

石英からのカオリナイト粒子脱離に及ぼす pH とイオン強度の影響†

長崎晋也 ††

田中知 ††

鈴木篤之 ††

石英表面に付着させたカオリナイト粒子の脱離に及ぼす溶液の pH とイオン強度の影響を、カラム法により測定した。pH 条件によらず、イオン強度が小さい場合にカオリナイト粒子の脱離が観測され、それ以上のイオン強度ではカオリナイト脱離が発生しないという臨界イオン強度が存在することがわかった。石英とカオリナイト粒子の実測あるいは推定した表面電位を用いて計算した電気二重層ポテンシャルとファンデルワールスポテンシャルから、石英とカオリナイト粒子の間に作用する全相互作用ポテンシャルを計算した。その結果、実測した臨界イオン強度は全相互作用ポテンシャルのバリアから予測した臨界イオン強度と比較的一致することがわかった。

The effects of pH and ionic strength of eluting solutions on the release of kaolinite particles from quartz surfaces were investigated in a packed column. Flowing of eluting solutions of low ionic strength resulted in the release of kaolinite particles regardless of pH, and there was a critical ionic strength above which no release of particles took place. We calculated the double layer potentials with surface potentials (measured or estimated) and the van der Waals potentials to obtain the total interaction potentials between quartz and kaolinite particles. It was found that the critical ionic strength observed relatively agreed with that predicted from the barrier of total interaction potentials.

1. 序論

地下水コロイドは、無機および有機分子、その両者の混合物質、あるいは微生物などから構成されている [1]。それらは、鉱物の風化生成物の破片や混合金属イオンの加水分解沈殿物、フミン物質やそれに金属イオンが吸着した溶存有機炭素や生物コロイドを含んでいる。無機系の地下水コロイドの中では、モンモリロナイトやイライト、カオリナイトなどが粘土粒子系のコロイド粒子であると考えられる。

近年、地下水における核種の移行挙動に及ぼすコロイド粒子の重要性が認識されるようになってきた。放射性核種のコロイド形成には、その核種自体がコロイド粒径を有するほどに重合化する真性コロイド形成と、共存する地下水コロイドに核種が吸着してコロイド化する擬似コロイド形成とがある。真性コロイドは、アクチニド核種などに見られるように加水分解反応を第 1 ステップとして重合するものであり、擬似コロイドは、地下水コロイドと核種との相互作用に強く依存する。

これまでのコロイド粒子の移行挙動解明の研究においては、その多くが、対象となる地下水中へ核種を添加しどのような粒径分布を有するようになるのか、またその粒径分布がもとの地下水コロイドの粒径分布とどの

ような相関があるのかというコロイド形成に関する研究 [1 and References therein] と、形成されたコロイドの吸着分配比の測定 [2] やカラム内での保持 [3] という観点からの研究であった。また、ひとたび核種がコロイドを形成すると、Matrix 拡散する核種の割合が減少したり、固相への吸着量が減少するなどの現象 [4] や、フィルトレーションによる遅延 [2] ならびに Hydrodynamic chromatography 現象による優先的なコロイドの移行 [5] が観測されてきた。そしてこれらの現象を取り入れた核種移行モデルが提案されてきた [6]。

これまでは以上述べてきたように主にコロイドが形成される、あるいは形成された結果としてのコロイドがどのように移行するかにその研究の主眼があった。しかし、コロイドの安定性やコロイドの遅延現象を考える上では、形成された擬似コロイドから核種が脱着しイオンとして振る舞うようになり、トラップされた固相からコロイドが脱離するという反応の研究も重要であると考えられるが、その例はほとんどない。

本研究では、コロイド粒子の固相からの脱離に関する基礎的な知見を得ることを目的とした。このため、石英粉末を充填したカラム内においてカオリナイト粒子を石英粉末表面に付着させ、そこからの脱離挙動を脱離溶液の pH とイオン強度を変化させて検討した。後述するように石英粉末表面電位とカオリナイトの端電位は pH 依存性を示す一方、カオリナイトの層電位は pH に依存しないことから、3 種類の表面電位が pH によりそれぞれ独立に変化することで脱離へどのような影響が与えられ

† Effect of pH and Ionic Strength on Release Behavior of Kaolinite Particles from Quartz, by Shinya Nagasaki, Satoru Tanaka and Atsuyuki Suzuki

†† 東京大学工学部システム量子工学科 The Department of Quantum Engineering and Systems Science, The University of Tokyo

