

琉球大学学術リポジトリ

赤土コロイドの凝集沈降

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2009-08-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 米蔵, 誠哲, 大森, 保, 小柳, 元彦 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/12147

赤土コロイドの凝集沈降

米蔵誠哲*, 大森保*, 小柳元彦***

*琉球大学理学部海洋自然科学科

**琉球大学教育学部

Nobuaki Yonekura, Tamotsu Oomori, Motohiko Koyanagi: Coagulation-Sedimentation Rates of Red Soil Colloids

Department of Chemistry, Biology and Marine Sciences,
Faculty of Science, University of the Ryukyus

Abstract

To evaluate the effect of three major cationic species in natural waters, Na^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} , on the coagulation-sedimentation of negatively charged red soil colloids, the sedimentation rates in electrolyte solutions have been measured optically. The Ca^{2+} critical coagulation concentration has been determined to be 0.5 mM. It has been found that the sedimentation time in synthetic groundwater, which is almost a 2 mM CaCO_3 solution, is comparable to that in synthetic seawater with a high ionic strength of 0.5.

はじめに

一般的に、サイズが数 $10\mu\text{m}$ の粗粒子は、水中で自然沈降（自重による沈降）により速やかに沈降・堆積し、その沈降速度はStokes式で定量的に予測できる。一方、サイズが数 μm 以下で表面電荷をもつ微粒子が水中に分散している場合（荷電コロイドの場合）、ブラウン運動の効果が顕著になり、ほとんど沈降しなくなる。荷電コロイドについて現実的な時間内におこる粒子沈降は、自然沈降ではなく、凝集沈降（溶液中のプロトンや電解質から生じる対イオンにより表面電荷が中性化されて、微粒子が凝集体を形成し沈降する現象）である。赤土微粒子は負の有効電荷を持っているため、その懸濁液は荷電コロイド（赤土コロイド）である。沖縄の赤土問題の対象である赤土で汚染された天然水は、赤土コロイドである可能性が高い。赤土コロイドの沈降特性を知るには、凝集沈降、および関係する赤土の荷電コロイド物性、を調べるのが重要である。

沖縄の赤土問題の顕在化以降、赤土の自然沈降（および共沈降）特性を調べた例（比嘉ら 1999, 2000）はあるが、赤土懸濁液を赤土コロイドとして捉え、その凝集沈降過程をコロイド化学を含む物理化学の視点から調べた例は、小柳ら（2004）によるもの以外見当たらない。実際赤土懸濁汚染

は天然水環境で起こる問題であり、その環境における赤土粒子の凝集沈降速度・時間は天然水のイオン組成に大きく依存するにも関わらず、その依存性を調べた例はない。

この小論では、天然水中に存在する主要イオン種 (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) を含む赤土コロイドの凝集沈降速度を測定した。凝集沈降の判定に重要な赤土コロイドのゼロ電荷点と臨界凝結濃度を決定した。また、海水や地下水中の赤土微粒子の凝集沈降に及ぼす主要イオン種の効果を考察した。

実 験

石垣島カラ岳陸上地区から採取した赤土を、腐植物を除去後、蒸留水で5回洗浄した。洗浄された赤土をはじめにペーパーメッシュで次いで定性ろ紙を用いてろ過した後得られた、ろ液（懸濁液）を実験用試料液として用いた。懸濁液中の赤土粒径は $2 \mu\text{m}$ 以下であった（直径 $4.5 \mu\text{m}$ 、および $1 \mu\text{m}$ のポリスチレン微小球と光学顕微鏡を用いて計測した）。懸濁液の濃度（体積 1 mL の乾燥重量の測定により決定）は $900 \text{ mg/L} \sim 500 \text{ mg/L}$ の範囲で調整した。また、30%過酸化水素水を用いて表面有機物を除去した赤土懸濁液 (H_2O_2 処理液) についても、未処理懸濁液と同様に濃度調整した。

