

1.2 海水中における粘土の挙動について

神野 好孝, 中重 朗
国生 徹郎, 蘭田 徳幸

The Behavior of Clays in Sea Water

Yoshitaka KAMINO, Akira NAKASHIGE

Teturo KOKUSHO, Tokuyuki SONODA

県内産粘土鉱物を活用した、粘土散布による赤潮緊急沈降試験の成果として、入来モンモリロナイトがホルネリアおよびコックロディニウム八代型赤潮生物に対し、活動停止や細胞破裂などの特異的な効果を持つことが判明した。

その原因を究明した結果、海水中に投入した粘土が海水の pH を低下させ、粘土から Al イオンが溶出することがわかった。また単位粘土量当りの Al イオンの溶出量は、入来モンモリロナイトが最も多く、次いで活性白土、酸性白土の順であった。

1. ま え が き

鹿児島県水産試験場では、昭和54年度より水産庁の委託を受けて、赤潮対策技術開発事業の一環として、粘土散布による赤潮緊急沈降試験について研究を継続しているが、當場も粘土の性状等に関して協力して研究を行ってきた。(1)

その中で入来モンモリロナイト(以下入来モンモリ)などの粘土が赤潮生物(ホルネリア、コックロディニウム八代型)に対して特異な防除効果を持つことが判明した。(4)その作用機序について検討した結果、海水中における粘土の挙動のなかで海水の pH の低下とアルミニウムイオン(以下 Al イオン)の溶出について2,3の知見を得たので報告する。

2. 試料と実験

2.1 粘 土

入来モンモリは鹿児島県入来町産のモンモリロナイト(カオリナイト、石英を伴う)を風乾後、微粉碎したものを用いた。

活性白土、酸性白土、ベントナイト A、ベントナイト B は市販のものを用了。

実験に使用した粘土の X 線回折図を図 1 に、化

学分析と C. E. C を表 1 に示す。

2.2 溶 液

人工海水は明治製菓糖製のものを所定の方法により調整した。

KCl 溶液は 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1N にそれぞれ調整した。

2.3 実 験

人工海水の溶液に所定量の粘土を投入し、pH を測定、記録しながら一定時間攪拌後、分取、濾過し、JISK OIOI に準じたオキシシロ吸光光度法により Al イオンを測定した。

表 1 粘土の化学分析と C. E. C

	入 来 モンモリ	(5) 活性白土	(5) 酸性白土	ベントナ イト A	ベントナ イト B
	%	%	%	%	%
SiO ₂	48.4	73.64	61.46	65.0~80.0	65~75
Al ₂ O ₃	31.2	12.75	21.65	12.0~16.0	14~17
Fe ₂ O ₃	1.47	2.48	3.41	1.0~8.5	1.9~2.4
CaO	0.12	0.85	1.15	1.0~3.5	1.2~1.9
MgO	0.49	4.01	5.13	1.5~2.5	1.8~3.0
K ₂ O	0.87			0.5~1.5	0.5~1.0
Na ₂ O	0.17			2.0~8.5	1.8~2.5
Ig. loss	17.7	6.72	8.33	6.0~10.	4.5~5.0
C. E. C	14.7 me/100g	17.2 me/100g			24.6 me/100g

