

# イモゴライトの混合がモンモリロナイトおよび カオリナイトの分散凝集特性に及ぼす影響

馬 玉露\*・軽部重太郎\*\*

## Effects of Imogolite Addition on Colloidal Stability of Montmorillonite and Kaolinite

Yu Lu MA\* and Jutarō KARUBE\*\*

\* United Graduate School of Agricultural Science, Tokyo University of Agriculture and  
Technology, 3-21-1 Chuo, Ami-machi, Ibaraki-ken, 300-0393, Japan

\*\* Faculty of Agriculture, Ibaraki University, 3-21-1 Chuo, Ami-machi,  
Ibaraki-ken, 300-0393, Japan

### Abstract

Effects of imogolite addition on colloidal stability of montmorillonite and kaolinite were examined to clarify the colloidal properties of imogolite which coagulates in alkaline condition. One to one mixture of montmorillonite and imogolite coagulated at any pH. Observation through transmission electron microscope revealed that montmorillonite and imogolite, including the mixture with lower imogolite concentration, mutually flocculated (formed a domain) at any pH. Non-deferrated kaolinite coagulated below pH 5.9 and dispersed above pH 6.0, whereas 5% imogolite added sample showed the opposite stability. Deferrated kaolinite dispersed above pH 4.2, whereas 10% imogolite added sample coagulated at any pH. All the imogolite added samples microscopically flocculated both under acidic and alkaline conditions. In acidic conditions, it was attributed to the electrostatic attraction between permanent negative charge of crystalline clay minerals and variable positive charge of imogolite. In alkaline conditions, it was considered to be resulted by the neutralized surface charge of imogolite.

**Key words** : imogolite, montmorillonite, kaolinite, colloidal stability, charge characteristics

## 1. はじめに

イモゴライトは酸性で分散しアルカリ性で凝集するユニークな粘土鉱物である (Horikawa, 1975; Harsh *et al.*, 1992; Karube, 1998)。イモゴライトは電荷ゼロ点 (PZNC) が pH 6.0 付近にあり、それより高い pH では負電荷が卓越する (Clark and McBride, 1984; 軽部, 2003)。それにもかかわらず凝集する。この特異な凝集の原因について、Horikawa (1975) はイモゴライトの負電荷がチューブの内表面に発現し、アルミナ八面体を隔てた外表面ではその影響が弱まるためと考察した。また、

Harsh *et al.* (2002) および Tsuchida *et al.* (2005) は正イオンがチューブ内部に入って負電荷を中和する可能性があるとして述べている。

軽部ら (1998) はアロフェンにイモゴライトを 10% 混合するとアルカリ性でのアロフェンの分散性が低下することを報告した。それは、イモゴライトがアルカリ性で他の粘土鉱物を凝集させる機能を持つことを示唆する。そこで、ここではモンモリロナイトとカオリナイトにイモゴライトを添加して、その分散性に及ぼす影響を調べることによりイモゴライトの性質を明らかにしようとした。

\* 東京農工大学大学院連合農学研究科 〒300-0393 茨城県稲敷郡阿見町中央 3-21-1

\*\* 茨城大学農学部 〒300-0393 茨城県稲敷郡阿見町中央 3-21-1

キーワード: イモゴライト, モンモリロナイト, カオリナイト, 分散凝集特性, 荷電特性

モンモリロナイトは平坦面に永久負電荷を持ち、pH 6.5付近で結晶端の変異電荷が変化する (Ahmad and Karube, 1998) が、塩濃度が低い場合にはすべての pH で分散する。カオリナイトは基本的に平坦面に電荷を持たないと考えられているが、実際には少しの負電荷が存在する場合もある (中原, 2003) ため、アルカリ性で結晶端に変異負電荷が発現するとよく分散する。また、pH が低下すると変異電荷が正になり凝集し易くなる。このように、モンモリロナイトとカオリナイトは異なる特徴を持つとともに、アルカリ性で分散するという点でイモゴライトとは反対の性質を持つ。そこで、これら二つの粘土鉱物にイモゴライトを混合したときの分散凝集特性の変化から、イモゴライトの性質を調べた。