凝集沈降の pH 依存性についての実験では、赤土懸濁液と H_2O_2 処理液に、塩酸を加えて pH 3.5, 4.5, 5.5 の試料を、 NaOH を加えて pH 8, 10 の試料を調製した。凝集沈降の対イオン濃度依存性を調べる実験では、赤土懸濁液に $\text{NaCl} \cdot \text{CaCl}_2$ を加えた試料を調製した。擬似地下水の組成は、石垣島カラ岳地区の5地点で採取された地下水の分析データを参考にした（未公表）。赤土の対イオンとなる主要イオン種は Ca^{2+} と Na^+ であり、平均濃度は各々 2 mM 、 1 mM であった。また Ca^{2+} は HCO_3^- と、 Na^+ は Cl^- とバランスしているため、 CaCO_3 と NaCl を赤土懸濁液に溶解させたものを擬似地下水試料とした。 CaCO_3 の溶解にはドライアイスを用いた。擬似海水の組成は、一般的な海塩の組成を参考にした。赤土の対イオンとなる主たるイオン種は、 Na^+ と Mg^{2+} である。赤土懸濁液に NaCl (420 mM) と MgCl_2 (30 mM) を溶かし、 NaOH で pH 8 に調整したものを擬似海水試料とした。

赤土懸濁液の濁度測定には分光光度計を用いた。赤土懸濁液を超音波洗浄器と vortex を用いて完全に分散させた後、 1 mL を吸光管に入れ、沈降による 620 nm における濁度減衰を測定した。吸光管内の赤土懸濁液柱の高さは 12 mm 、内径は 10 mm であり、その中央を直径 4 mm で垂直に横切る部分が観測領域である。濁度減衰の解析には、小柳ら (2004) の方法を用いた。

$$A(t) = A_0 \exp(-kt), \quad \tau = 1/k. \quad (1)$$

$A(t)$ は光学密度の時間変化、 A_0 は沈降開始時における光学密度、 t は時間 (min) である。 k は吸光度の減衰定数であるが、ここでは沈降速度 (min^{-1}) とする。同様に、 k の逆数である t を沈降時間 (hour) とする。これは、観測体積中の濃度が、沈降によって初期濃度の $1/e$ になる時間であると解釈される。

結果・考察

赤土凝集沈降の pH 依存性の結果を Figure 1 に、赤土凝集沈降の対イオン濃度依存性の結果を Figure 2 に、擬似地下水・擬似海水中の凝集沈降の結果を Figure 3 に与えた。これら図中のプロットの解析により得られた沈降速度、および沈降時間を Table 1 にまとめた。

赤土凝集沈降の pH 依存性 (Figure 1)

赤土 (未処理試料) は pH 7 において自然沈降するが、 H_2O_2 処理した赤土 (H_2O_2 処理試料) は沈降速度の増加が見られる。未処理試料は酸側 pH 3.5、pH 4.5 で凝集沈降し、塩基性側では凝集は起こらず自然沈降している。 H_2O_2 処理試料では、pH 5.5 においても沈降する。一般に酸化物から構成される土の表面 (-OH) は、低 pH ではプロトン吸着により正に帯電 ($-OH_2^+$)、高 pH ではプロトン脱離 ($-O^-$) により負に帯電する。よって表面電荷が零になる pH_{pzc} (point of zero charge)

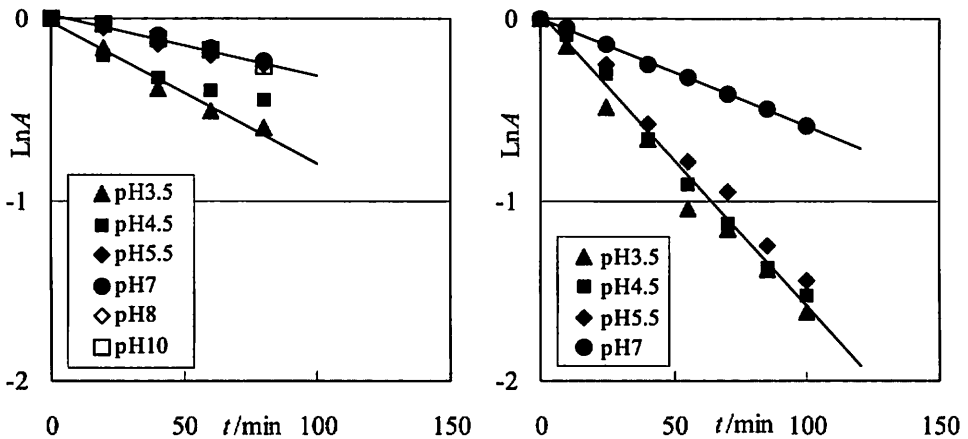


Figure 1 pH dependences of sedimentation of red soil colloids untreated (left) and H_2O_2 -treated (right).

