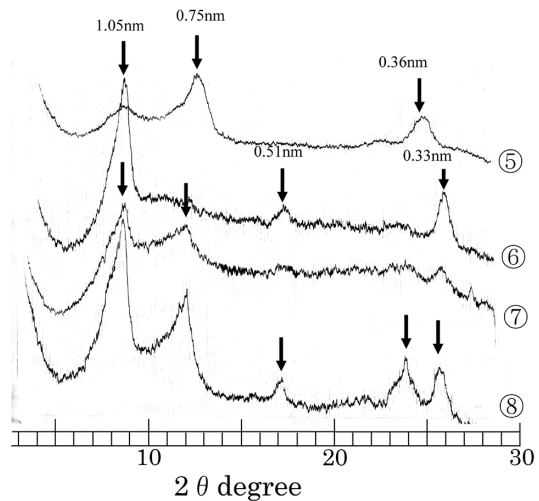


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of beidellite, illite and their mixture (clay concentration is 0.3 kg m^{-3})

- ⑤ beidellite
- ⑥ illite
- ⑦ supernatant of 1:1 mixed clay suspension
- ⑧ sediment of 1:1 mixed clay suspension

4. ま と め

本研究では、今まで測定例のないバイデライトのCFCを測定すると共に、一種類の粘土を含む懸濁液のCFCと複数の粘土鉱物を含む粘土懸濁液のCFCの比較を行った。

モンモリロナイトとバイデライトは、同じ2:1型のスメクタイト族の粘土鉱物であるが、全く異なった凝集傾向を示した。バイデライトは、モンモリロナイトに比べてCFCが低く、またモンモリロナイトは、粘土粒子が凝集してタクトイドを形成したが、バイデライトではタクトイドは形成しなかった。

モンモリロナイトは、イライト、バイデライトと混合するとCFCが低下した。逆に、バイデライトは、2:1の割合でイライトと混合した場合を除き、他の粘土鉱物と混合することでCFCが高くなる傾向を示した。イライトはCFCがより高いモンモリロナイトと混合したときはイライト単独の懸濁液と同じもしくは若干高いCFCに、CFCの低いバイデライトと混合したときには、イライト単独の懸濁液よりも低いCFCを示した。

モンモリロナイトとバイデライトを混合した場合、沈降物がタクトイド構造を示したが、モンモリロナイトとイライト、バイデライトとイライトの混合粘土懸濁液においてはタクトイドが観察されなかった。また、モンモリロナイトの沈降体積は、他の粘土鉱物と混合することで著しく減少したが、イライト、バイデライトの沈降体積は、どの粘土鉱物と混合しても増加する傾向を示した。

凝集実験後に採取した試料のX線回折では、分散状態にあると考えられる粘土鉱物を含むにもかかわらず沈殿物と分散試料のX線回折結果と懸濁液に含まれる粘土鉱物単独のX線回折結果が、同じ回折ピークを示した。

以上の結果は、混合粘土懸濁液における凝集では、個々の粘土粒子が別々に凝集するだけでなく、異種の粘土鉱物粒子が結合して凝集体を生じている可能性を示唆していると考えられる。

引用文献

Arora, H.S. and Coleman, N.T. (1979) : The influence of electrolyte concentration of flocculation of clay suspensions, *Soil Science*, **127** : 134-139.

Cancela, D.G., Taboada, R.E., Huertas, F.J., Laguna, H. A. and Rasero, S.F. (1996) : Interaction of trialkyl phosphates with montmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, **44** : 170-180.

Chatterjee, A., Iwasaki, T., Ebina, T. and Miyamoto, A. (1999) : A DFT study pm clay-cation-water interaction in montmorillonite and beidellite, *Computation Materials Science*, **14** : 119-124.

Egashira, K. and Otsubo, M. (1983) : Swelling and mineralogy of smectites in paddy soils derived from marine alluvium, Japan, *Geoderma*, **29** (2) : 119-127.