## 2. 実 験

### 2.1 実験試料

イモゴライトとして脱鉄処理および2%炭酸ナトリウム処理をした北上イモゴライト (Karube, 1998) を用いた。モンモリロナイトとしてはクニピアF (クニミネ工業) の負電荷を  $\text{Na}^+$  で飽和したモンモリロナイト (Ahmad and Karube, 1998) を用いた。カオリナイトとしては入来カオリン (岩本鉱産) の粒径  $< 1.2 \mu\text{m}$  以下の負電荷を  $\text{Na}^+$  で飽和したものを用了。なお、カオリナイトについては、和田 (2001) の方法に準じて脱鉄処理および常温で5%炭酸ナトリウム処理をした試料も用了。いずれの試料も透析して平衡外液濃度が  $1 \text{ mS m}^{-1}$  以下になったものを用了。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 濁度による粘土の分散性の測定

濃度  $0.2 \text{ kg m}^{-3}$  のモンモリロナイトとイモゴライト懸濁液を用意し、容積割合1:0, 1:0.1, 1:0.5, 1:1, 0:1で混合した。混合割合は質量割合と同じである。

カオリナイトは少量のイモゴライトで凝集したので、カオリナイトの濃度を常に  $80 \text{ g m}^{-3}$  とし、カオリナイトとイモゴライトの質量割合が1:0, 1:0.05, 1:0.1, 0:1となるようにイモゴライトを添加した。イモゴライトだけの場合の濃度は  $8 \text{ g m}^{-3}$  とした。

混合試料を  $50 \text{ cm}^3$  スクリュー瓶にとり、少量の HCl または NaOH で pH を変えた。それ以外の電解質は一切加えなかった。試料の一部を取って pH を測定し、各試料を手で1分間よく振ってから15分間超音波をかけ、再び1分間よく振って24時間静置することを3回繰り返した。pH が安定してから24時間静置した試料の液表面層部をピペットで約  $10 \text{ cm}^3$  取り、タンゲン光使用の卓上濁度計 (東京光電製 MODEL TY-4D) で側面から散乱光強度を測定した。濁度測定後に試料の pH を測定し

た。確認のため、一部の試料については設定を変えて透過光強度でも濁度を測定した。

#### 2.2.2 イオン交換法によるカオリナイトの荷電特性の測定

軽部ら (1998) の方法に準じてカオリナイトに  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  を吸着させ、それを  $\text{KNO}_3$  で交換抽出した。 $50 \text{ cm}^3$  スクリュー瓶に約  $1 \text{ g}$  の粘土試料を取り、濃度が全体で  $0.02 \text{ M}$  になるように  $0.4 \text{ M}$  の  $\text{NaCl}$  を  $2 \text{ cm}^3$  加え、HCl と NaOH で pH を調整した後、全体を  $40 \text{ cm}^3$  にした。そして24時間振とう後、試料の一部を取って pH を測定した。遠心管の質量を測っておき、試料を遠心管に移して、遠心沈殿させて、上澄み液を  $50 \text{ cm}^3$  のスクリュー瓶に採取した (飽和液)。試料全体の質量を沈殿管に入ったまま測定した後、 $1 \text{ M KNO}_3$  を加えて遠心分離し、その上澄み液を  $100 \text{ cm}^3$  スクリュー瓶にとることを3回繰り返した (抽出液)。この飽和液と抽出液の  $\text{Na}^+$  の濃度を原子吸光法で、 $\text{Cl}^-$  の濃度をチオシアン酸水銀法 (II) で定量した。定量した  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の総量から間隙水中の各イオン量を差し引いて、イオン交換容量 (CEC と AEC) を求めた。

#### 2.2.3 電子顕微鏡観察

分散凝集特性を測定した試料と同じものを濃度約  $0.04 \text{ kg m}^{-3}$  にして別に作成し、軽く攪拌した後カーボン補強コロジオン膜貼付メッシュに約  $1 \text{ mm}$  の厚さに付着させ、乾燥後透過型電子顕微鏡で観察した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 モンモリロナイトとイモゴライトの混合試料

#### 3.1.1 分散凝集特性

モンモリロナイトにイモゴライトを混合した試料の分散凝集特性を図-1に示す。モンモリロナイトはすべての pH で分散した。モンモリロナイトに対するイモゴライトの1:0.1混合試料は pH 2.7以下で凝集し、pH 3.0以上で分散した。ただし、分散は不完全で比濁度がモンモリロナイトより低くなり、容器底部にわずかに沈殿物が見られた。1:0.5混合試料は pH 3.3以下で凝集し、pH 3.5以上で不完全に分散した。この場合、1:0.1混合試料と比べると比濁度が低く、多くの沈殿物が見られた。