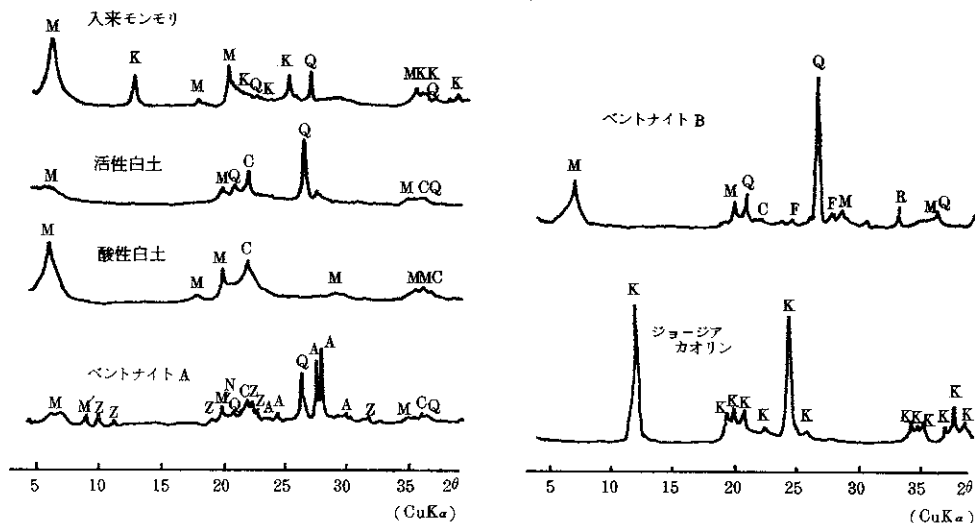


図 1 粘土の X 線回折図

3. 結果および考察

3.1 攪拌時間の影響

入来モンモリを投入後、溶液の pH と粘土単位重量当りの Al イオンの溶出量の変化に攪拌時間がどのような影響を及ぼすかについて測定した結果を図 2 に示す。

これによると粘土濃度が 0.5 % 以下の溶液では pH が一旦最低値を示した後、再び上昇する傾向を示し、Al イオンの溶出は認められない。粘土濃度が 0.7 % 以上の溶液では、pH は約 30 分で平衡に達し、粘土からの Al イオンの溶出は約 60 分でほぼ平衡に達することがわかる。

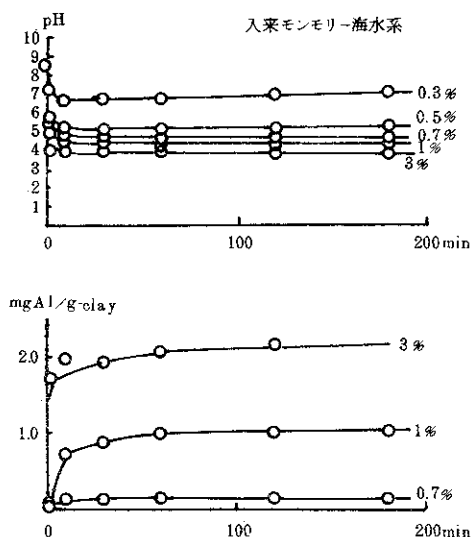


図 2 入来モンモリー海水系における pH と Al イオン溶出におよぼす粘土濃度と攪拌時間の影響

3.2 粘土量の影響

入来モンモリ、活性白土、酸性白土、ジョージアカオリンの4種類の粘土を用い、それぞれ0.1%、0.3%、1%、3%、10%、30%の粘土濃度により影響を測定したものを図3に示す。

これより入来モンモリと活性白土では、pHの著しい低下とAlイオンの溶出がみられ、酸性白土では30%においてわずかにAlイオンの溶出がみられるが、ジョージアカオリンにおいてはpHの低下が小さく、Alイオンの溶出は殆んど認められなかった。