るかを検討する必要がある。従って本研究では、地下水の典型的な pH 条件である pH=6 と pH=8.5 において研究を行った。

2. 実験方法

実験体系を図 1 に示す。実験は全て 25°C で実施した。使用した石英粉末は、(社) 日本粉体工業技術協会から購入した石英粉末であり、その粒径は 8 μm である。この石英粉末を、直径 5 mm、長さ 300 mm のガラスカラムに充填した。

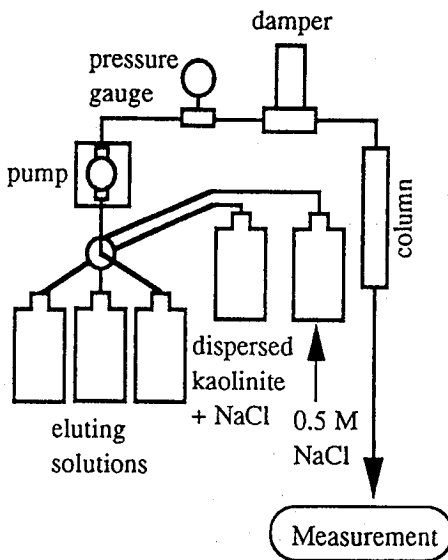


図 1 カラム実験体系

pH を HCl あるいは NaOH で pH=6 と pH=8.5 に調整した 0.5 mol/l NaCl 溶液内に、日本地科学社より購入したカオリナイト (Near Ione, Amador Co., Calif., USA) を分散させ、その後上澄み液を分取し、0.45 μm のフィルターで分画した。使用した分散カオリナイトは、0.45 μm で濾過した後の濾液中に存在する粒子である。ただし、本研究では分散剤は使用していない。本研究では、分散カオリナイト粒子の濃度の確認は実施していないが、文献 [7] によればカオリナイトの粒径分布は、2 ~ 0.5 μm : 46%、0.5 ~ 0.25 μm : 42%、0.25 ~ 0.125 μm : 5%、0.125 ~ 0.062 μm : 3%、<0.062 μm : 3%、であることから、NaCl 溶液に添加したカオリナイトの約 50% が分散粒子として存在するものと考えられる。

1 年以上 0.5 mol/l NaCl 溶液中に浸漬してあった 8 μm 石英粉末で充填したカラム (石英粉末密度 = 2.6 ~ 2.7 g/cm³; トリチウム水の破過挙動から評価したカラム内空隙率 = 0.4) に pH を 6 あるいは 8.5 に調整した 0.5 mol/l NaCl 溶液 (カオリナイト粒子は含まない) を流し、カラム内の石英粉末と NaCl 溶液とを十分に平衡にさせた。その後、カオリナイト粒子を分散させた 0.5 mol/l NaCl 溶液を通し、石英粉末表面にカオリナイト粒子を付着させた。本研究では、この通水を 3 日間にわたって連続的に実施した。石英粉末表面にカオリナイト粒子を付着させた後、カオリナイト粒子を含まない 0.5 mol/l NaCl 溶液を再度流しカラム内を洗浄した。どちらの pH 条件においても、この洗浄操作においては付着したカオリナイト粒子が洗浄され溶出されることはなかった。

石英粉末表面に付着させたカオリナイト粒子の脱離挙動を測定するために、脱離溶液として HCl あるいは NaOH で pH を 6 あるいは 8.5 に調整した NaCl 溶液を使用した。脱離溶液のイオン強度は、NaCl の濃度で調整した。本研究では、[NaCl] = 0 ~ 0.1 mol/l の範囲で実験を行った。実験では、イオン強度の大きい脱離溶液から薄い方へと順番に実施した。

カオリナイト粒子が石英粉末の表面から脱離したか否かは、カラム出口からの溶離液をサンプリングし、その中に含まれるカオリナイトの有無で判断した。溶離液中のカオリナイト粒子の濃度は、分光分析と Al をターゲットにした原子吸光分析により測定したが、大部分は分光分析によった。固液比による分光分析の結果を、図 2 に示す。波長 250 nm ~ 300 nm における吸光度よりカオリナイト粒子脱離の有無の判定ができると考えた。但し本研究では、検出限界値以上を脱離有りとしている。本分光分析における検出限界値とは、リファレンスにカオリナイトを含まないフリー NaCl 溶液を注入した場合の溶離液を使用しているため、分光分析装置 (Shimadzu UV-3100PC) での検出限界の指示値である吸光度値 0.001 に対応している。