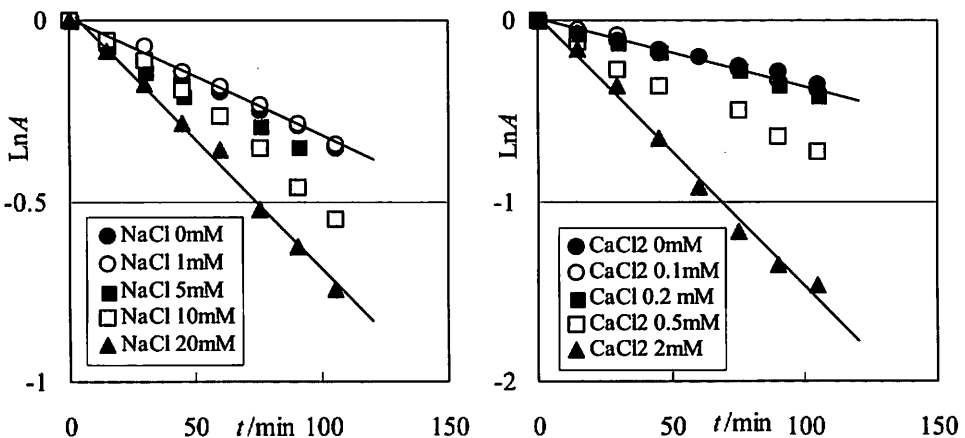


Figure 2 Dependences of sedimentation of red soil colloids on concentration of Na^+ (left) and Ca^{2+} (right).

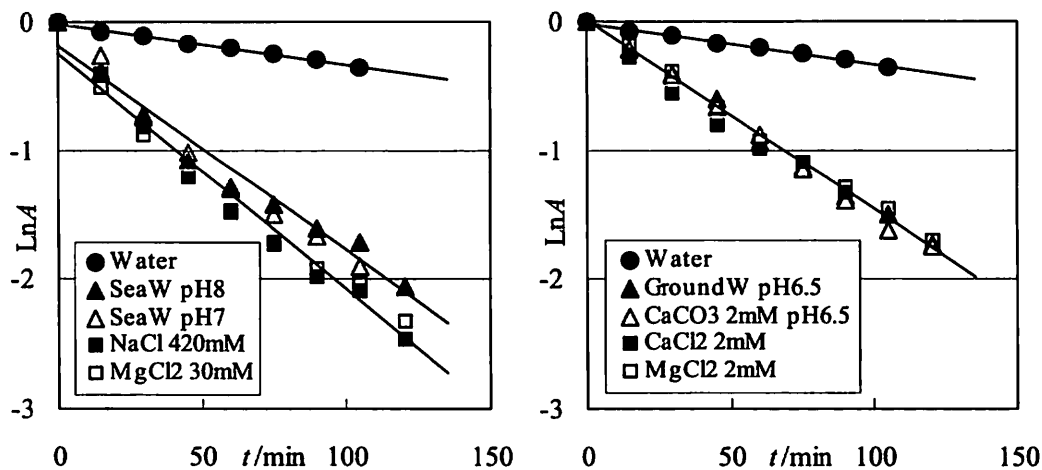


Figure 3 Sedimentation of red soil colloidal particles in synthetic seawater (left) and groundwater (right).

Table 1 Sedimentation rates, κ , and times, τ .