1:1混合試料はすべての pH で凝集した。酸性ではイモゴライトが正の電荷を発現するため、モンモリロナイトの永久負電荷との相互引力により凝集したと考えられる。アルカリ性で凝集した理由に関しては3.2.2でまとめて考察する。

#### 3.1.2 電子顕微鏡観察結果

モンモリロナイトに対するイモゴライト1:0.5混合試料の電子顕微鏡写真を写真-1に示す。酸性 (pH 4.4)

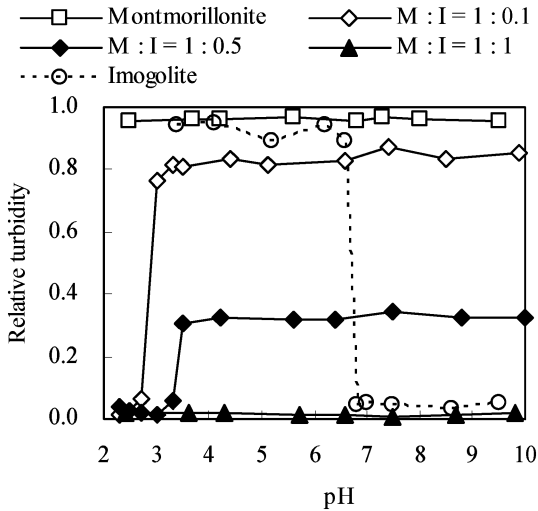


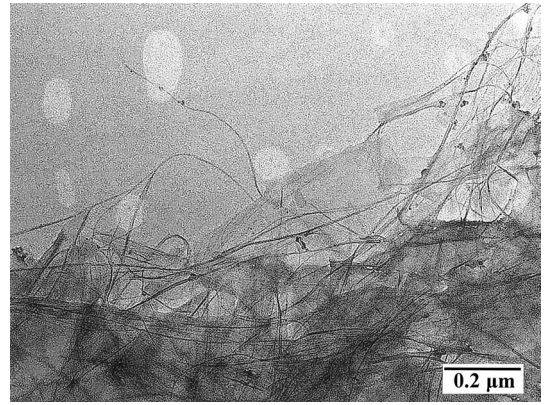
図-1 モンモリロナイトとイモゴライト混合試料の分散凝集特性（散乱光による， $c=0.2\text{ kg m}^{-3}$ ）  
M：モンモリロナイト，I：イモゴライト  
比濁度は，試料が分散すると1に，凝集すると0に近づく。

Fig. 1 Colloidal stability of montmorillonite, imogolite, and their mixtures. (measured using scattered light,  $c=0.2\text{ kg m}^{-3}$ )  
M: montmorillonite, I: imogolite  
Relative turbidity approaches 1 when dispersed and 0 when coagulated.

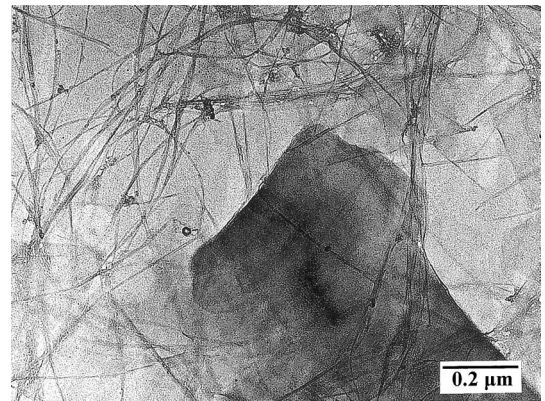
でイモゴライトの繊維状粒子が細くなっていることから，イモゴライトが分散する（Karube, 1998）ことが分かる。同時に，イモゴライトがモンモリロナイトの面の部分に貼り付いて凝集することが分かる。

アルカリ性（pH 9.4）でイモゴライトの繊維状粒子が太くなった状態でモンモリロナイトの面の部分に貼り付いていることから，イモゴライト同士の凝集がモンモリロナイトとの凝集に優先して進行すると思われる。もしイモゴライトがモンモリロナイトの面に優先的に貼り付いた場合，イモゴライトは太くならないと考えられるからである。

イモゴライトの混合割合を変えた電子顕微鏡観察によれば，イモゴライトとモンモリロナイトは，混合割合にかかわらず酸性でもアルカリ性でも凝集した。図-1で1:0.5, 1:0.1混合試料が不完全に分散したのは，マイクロには凝集しても凝集体が十分大きくならない場合，モンモリロナイトの影響が大きいため，測定時間内に沈殿しないことによると考えられる。



M:I=1:0.5 pH 4.4



M:I=1:0.5 pH 9.4

写真-1 モンモリロナイトとイモゴライト混合試料の電子顕微鏡写真

Photo 1 Transmission electron micrographs of montmorillonite-imogolite mixtures.