3. 結果と考察

脱離実験の結果を、表 1 に示す。表中で、○はカオリナイト粒子の脱離量が分光分析の測定限界値以上の量で認められたことを示し、×は脱離量が検出限界値以下であったことを示している。pH=6 においては、NaCl 濃度が 0.04 mol/l 以上の場合にはカオリナイト粒子の脱離は認められず、0.03 mol/l 以下で検出された。一方、

表 1 カオリナイト粒子の脱離結果

NaCl (mmol/l)	0	10	20	30	40	50	70	90	100
pH=6.0	○	○	○	○	×	×	×	×	×
pH=8.5	○	○	○	○	○	○	○	×	×

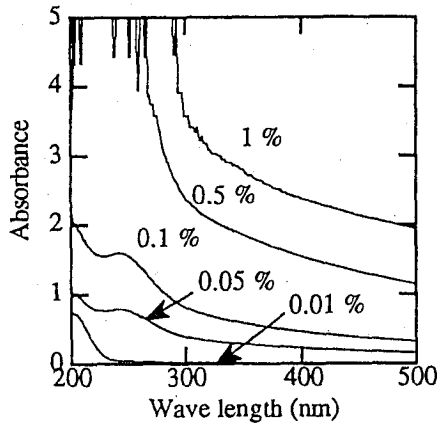


図 2 カオリナイト分散溶液の吸光度

pH=8.5 においては、NaCl 濃度が 0.09 mol/l 以上の場合には脱離が認められなかったが、0.07 mol/l 以下においては脱離が認められた。つまり、どちらの pH 条件においてもイオン強度が高い場合にはカオリナイト粒子の脱離現象は起こらず、ある限界のイオン強度を境界として、それ以下のイオン強度において脱離が発生するものと考えられる。

本研究結果で観測された脱離挙動を、カオリナイト粒子と石英粉末との間に作用する相互作用ポテンシャルを用いて理論的に検討を試みた。

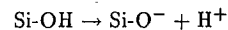
一般に、微細な板状粒子である粘土鉱物の層面（層表面）については、2:1 型の鉱物は底面酸素によっておおわれており、1:1 型では一方の面が底面酸素、他方が水酸基でおおわれている。また、粒子の端面は結合の破断面であるため、原子価を満足していない酸素イオンがあり、水溶液中では H^+ と結合して水酸基を形成している。このような粘土鉱物の表面は水に対して親和性を示す。水分子は全体としては電気的に中性であるが、2つの H^+ の正電荷と O^{2-} の負電荷がある。2つの H^+ は酸素の原子核から 0.96 Å の距離にあり、 $H-O-H$ の角度は 104.5° になっている。両電荷の中心位置はずれていて、極性を示す（双極子という）。水分子はこれらの局所的な

電荷による結合をつくり、 H^+ が関与する場合は水素結合になる。このようにして、粘土鉱物の微細な板状粒子表面に水分子の水和層が形成され、水分子のつながりによって粘土に可塑性や粘性を生ずると考えられる。

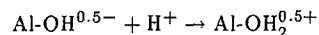
水に対する親和性ととともに、粘土粒子表面の働きに主要な役割をになう表面電荷には、結晶内の陽イオンの同形置換、格子欠陥、表面 OH の解離などが関与している。これらのうち、主なものは同形置換による過剰の負電荷と、端面などの OH 基による環境の条件によって生ずる負あるいは正の変異電荷の 2 つとされている。

同形置換による負電荷は、四面体中の Al^{3+} による Si^{4+} 置換、八面体中の Mg^{2+} による Al^{3+} 置換など、粘土鉱物結晶ができたときに、結晶構造内で起こった陽イオン置換によって生じた過剰の負電荷（層電荷）が層表面に現われたもので、環境条件の影響を受けることなく、一定である。一定負電荷あるいは永久電荷とも呼ばれるものであり、2:1 型の鉱物に著しく現われる。

変異電荷は結晶構造末端の OH 基の挙動によるもので、接触する溶液の pH、イオン種とその濃度、温度などの環境条件に影響されて変化する。その主な発生機構は次のような破壊原子価によって説明される。すなわち、ケイ酸塩層に垂直な破断面では、酸素イオンの結合相手である Si^{4+} が外側には欠けているために、原子価（電荷）が中和していない酸素イオンがある。この酸素はその余った負電荷によって H^+ あるいは他の陽イオンを引きつけるが、 H^+ を引きつけて生じた OH 基は、溶液の pH に応じて、 H^+ を放出（解離あるいは電離）して、負の電荷を生ずる。すなわち、弱酸性ないし中性からアルカリ性の下では