No.	Electrolyte	pH	H ₂ O ₂	1000 κ / min ⁻¹	τ / hour
1	Water only	7	N	3.2	5.2
2	Water only	7	O	6.0	2.7
3	HCl	3.5	N	7.8	2.1
4	HCl	4.5	N	5.4	3.0
5	HCl	5.5	N	3.5	4.8
6	NaOH	8	N	3.0	5.6
7	NaOH	10	N	3.3	5.0
8	HCl	3.5	O	16	1.0
9	HCl	4.5	O	16	1.0
10	HCl	5.5	O	15	1.1
11	NaCl 1 mM	7	N	3.2	5.2
12	NaCl 5 mM	7	N	3.8	4.4
13	NaCl 10 mM	7	N	5.3	3.1
14	NaCl 20 mM	7	N	7.1	2.3
15	NaCl 420 mM	7	N	20	0.83
16	CaCl ₂ 0.1 mM	7	N	3.8	4.4
17	CaCl ₂ 0.2 mM	7	N	3.9	4.3
18	CaCl ₂ 0.5 mM	7	N	6.7	4.5
19	CaCl ₂ 2 mM	7	N	15	1.1
20	CaCO ₃ 2 mM	6.5	N	15	1.1
21	MgCl ₂ 2 mM	7	N	15	1.1
22	MgCl ₂ 30 mM	7	N	18	0.93
23	NaCl 420 mM / MgCl ₂ 30 mM	7	N	18	0.93
24	NaCl 420 mM / MgCl ₂ 30 mM (Synthetic seawater)	8	N	16	1.0
25	CaCO ₃ 2 mM / NaCl 1 mM (Synthetic groundwater)	6.5	N	15	1.1

が存在することになる。この pH_{pzc} では土粒子は分散できず、凝集沈降することになる。赤土の pH_{pzc} は、未処理試料では～5 であり、H₂O₂処理試料では5.5～7の範囲にあることになる。

未処理試料は、表面有機物が分解除去された H₂O₂処理試料に比べ、pH 7 における自由沈降速度が小さい。また pH_{pzc} がより酸性側にあるため、H₂O₂処理試料比べ、中性領域で表面電位（負電位）が高くなっている可能性がある。これらのことは、土粒子表面に付着した有機物が、赤土の分散安定化に寄与していることを示唆している。腐植物質（カルボキシル基、フェノール性水酸基等をもつ）がコロイドに吸着すると分散が促進される場合があることが知られている（足立泰久・岩田進牛, 2003）。植生がなく風化した赤土であれば、沈降し易くなる可能性がある。

赤土凝集沈降の対イオン濃度依存性 (Figure 2)

一般的に、コロイドの凝集は対イオンの価数に著しく依存し、価数の高い対イオンほど凝集能は高い。赤土の場合も、1 価の Na⁺ に比べ、2 価の Ca²⁺ のほうが低濃度にも関わらず、赤土を強く凝集沈降させていることが分かる。蒸留水中の自然沈降速度よりも、凝集によって速く沈降することが明確な、最低対イオン濃度を臨界凝結濃度とし、CaCl₂ について 0.5 mM と決定した（NaCl の場合は沈降速度の濃度依存性が弱く明確でないので決められない）。

臨界凝結濃度より、赤土の表面電位を決定した。臨界凝結濃度 (CCC) と表面電位 (Ψ) との関係は次式で表される (Shaw, 1987; Israelachvili, 1996)。

$$CCC = 3.84 \times 10^{-39} \frac{\gamma^4}{A^2 Z^6} \quad [\text{mol/L}]$$

$$\gamma = \frac{\exp(Ze\Psi/2kT) - 1}{\exp(Ze\Psi/2kT) + 1} \quad (2)$$

赤土の Hamaker 定数 A は、赤土化学組成データ (サンゴ礁地域研究グループ, 1996) を参考に赤土の組成を SiO₂ 60%, Al₂O₃ 30%, Fe₂O₃ 10% とし、それら酸化物の Hamaker 定数 (SiO₂ 6.6 zJ [French, 2000], Al₂O₃ 60 zJ [French, 2000], Fe₂O₃ 60 zJ [Behrens et al., 1998]) を、その組成を重みとして加重平均して 20 zJ と決定した。この赤土の Hamaker 定数は、Al₂O₃ を多く含む粘土鉱物、Kaolinite (SiO₂ 46.55%, Al₂O₃ 39.50%) や Montmorillonite (SiO₂ 43.77%, Al₂O₃ 18.57%) の Hamaker 定数 (47 zJ [Berka et al., 2004] および 27.2 zJ [Missana et al., 2000]) と同程度である。Hamaker 定数、臨界凝結濃度の実験値と上式より、赤土の表面電位として -12.7 mV が得られた。(本実験方法では、凝集しても沈降しなければ検出できないので、得られた表面電位の値は上限値と解釈される)。この表面電位、および Hamaker 定数を用いて、1:1 型電解質 (NaCl に対応)、および 2:1 型電解質 (CaCl₂ に対応) 溶液中の赤土微粒子の 2 体間全相互作用エネルギーを計算した。古典的 DLVO 理論によれば全相互作用エネルギーは、電気 2 重層反発エネルギー (V_R) と van der Waals 引力エネルギー (V_A) の和で表される (Grasso et al., 2002; Missana et al., 2000)。