江頭和彦・大坪政美 (1984) : 浅海底堆積物中に含まれるスメクタイトの低膨潤性, *日本土壤肥料科学雑誌*, **55** : 321-324.

Frenkel, H., Fey, M.V. and Levy, G.J. (1992) : Organic and Inorganic Anion Effects on Reference and Soil Clay Critical Flocculation Concentration, *Soil Science Society of America Journal*, **56** : 1762-1766.

Goldberg, S. and Forster, H.S. (1990) : Flocculation of Reference Clays and Arid-Zone Soil Clays, *Soil Science Society of America Journal*, **54** : 714-718.

Hsu, J.P. and Liu, B.T. (1998) : Critical Coagulation Concentration of a Colloid Suspension at High Particle Concentrations, *Journal of Physicals Chemical*, **102** : 334-337.

軽部重太郎・杉本英夫・藤平雅巳・中石克也 (1998) : アロフェンとイモゴライトの分散凝集と荷電特性, *農業土木学会論文集*, **196** : 103-110.

Keren, R., Shainberg, I. and Klein, Eva (1988) : Settling and Flocculation Value of Sodium-Montmorillonite Particles in Aqueous Media, *Soil Science Society of America Journal*, **52** : 76-80.

黒田芳弘・中石克也 (1996) : アルカリ状態におけるNa-モンモリロナイト・水系の分散・凝集に及ぼす塩濃度の影響, *粘土科学*, **36** : 1-8.

Lim, C.H. and Jackson, M.L. (1986) : Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating, *Clays and Clay Minerals*, **34** : 346-352.

宮原和己・足立泰久・中石克也 (1998) : モンモリロナイト懸濁液の凝集速度測定に対する光学的手法の有効性の検討, *農業土木学会論文集*, **195** : 69-75.

Nishimura, T., Nakano, K., Kato, M. and Miyazaki, T. (2001) : Critical coagulation concentration and permeability of the Fukaya clayey soils, *Clay Science for Engineering* ed. K. Adachi & M. Fukue, pp. 291-295, Balkema Publ.

Norrish, K. (1954) : The swelling of Montmorillonite, *Discission of the Faraday Society*, **18** : 120-134.

- Olejnik, S., Posner, A.M. and Quirk, J.P. (1971) : Adsorption of pyridine *N*-Oxide onto montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, **21** : 191-198.
- Oster, J.D., Shainberg, I. and Wood, J.D. (1980) : Flocculation value and gel structure of Sodium/Calcium Montmorillonite and Illite suspensions, *Soil Science Society of America Journal*, **44** : 955-959.
- Quirk, J.P. and Aylmore, L.A.G. (1971) : Domains and quasi-crystalline regions in clay systems, *Soil Science Society of America Proceedings*, **35** : 652-654.
- van, Olphen, H. (1963) : An introduction to clay colloid chemistry. pp. 59-108, A division of John Wiley & Sons NY.

要 旨

モンモリロナイト, バイデライト, イライトとそれらの混合粘土懸濁液における NaCl の臨界凝集濃度 (CFC) を検討した。700 nm の可視光を用いて懸濁液の光透過率を測定することで分散凝集を判断した。バイデライト, モンモリロナイト, イライトの CFC は, 粘土濃度 $0.3 \sim 0.1 \text{ kg m}^{-3}$ においてそれぞれ $0.005 \sim 0.01$, 0.02 , $0.0125 \sim 0.025 \text{ mol L}^{-1}$ であった。2 種の粘土からなる混合粘土懸濁液は, 両粘土の CFC の中間の値あるいは低い方の値と同じ値を示した。光透過度, X 線回折の結果から, 混合粘土懸濁液では, 異種の粘土粒子が結合して沈降した可能性が示唆された。

受稿年月日: 2006 年 1 月 6 日

受理年月日: 2006 年 4 月 20 日