によって、 H^+ が離れ、粒子表面に負電荷を生ずる。負電荷量は pH が大きいほど増加する。一方、中性ないし酸性溶液では、1つの Al と結合しているために負電荷を余らせている破断面の OH が溶液から H^+ を取り



の反応によって、粒子表面に正の電荷を生ずる [8]。

表2 カオリナイト粒子の表面電位

NaCl (mmol/ℓ)	0.1	1	5	10	20	30	40	50	70
Face (mV)			-39.6	-35.4	-32.8	-31.9	-31.3	-29.1	-29.0
Edge (mV)									
pH=6.0	13.5	10.0		7.1					
pH=8.5	-22.6	-16.5		-12.9					

このように、変異電荷は電位が pH によって制御されるので、pH 依存電荷とも呼ばれる。変異電荷は多少ともすべての粘土鉱物に存在するが、2:1 型鉱物ではその役割は小さい。しかし、1:1 型鉱物、アロフェン、イモゴライトなど、電荷が粒子破断面や低結晶性粒子の表面の水酸基に生ずる粘土鉱物では、主要な表面電荷（負あるいは正）の発生源になっている。カオリナイトにおいては、端 (edge) はシリカとアルミナの層から構成されており、低 pH では正に、高 pH では負に帯電している。層 (face) は全 pH 領域において負に帯電している [9]。

本研究ではカオリナイト粒子の表面電位 (ゼータ電位) の pH ならびに NaCl 濃度依存性を電気泳動法により評価した [10]。ゼータ電位は、電気泳動度と Helmholtz - Smoluchowski の関係から評価することができる。具体的には、端のゼータ電位については、シリカと α -アルミナのゼータ電位をもとにして Williams and Williams [10] により評価された評価図より求めることができる。一方、層のゼータ電位については、端の変異電荷が 0 となる pH ($pzc=7.2$) におけるカオリナイトの泳動度と Helmholtz - Smoluchowski の関係: $U = \epsilon\zeta/4\pi\mu$ から計算によって評価することができる。ここで、 ϵ は誘電率、 ζ はゼータ電位、 μ は粘性係数である。このようにして求めたカオリナイト粒子のゼータ電位に関する文献値ならびに実測値を表 2 に示す。一方、使用した石英粉末について実測したゼータ電位の pH ならびにイオン強度依存性を表 3 に示す。測定方法は文献 [5] に示した方法と同様である。

表3 石英粉末の表面電位

NaCl (mmol/ℓ)	0	0.5	1	10	100
pH=6.0	-46	-46	-46	-44	-36
pH=8.5	-118	-118	-118	-105	-75

本研究の体系から、充填された石英粉末とカオリナ

イト粒子との間の相互作用には、2つのタイプのモデルを想定すればよいと考えられる。つまり、face-wall と edge-wall とである。カオリナイトの形状は平板状であるため、face-wall という関係は平板-平板間での相互作用と見なしてもよいと考えられる。一方、edge-wall に関しては、端を円筒と見なして、平板-円筒間での相互作用と見なすことができると仮定する [11]。そして、それぞれのモデルに対して、相互作用ポテンシャルがファンデルワールスポテンシャルと電気2重層ポテンシャルの和で与えられるとする。

平板-平板間でのファンデルワールスポテンシャルは、

$$(W_A)_{fw} = -\frac{A}{12\pi H^2}$$

で与えられる [12]。ここで、 H は粒子と壁との距離を示す。また、 A はハマカー定数である。

平板-円筒系を仮定した edge-wall 間のファンデルワールスポテンシャルは、

$$(W_A)_{ew} = -\frac{A}{6\pi b}$$

$$\left[\frac{1}{(S^2 - 1)} + \frac{2}{(S^2 - 1)^{1.5}} \tanh^{-1} \sqrt{\frac{S+1}{S-1}} \right]$$

で与えられる [13]。ここで、 b は円筒の半径であり、 $S = (H+b)/b$ である。

表面電位が一定であると仮定した場合の、平板-平板間での電気2重層ポテンシャルは、

$$(W_R)_{fw} = \frac{\epsilon\kappa}{8\pi} [(\psi_w^2 + \psi_f^2)(1 - \coth \kappa h) + 2\psi_w \psi_f \operatorname{cosech} \kappa h]$$