## 3.2 カオリナイトとイモゴライトの混合試料

### 3.2.1 分散凝集特性と荷電特性

カオリナイト非脱鉄試料は，pH 5.9以下で凝集し，pH 6.0以上で分散した（図-2）。pH 6.0以上で分散するのは，pHが高くなると負電荷が増大し，正電荷がゼロに近づくためである（図-3）。pH 5.9以下で凝集するのは，カオリナイトの負電荷が相対的に減少し，正電荷が発現するためである。ただし，正電荷は負電荷と比べれば少ない。カオリナイト非脱鉄試料にイモゴライトを約5%混合すると，酸性で分散しアルカリ性では凝集した（図-2）。酸性で分散したのは，イモゴライトの正電荷のためと考えられる。さらに1:0.1混合試料では，酸性側の濁度がアルカリ性でのカオリナイトのそれよりも高くなった。この場合，加えたイモゴライトの濃度は濁度として感知できないほど低いので，この濃度増加はイモゴ

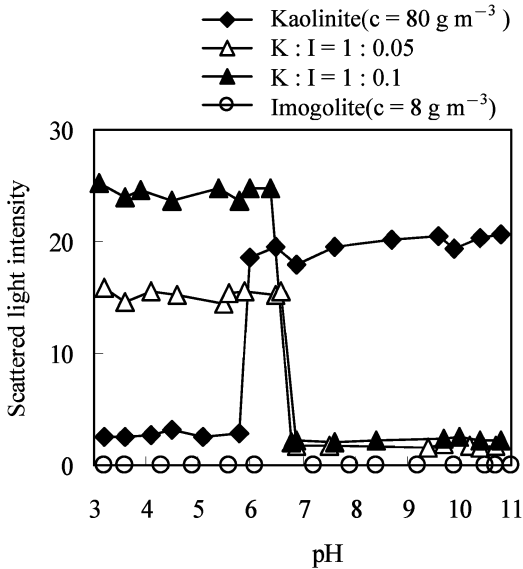


図-2 カオリナイト（非脱鉄）とイモゴライト混合試料の分散凝集特性（散乱光による）  
 K：カオリナイト，I：イモゴライト  
 散乱光強度は，試料が分散すると高くなる．イモゴライトは酸性で分散するが，混合時の濃度が低いため散乱光強度が感知されなかった．

Fig. 2 Colloidal stability of kaolinite (non-deferrated) and kaolinite-imogolite mixtures (measured using scattered light).  
 K : kaolinite, I : imogolite  
 Scattered light intensity increases when dispersed. Although imogolite disperses in acidic conditions, scattered light was imperceptible due to low concentration.

ライトを加えたための濃度増加によるものではなく、実際にカオリナイトがよく分散したためと考えられる。

このことに関して、図-2 で用いた散乱光強度は試料の濃度によっては濃度と一価関係にならないことがあるため、透過光強度を用いてこの関係を確認した (図-4)。その結果、透過光強度でも基本的に同じ結果になること、つまり、カオリナイトにイモゴライトを約10%加えると、酸性でアルカリ性のカオリナイトよりもよく分散することが確かめられた。

カオリナイト脱鉄試料は pH 4.2 以上で分散した (図-5)。脱鉄試料は非脱鉄試料に比べてすべての pH で負電荷が大きくなるためである (図-3)。酸性では正電荷が発現するが、負電荷と比べれば小さい。これにイモゴライトを約10%混合するとすべての pH で凝集した (図-5)。酸性で凝集したのは、脱鉄処理で全般に負電荷が増加し