$$V(L) = V_R(L) + V_A(L) \quad (3)$$

$$V_R(L) = 2\pi R \epsilon_r \epsilon_0 \Psi^2 \ln[1 + \exp(-\kappa L)] \quad (4)$$

$$V_A(L) = -\frac{A}{6} \left[\ln \left(\frac{L(4R+L)}{(2R+L)^2} \right) + \left(\frac{2R^2}{L(4R+L)} \right) + \left(\frac{2R^2}{(2R+L)^2} \right) \right] \quad (5)$$

ここで、 L は粒子表面間距離、 R は粒子半径、 ϵ_r, ϵ_0 は水の比誘電率、 k はデバイ長の逆数である。赤土粒子の全相互作用エネルギー曲線をFigure 4に示す。2:1型電解質 (Figure 4右) については、臨界凝結濃度より低濃度ではエネルギー障壁による反発力が働く分散状態、2 mMではエネルギー障壁がなく引力のみが作用する凝集状態であり、 CaCl_2 の実験結果と対応している。1:1型電解質 (Figure 4左) の場合、臨界凝結濃度は1 mM から5 mMの範囲にあると考えられる。10 mM、20 mMの場合、完全な凝集状態になっている。Figure 4は粒径500 nmについての結果であるが、粒径が大きくなると、分散・凝集状態の区別は変わらないが、エネルギー障壁高さや2次極小の深さは増加する。よって、赤土懸濁液中の数10 μm の粒子については、対イオン濃度が臨界凝結濃度より低くても、エネルギー障壁が高いので完全な凝集状態 (1次極小 $L=0$ nmへの落ち込み) にはならないが2次極小 ($L=20\text{-}30$ nm) が深いのでそこに拘束される結果、弱く凝集し沈降する可能性がある。

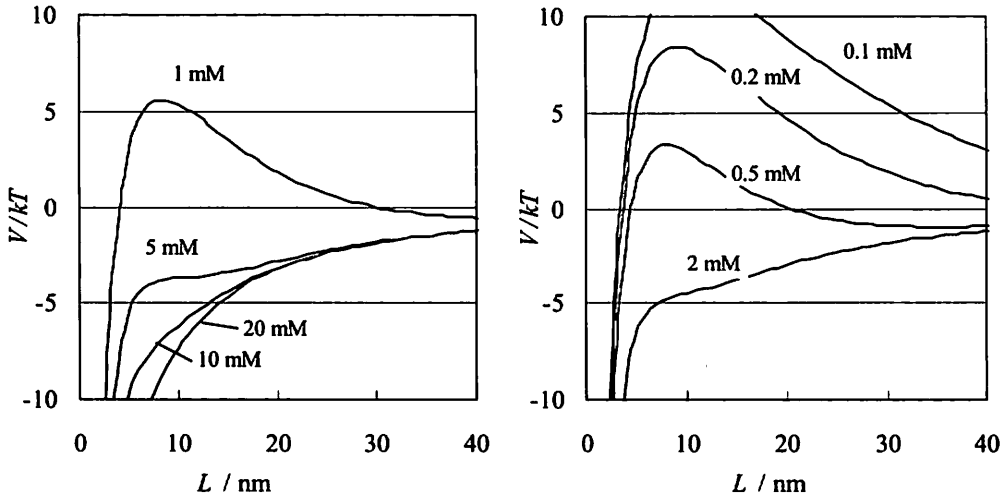


Fig. 4. DLVO total interaction energy curves of colloidal particles with a diameter of 500 nm, a surface potential of -12.7 mV and a Hamaker constant of 20 zJ in 1:1 type (left) and 2:1 type (right) electrolyte solutions.