で与えられ [14]、平板-円筒間の電気2重層ポテンシャルは、

$$(W_R)_{ew} = \frac{\epsilon L}{2\pi} (2\pi\kappa b)^{0.5} \psi_w \psi_e e^{-\kappa h}$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2m+1)^{0.5}} - \frac{(\psi_w^2 + \psi_e^2)e^{-\kappa h}}{2\sqrt{2}\psi_w\psi_e(m+1)^{0.5}} \right] e^{-2m\kappa h}$$

で与えられる [13]。ここで、 h は粒子と壁のスリップ面間の距離、 κ は電気 2 重層の厚さの逆数、 L は円筒の長さ、 ψ_w 、 ψ_f 、 ψ_e はそれぞれ石英粉末表面、カオリナイトの層、カオリナイトの端の表面電位を示している。文献値から引用した表面電位ならびに直接実測した表面電位 (表 2、3) 以外でのイオン強度における表面電位は、外挿あるいは内挿により値を得た [11]。

face-wall あるいは edge-wall 間に作用する全ポテンシャルは、上で定義したファンデルワールスポテンシャルと電気 2 重層ポテンシャルの和で与えられる。ハマカー定数は、水を溶媒とした場合の石英とシリカ、石英と α -アルミナ間に与えられるハマカー定数 [15] から計算することとした。カオリナイト粒子は、その 46.6% がシリカ、39.5% が α -アルミナ、13.9% が H_2O から構成されており、固相の石英粉末に対してシリカと α -アルミナがそれぞれの割合に応じて向かい合うことになるため、石英とシリカおよび石英と α -アルミナの間でファンデルワールスポテンシャルが作用すると考えられる。そこで、シリカと石英および α -アルミナと石英との間のハマカー定数を、シリカと α -アルミナの存在割合で重み付けして平均することで $A = 1.74 \times 10^{-13}$ erg を得て、ファンデルワールスポテンシャルを計算した。また、電気 2 重層ポテンシャルの計算においては、 $L = 7 \times 10^{-6}$ cm、 $b = 3.5 \times 10^{-6}$ cm とした [11]。さらに、 $H = h + 8\text{\AA}$ とおいた [11]。なお、 L 、 b 、 H の値の変化による計算結果への影響は小さいことがわかった。

図 3 に、 $\text{pH}=6$ における全相互作用ポテンシャルを edge-wall あるいは face-wall 間の距離の関数として示している。この図から、全相互作用ポテンシャルは NaCl 濃度が 0.035 mol/l より小さくすると斥力として作用し始めることがわかる。NaCl 濃度が 0.035 mol/l よりも大きい場合には、粒子と壁の間には引力が作用し、カオリナイト粒子が石英粉末の表面から脱離できなくなることが予想される。NaCl 濃度が 0.035 mol/l 以下では、電気 2 重層ポテンシャルによる反発力が支配的になり、カオリナイト粒子の脱離が起こる。

この計算結果は、 $\text{pH}=6$ における実験結果と一致する。表 1 に示すように、 $\text{pH}=6$ においては、カオリナイト粒子の脱離現象は NaCl 濃度が 0.03 mol/l 以下で観測されており、脱離が始まる NaCl 濃度は 0.03 mol/l と 0.04 mol/l の間にあることが予想されるからである。

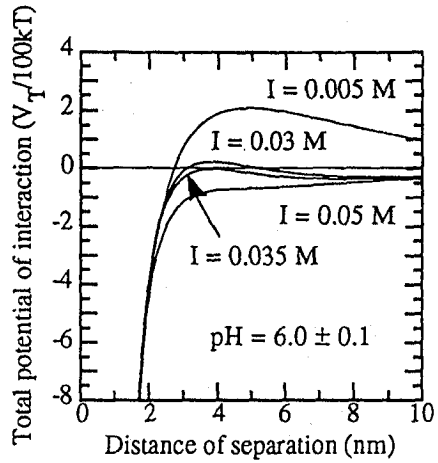


図 3 $\text{pH}=6$ における全相互作用ポテンシャル

$\text{pH}=8.5$ における同様な計算結果を図 4 に示す。計算結果より、NaCl 濃度が 0.1 mol/l の場合には全相互作用ポテンシャルは引力としてのみ作用するため、カオリナイト粒子の脱離は起こらないと予想される。一方、NaCl 濃度が 0.09 mol/l 以下では、粒子と壁との間での斥力としての 2 重層ポテンシャルが支配的になってくるため、カオリナイトの石英粉末表面からの脱離が起こり始めると考えられる。