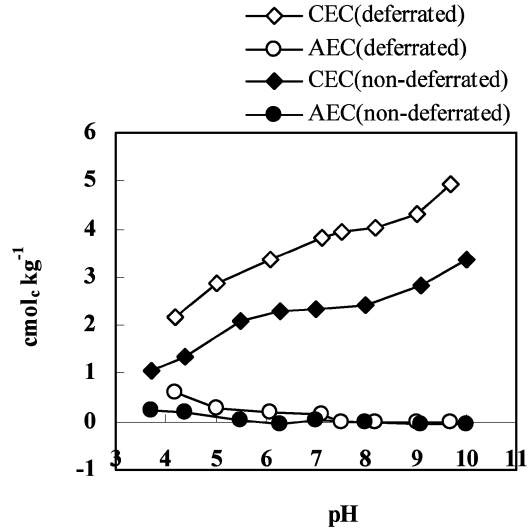


図-3 カオリナイト（非脱鉄と脱鉄）の荷電特性 (0.02 M NaCl で測定)

Fig. 3 Charge characteristics of kaolinite (non-deferrated and deferrated) (measured with 0.02 M NaCl).

たことにより、イモゴライトの正電荷との間の相互引力が優勢になったためと考えられる。アルカリ性で凝集する原因については以下の電子顕微鏡観察結果で考察する。

3. 2. 2 電子顕微鏡観察結果

カオリナイト非脱鉄試料に対するイモゴライト 1 : 0.5 混合試料の電子顕微鏡写真を写真-2 に示す。pH 4.4 (分散状態) でも pH 10.4 (凝集状態) でもイモゴライトがカオリナイトの面の部分に貼り付いていた。このことから、ミクロに見るとカオリナイトとイモゴライトは常に凝集すると考えられる。pH 4.4 では、カオリナイトの面の部分に弱い永久負電荷が存在すると考えられるのに対し、イモゴライトは正の変異電荷を持つからである。

pH 10.4 で凝集する理由としては、イモゴライトの表面が電気的に中性になり、粒子間のファン・デル・ワールス引力が優勢になるためと考えられる。イモゴライトが永久正電荷をもつ可能性を仮定する報告 (Gustafsson, 2001) もあるが、アルカリ性でイモゴライト同士が凝集することを考慮すれば、電気的に中性になると考えるのが順当と思われる。もしアルカリ性でイモゴライトの表面に正電荷の影響があるとすれば、イモゴライトは太くなる前にカオリナイトや、特に永久負電荷をもつモンモリロナイトの面に貼り付くと考えられる。

マクロに見ると pH 4.4 では分散した。これは、図-6



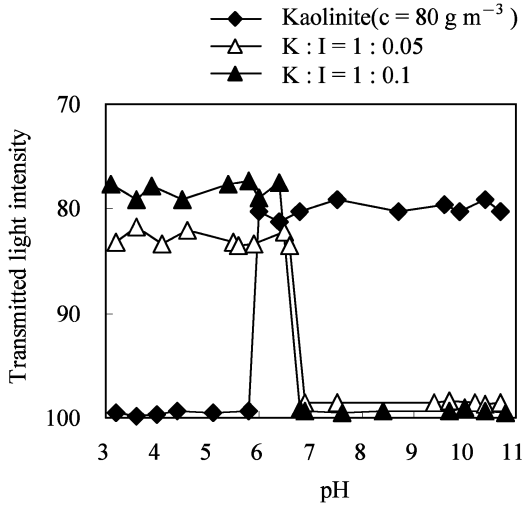


図-4 カオリナイト（非脱鉄）とイモゴライト混合試料の分散凝集特性（透過光による）  
 K：カオリナイト，I：イモゴライト  
 光透過率は，試料が分散すると低くなる．図-2との対比のため縦軸を反転した．

Fig. 4 Colloidal stability of kaolinite (non-deferrated) and kaolinite-imogolite mixtures (measured using transmitted light).  
 K : kaolinite, I : imogolite  
 Transmitted light intensity decreases when dispersed. Ordinate was inverted for comparison with Fig. 2.