擬似地下水・擬似海水中の凝集沈降 (Figure 3)

擬似海水中で、赤土は高速に凝集沈降する。420 mM NaCl 、30 mM MgCl_2 共に、大きな凝集沈降速度を与えているが、これらが共存する擬似海水中の凝集沈降速度は、それらに比べ小さくなっている。これは、擬似海水ではイオン強度が高くなり、対イオン活量が低下したことが原因のひとつであると考えられる。天然海水のイオン強度 (~ 0.7) は、擬似海水のイオン強度 (0.5) より高いので、天然海水中の凝集沈降速度は、擬似海水のものより低くなると予想される。

擬似地下水中でも、赤土は高速に凝集沈降する。沈降時間を比較すると (Table 1)、擬似地下水 (1.1時間) は、擬似海水 (1.0時間) と同程度の凝集沈降効果を持っていることが分かる。その凝集沈降の原因は、 CaCO_3 から生じた2価の対イオン Ca^{2+} である。小柳ら (2004) は、消石灰水が周辺の CO_2 との反応を通じて赤土の沈降を促進すること、赤土粒子が消石灰に取り込まれることを見出している。これらの現象は、 Ca^{2+} 濃度が高い消石灰表面における赤土粒子の凝集・吸着である

と解釈できる。地下に浸透した赤土は、石灰岩層表面・近傍の地下水中で吸着・凝集沈降する可能性がある。また、 CaCO_3 、および CaCl_2 と MgCl_2 は同一の凝集沈降効果をもっているため、地下水（河川水についても）の凝集沈降のしやすさは、硬度を用いて判定できそうである（本実験で得られた臨界凝集濃度は硬度50 ppm に相当するので、それ以上の硬度の天然水中で凝集沈降する）。

雨水も天然水環境における赤土懸濁・沈降に深く関係している。しかし、雨水中の対イオン濃度は低いため、ここで対象としている対イオンによる凝集沈降は起こりにくいと考えられる。ただし、上述したように、付着有機物が少ない赤土に関しては pHpzc が5.5～7の範囲にあるので、通常の雨水（弱酸性雨水）によっても凝集沈降する可能性がある。

謝 辞

赤土、及び地下水のデータを提供して下さった長堂嘉光氏、天然水についてご指導下さった渡久山章教授、本原稿を校閲して下さいました又吉直子助手に感謝申し上げます。

文 献

- 小柳元彦（監），2004. 赤土問題の基礎物理化学的視点. 沖縄タイムス社出版部.
- 足立泰久・岩田進牛（編），2003. 土のコロイド現象. 学会出版センター.
- J. N. Israelachvili, 近藤保・大島広行（訳），1996. 分子間力と表面力. 朝倉書店.
- サンゴ礁地域研究グループ 編，1996. 熱い自然—サンゴ礁の環境誌. 古今書院.
- D. J. Shaw, 北原文雄・青木幸一郎（訳），1983. コロイドと界面の化学. 廣川書店.
- 比嘉榮三郎・満本裕彰，1999. 沖縄に分布する土壌等の沈降特性. 沖縄県衛生環境研究所報，33：83-95.
- 比嘉榮三郎・満本裕彰，2000. 沖縄に分布する土壌等の沈降特性（第2報）. 沖縄県衛生環境研究所報，34：77-84.
- Behrens, S. H., M. Borkovec and P. Schurtenberger, 1998. Aggregation in Charge-Stabilized Colloidal Suspensions Revisited. *Langmuir*, 14: 1951.
- Berka M. and J. A. Rice, 2004: Absolute aggregation rate constants in aggregation of Kaolinite measured by simultaneous static and dynamic light scattering. *Langmuir*, 20: 6152.
- French, R. H., 2000. Origins and Applications of London Dispersion Forces and Hamaker Constants in Ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, 83: 2117.
- Grasso, D., K. Subramaniam, M. Butkus, K. Strevett and J. Bergendahl, 2002. A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems. *Reviews in Environmental Science & Biotechnology*, 1: 17.
- Missana, T. and A. Adell, 2000. On the Applicability of DLVO Theory to the Prediction of Clay Colloids Stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 230: 150.