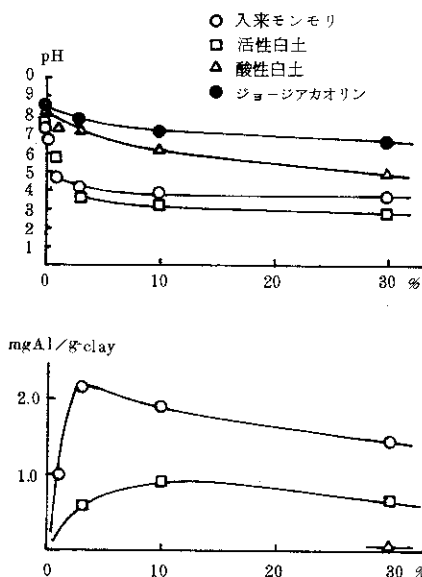


図3 粘土の種類と濃度がpHとAlイオン溶出におよぼす影響

3.3 溶液の塩濃度の影響

人工海水の塩濃度の影響については、人工海水の塩濃度が約0.5M-NaClであるが、KCl水溶液にてモデル化し、先に述べた濃度について測定した結果を図4に示す。

これにより入来モンモリと活性白土についてはpHの低下およびAlイオンの溶出ともに0.5N付近で平衡に達していることがわかる。ペントナイトについては、pHの上昇がみられ、0.05Nで平衡に達し、Alイオンの溶出は認められない。

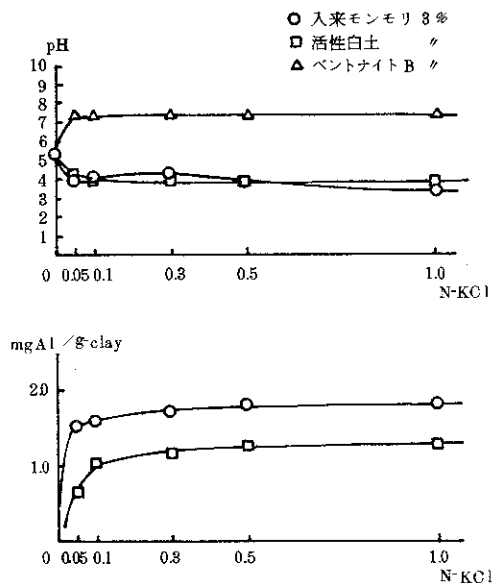


図4 塩濃度がpHとAlイオン溶出におよぼす影響

3.4 pHの影響

人工海水のpHが粘土からのAlイオンの溶出に及ぼす影響について、塩酸と水酸化ナトリウムを用いてpH 1～9の範囲に調整し、30分後のAlイオンの溶出量を測定したものを図5に示す。

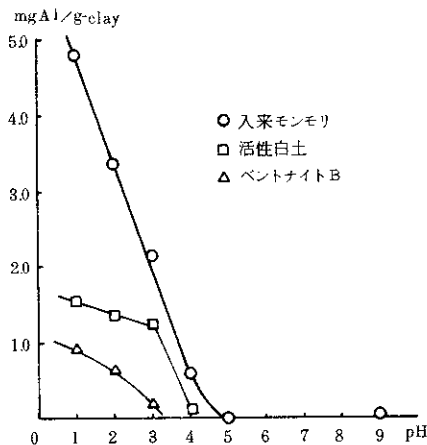


図5 pHがAlイオン溶出におよぼす影響

これより入来モンモリ、活性白土、ペントナイトBのいずれもpH 5以下の範囲でAlイオンの溶出がみられ、またpHが下がるにしたがい粘土単位重量当りのAlイオンの溶出量が増加していることがわかる。

以上のことから、粘土が懸濁している海水のpHと粘土からのAlイオンの溶出量をプロットすると図6のようになる。

この図において溶液のpHとAlイオンの溶出量との間には相関性が認められ、以下の回帰直線式と相関係数が得られる。

$$\begin{aligned} \text{入来モンモリ} \\ [Al] \text{ mg Al/g-clay} &= -1.116 [pH] + 5.88 \\ r &= 0.931 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{活性白土} \\ [Al] \text{ } &= -0.4276 [pH] + 2.11 \\ r &= 0.869 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ペントナイトB} \\ [Al] \text{ } &= -0.3033 [pH] + 1.22 \\ r &= 0.998 \end{aligned}$$