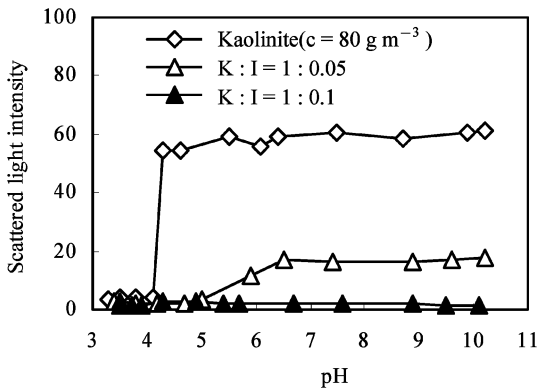
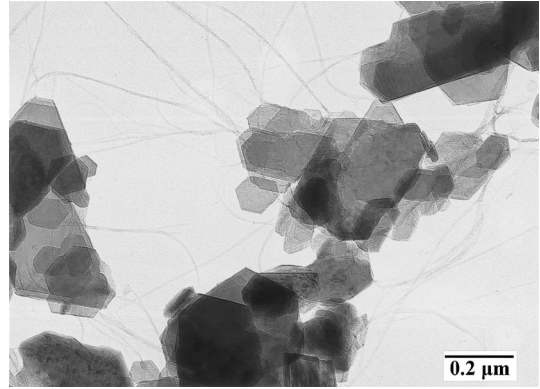
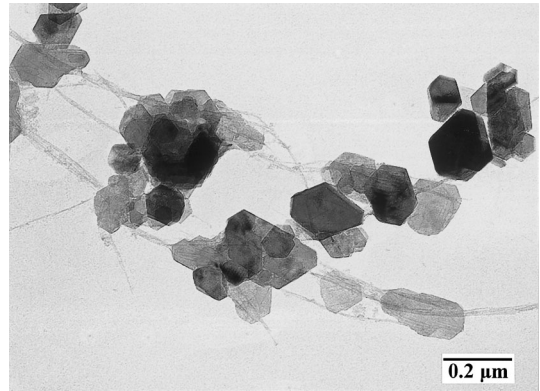


図-5 カオリナイト（脱鉄）とイモゴライト混合試料の分散凝集特性（散乱光による）

Fig. 5 Colloidal stability of kaolinite (deferrated) and kaolinite-imogolite mixtures (measured using scattered light).



K : I = 1 : 0.1 pH 4.4 (dispersed)



K : I = 1 : 0.05 pH 10.4 (coagulated)

写真-2 カオリナイトとイモゴライト混合試料の電子顕微鏡写真

Photo 2 Transmission electron micrographs of kaolinite-imogolite mixtures.

のように，凝集した粒子の外に広がっているイモゴライトが互いに正電荷を発現して反発するからと考えられる。pH 10.4でマクロに見ても凝集する理由は，凝集した粒子の外側に広がったイモゴライト粒子の表面が電気的に中性であるため，イモゴライトが互いに凝集することによって考えられる。

#### 4. ま と め

(1) モンモリロナイトはすべての pH で分散するが，イモゴライトを 1 : 1 で混合したモンモリロナイトは，すべての pH で凝集した。イモゴライトの混合割合が低く不完全に分散する場合も，電子顕微鏡観察によれば，モンモリロナイトとイモゴライトはすべての pH で相互に凝集した。酸性で凝集するのは，モンモリロナイトの永久負電荷とイモゴライトの変異正電荷の引力のためと考えられた。

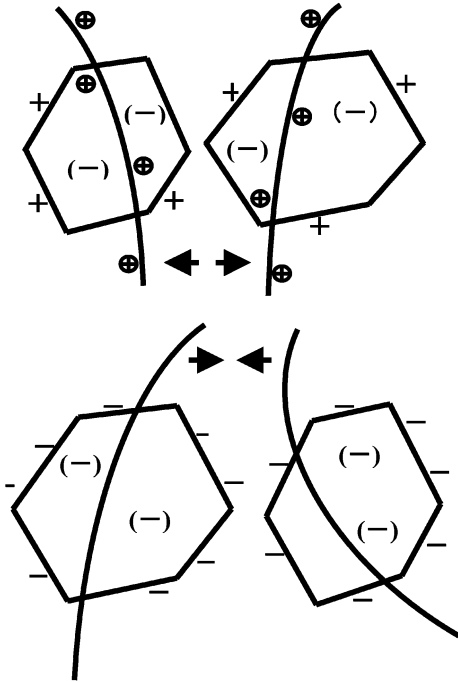


図-6 カオリナイトとイモゴライト混合試料の電子顕微鏡写真の説明図

(上：酸性；ミクロには凝集，マクロには分散する)  
(下：アルカリ性；ミクロにもマクロにも凝集する)

Fig. 6 Illustrations explaining the transmission electron micrographs of kaolinite-imogolite mixtures.