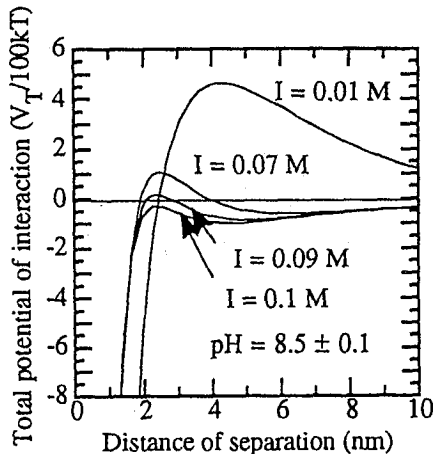


図 4 $\text{pH}=8.5$ における全相互作用ポテンシャル

表1に示す実験結果から、 $\text{pH}=8.5$ においてはカオリナイト粒子の脱離開始の臨界濃度は、 NaCl 濃度が 0.09 mol/l と 0.07 mol/l との間にあることがわかる。この実験結果は、計算結果とは必ずしも一致はしていない。しかし、図4に見るように NaCl 濃度が 0.09 mol/l 近傍での全相互作用ポテンシャルのバリアの大きさは小さく、反発力としての電気2重層ポテンシャルを決定するカオリナイト粒子の表面電位が文献からの引用値であること、引力としてのファンデルワールスポテンシャルを決定するハマカー定数が評価値であることを考慮すれば、よい一致を得ていると考えることができる。あるいは、この実験結果と計算結果との違いは、実験においてカオリナイトは脱離し始めてはいるが、測定限界値以下である可能性も考えられる。

さらに今後は、より詳細に粒子の固相からの脱離挙動を解明するために、ここで考慮したファンデルワールスポテンシャルと電気2重層ポテンシャル以外にもBornの相互作用ポテンシャル[16]なども考慮し、脱離 kinetics などの面からも検討していく必要があると考えられる。

4. 結論

石英粉末表面に付着したカオリナイト粒子の脱離現象におよぼす pH とイオン強度の影響を、石英粉末充填カラムを用いたカラム法で検討した結果、以下の通りの結論を得た。

1. 石英粉末充填カラムからのカオリナイト粒子の脱離現象を測定した結果、 $\text{pH}=6$ あるいは $\text{pH}=8.5$ いずれにおいても、カオリナイト粒子が脱離し始める臨界のイオン強度が存在することがわかった。この臨界イオン強度よりも低いイオン強度条件においてカオリナイト粒子は脱離する。
2. 石英粉末表面とカオリナイト粒子との間に作用する相互作用ポテンシャルとして、face-wall間ならびにedge-wall間でのファンデルワールスポテンシャルと電気2重層ポテンシャルを考慮し全相互作用ポテンシャルを計算した結果、反発力としての電気2重層ポテンシャルが支配的になるイオン強度が、ほぼ実験結果と一致した。このことは、粒子の固相からの脱離挙動が、粒子と固相との間に作用するファンデルワールスポテンシャルと電気2重層ポテンシャルにより予測できる可能性を示唆している。

5. 参考文献

- [1] Kim, J. I.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 71 (1991).
- [2] Nagasaki, S., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **31**, 143 (1994).
- [3] Gutierrez, M. G., et al.: *Radiochim. Acta*, **58/59**, 277 (1992).
- [4] Kim, J. I., et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **127**, 849 (1989).
- [5] Nagasaki, S., et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **30**, 1136 (1993).
- [6] Nagasaki, S., et al.: *ibid.*, **31**, 623 (1994).
- [7] 須藤談話会編: “土をみつめる”、三共出版 (1988).
- [8] 白水晴雄: “粘土鉱物学-粘土科学の基礎-”、朝倉書店 (1991).
- [9] Rand, B. and Melton, I. E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 308 (1977).
- [10] Williams, D. J. A. and Williams, K. P.: *ibid.*, **65**, 79 (1978).
- [11] Kia, S. F., et al.: *ibid.*, **118**, 158 (1987).
- [12] Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. Th. G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948).
- [13] James, A. E. and Williams, D. J. A.: *Adv. Colloid Interface Sci.*, **17**, 219 (1982).
- [14] Hogg, R., et al.: *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1638 (1966).
- [15] Visser, J.: *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 331 (1972).
- [16] Ruckenstein, E. and Prieve, D. C.: *AIChE J.*, **22**, 276 (1976).