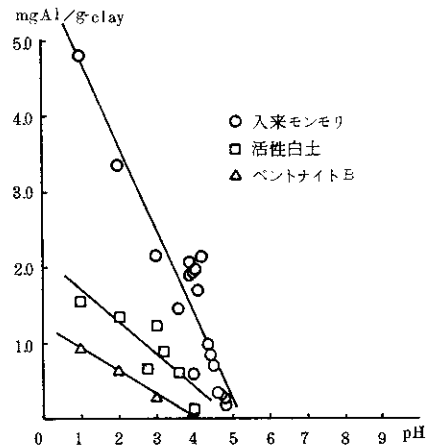


図6 溶液のpHとAlイオン溶出量の関係

これより、粘土の海水中におけるAlイオンの溶出は溶液のpH低下に依存することがわかる。ここでpH 5以下の溶液においてはアルミニウムはアルミニウムヒドロキウムイオン $Al(OH_2)_6^{3+}$ として存在しオキシシブ吸光度法により定量できるが、pH 5～8においては重合し、不溶性のゲルとなり今回の実験においても、ゲル状アルミニウムの測定はできなかった。

以上の結果からAlイオンの溶出が粘土のイオン交換によるものか、あるいはイオン交換によって生じた H^+ が結晶の一部を分解しているものかは明らかでないが、モンモリロナイトを含む粘土はイオン交換能が大きいことは知られており、一例として図7のような溶出モデルが考えられる。

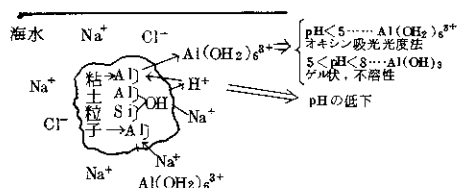


図7 Alイオンの溶出モデル

4. ま と め

1) 入来モンモリ、活性白土、酸性白土などのモンモリロナイトを主鉱物とする粘土のうち、水素粘土型のは海水に投入すると pH の低下と Al イオンの溶出が確認された。

2) Al イオンの溶出は pH に依存し、pH が 5 以下に低下した場合のみ、溶出が認められた。また水素粘土型以外のたとえばベントナイトでも溶液の pH を 5 以下に下げることにより Al イオンの溶出が認められた。

3) 溶出機構は、粘土中の水素イオンと海水中の陽イオンが交換して溶液の pH を下げて、生じた水素イオンが粘土結晶の一部を破壊して Al イオンを溶出させる機構と、粘土中の Al イオンが海水中の陽イオンと直接イオン交換して溶出する機構とが考えられるが、いずれの場合でも溶液の pH が 5 以下に下がった場合には Al イオンがオキシソルゲル光度法にて確認され、pH 5 以上の場合は確認されなかった。この場合、溶出した Al はゲル化して粘土粒子周辺に付着しているか、または溶液中に懸濁していると考えられる。

4) 以上が海水中における粘土からの Al イオン溶出の概要であるが、本実験はすべてビーカーテストで行ったので、粘土懸濁液は常に均一であり、pH の低下が容易と考えられたが、実際にフィールドで海面に粘土散布を行った場合、粘土の挙動はまた異なると考えられる。たとえば粘土粒子の極く近傍では pH の低下がおこるので、粘土粒子は Al イオンを溶出しながら沈降するが、溶出した Al イオンは海水の緩衝能により急速にゲル化し、海水中に浮遊すると考えられるので、今後はさらに検討を行う予定である。

参 考 文 献

- (1) 茂野、九万田、武田、荒牧、赤潮対策技術開発試験報告書 (1980)
- (2) 野元、セラミック, 2, 12 (1967)
- (3) 野元、中重、鹿工試業務報告, 19 (1964)
- (4) 茂野、九万田、武田、荒牧、赤潮対策技術開発試験報告書, 27 (1981)
- (5) 中沢、日本油化学協会誌 12, 9, 483 (1963)
- (6) 後藤、四ッ柳、凝集沈殿, 21 (1966)
- (7) 和田、粘土ハンドブック, 94 (1967)
- (8) 加藤、同上, 328 (1967)