(upper : acidic ; flocculated in microscopic and dispersed in macroscopic observation)  
(lower : alkaline ; flocculated both in microscopic and macroscopic observation)

(2) カオリナイト非脱鉄試料は、pH 5.9 を境にして酸性で凝集しアルカリ性で分散した。イモゴライトを約5% 加えると、逆に酸性で分散しアルカリ性で凝集した。酸性で分散したのは、イモゴライトの変異正電荷が優勢になったためと考えられた。ただし、この場合もミクロに見るとイモゴライトは pH にかかわらずカオリナイトの面に貼り付いて凝集した。

(3) カオリナイト脱鉄試料は非脱鉄試料より全体に負電荷が大きくなり、pH 4.2 以上で分散した。これにイモゴライトを約10% 加えるとすべての pH で凝集した。酸性で凝集したのは、脱鉄処理によってカオリナイトの負電荷がやや増加したことにより、イモゴライトの変異正電荷との間の引力が優勢になったためと考えられた。

(4) ミクロに見ると、すべてのイモゴライト混合試料

は酸性でもアルカリ性でも相互に凝集した。酸性ではイモゴライトの変異正電荷と結晶性粘土鉱物の永久負電荷の引力のためであり、アルカリ性ではイモゴライトの表面が電氣的に中性になるためと考えられた。

## 引用文献

- Ahmad, M.M. and Karube, J. (1998) : Effects of salts and pH on the critical coagulation concentration of montmorillonite. *Trans. Jpn. Soc. Irrig. Drain. Reclam. Eng.*, **195** : 93-99.
- Clark, C.J. and McBride, M.B. (1984) : Cation and anion retention by natural and synthetic allophane and imogolite. *Clays and Clay Minerals*, **32** : 291-299.
- Gustafsson, J.P. (2001) : The surface chemistry of imogolite. *Clays and Clay Minerals*, **49** : 73-80.
- Harsh, J.B., Chorover, J. and Nizeyimana, E. (2002) : Allophane and imogolite. pp. 291-322. In J.B. Dixon and D.G. Schulze (ed.) *Soil mineralogy with environmental applications*. SSSA Book Series No. 7. SSSA, Madison, WI.
- Harsh, J.B., Traina, S.J., Boyle, J. and Yang, Y. (1992) : Adsorption of cations on imogolite and their effect on surface charge characteristics. *Clays and Clay Minerals*, **40** : 700-706.
- Horikawa, Y. (1975) : Electrokinetic phenomena of aqueous suspensions of allophane and imogolite. *Clay Science*, **4** : 255-263.
- Karube, J. (1998) : Hysteresis of the colloidal stability of imogolite. *Clays and clay minerals*, **46** : 583-585.
- 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.
- 軽部重太郎 (2003) : イモゴライトの荷電特性と分散凝集. *農業土木学会講演会*, 286-287.
- 中原 治 (2003) : 土のコロイド現象. 学会出版センター, p 34.
- Tsuchida, H., Ooi, S., Nakaishi, K. and Adachi, Y. (2005) : Effects of pH and ionic strength on electrokinetic properties of imogolite. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Eng. Aspects*, **265** : 131-134.
- 和田信一郎 (2001) : 風化浮石からのアロフェンの分離精製法. *粘土科学*, **4** : 242-248.

## 要 旨

アルカリ性で凝集するイモゴライトの性質を明らかにするため、モンモリロナイトとカオリナイトの分散凝集特性に対するイモゴライト添加の影響を調べた。イモゴライトを1:1で混合したモンモリロナイトはすべてのpHで凝集した。電子顕微鏡観察によれば、イモゴライトとモンモリロナイトは、イモゴライトの混合割合が低い場合を含めてすべてのpHで相互に凝集した。非脱鉄カオリナイトはpH 5.9以下で凝集しpH 6.0以上で分散したが、約5%のイモゴライト添加で分散凝集特性が逆転した。ミクロに見ると、すべてのイモゴライト混合試料は酸性でもアルカリ性でも凝集した。その理由は、酸性ではイモゴライトの変異正電荷と結晶性粘土鉱物の永久負電荷の引力のため、アルカリ性ではイモゴライトの表面が電氣的に中性になるためと考えられた。

受稿年月日：2007年4月20日

受理年月日：2007年9月7日