

粘土鉱物の分離・精製・保管法

Q. 質問内容

現在、土の粒径別の金属溶出ポテンシャルを測定するという実験を検討しており、河川や湖沼の底泥を粗砂、中砂、細砂、粘土・シルトの4つに分画する方法を調べております。このような底泥から粘土・シルトの成分だけをうまく分画する手法について既存研究で検討しているものはありますでしょうか。

A. 回答

一般に、土壌などを粒子の大きさ別に分離する場合、篩いによる分級を行います。土壌を乾燥させたのち、篩の目の大きなもの小さいものへと順に篩います。標準的な規格化された手順がありますので、まずはJIS A 1204「土の粒度試験方法」や、地盤工学会基準書に掲載のJGS 0131「土の粒度試験方法」をご参照ください。なお、これらの方法では、作業工程上、試料の乾燥、および粘土など細かい粒子については湿式による分離・分級を行います。しかし、今回の対象が底泥であること、分級後に対象の金属溶出ポテンシャルを測定する（溶出試験を行う）ことから、標準的な方法を踏襲しつつ、下記2点に留意が必要です。

①乾燥

底質などは有機物や粘土なども含まれるため、普通に風乾や加熱により乾燥した場合、粒子同士が膠着したり団粒上に固まったりして、分級しづらくなる場合があります。また、底質は採取環境から考えて還元的な場合があります。そうした試料を加熱乾燥すると、酸化が進んで、試料の性状が変わってしまい、金属の溶出に影響を及ぼす場合があります。例えば、試料中の還元鉄（硫化物や二価鉄）が酸化により水酸化鉄等となり、元の状態であれば溶出した砒素などの陰イオンを吸着してしまうことで、見かけの溶出濃度を低減させることがあります。

②湿式分級

篩い分けの際に水を用いることで、水溶性成分が溶脱してしまい、分級後の試料について、目的とする溶出ポテンシャルが評価できなくなる場合があります。

対応

この2点を避けて土壌を分級する際は、試料を凍結乾燥されることをお勧めします。凍結後に真空乾燥することで、酸化も防ぎ、また細かい粒子について乾式でも分離しやすくなります。

ただし、金属の中でも水銀などを対象とする場合は、気化による減損の可能性があるので注意が必要です。水銀については、環境省の水銀分析マニュアル

([http://nimd.env.go.jp/kenkyu/docs/mercury_analysis_manual\(j\).pdf](http://nimd.env.go.jp/kenkyu/docs/mercury_analysis_manual(j).pdf)) をご参照ください。

Q. 質問内容

自分の研究では aldrich sigma 製のモンモリロナイト K10 を使用しています。陽イオン交換で導入した金属錯体の量を ICP-OES によって調べたいのですがモンモリロナイトを溶かし方がわかりません。記事を見るとホウ酸と炭酸リチウムで融解させると書いてありましたがこの方法で溶かし測定することはできますでしょうか？

A. 回答

試料 20mg を白金ルツボ (20cc) に精秤し、炭酸ナトリウム 0.5g とホウ酸 0.2g と共に加熱融解後、塩酸 2m l に溶解して 100ml 定容とする。これを希釈して ICP 発光分析にかけ定量する。Si, Al, Mg, Ca, Fe, Mn, Ti の分析は可能です。

Q. 質問内容

はじめまして。中澤と申します。粘土 (モンモリロナイト) の粒径について、教えていただきたく、メールさせていただきます。国際法では、 $2\mu\text{m}$ 以下のものを粘土という分類されていますが、実際のモンモリロナイトは水中で膨潤し、非常に安定なゲルで安定しているので、とても $2\mu\text{m}$ もあるようには見えません。粘土を取り扱っていらっしゃるメーカーの製品カタログ値では 1 次粒子が $0.8 \times 0.08 \times 0.001\mu\text{m}$ 程度である等、記載されていますが、

(1) 一般的にはモンモリロナイトの 1 次粒子の粒径とはどのくらいなのでしょう？

(2) また、ゲル状の粘土について粒径を測定する際も、沈降法が用いられるのでしょうか？

出来ればこれらの事について記載のある文献や本なども紹介していただければ幸いです。以上、御教示よろしくお願いたします。

A. 回答

A-1: 産業上、粒子径の標準的定義は、相当球径(その粒子と同体積の球の直径, equivalent spherical

diameter, esd と略される)で表します。なぜならば粘土のような微粒子粉体の実在する粒子形状の殆ど全てを、直接取り扱うには変数が余りにも多いからです。球形粒子が媒質中を重力によって落下するときの沈降速度は、Stokes 則に従って球形粒子の直径の二乗に比例します。Stokes 則を用いる代表的な分析方法にはアンドリアゼンピペット法があります。ピペット法によるモンモリロナイトの $<2 \mu\text{m}$ フラクションの粒度分布としては、 $2\sim 0.5 \mu\text{m}$: 38%, $0.5\sim 0.25 \mu\text{m}$: 23%, $0.25\sim 0.125 \mu\text{m}$: 6%, $0.125\sim 0.062 \mu\text{m}$: 11%, $<0.062 \mu\text{m}$: 24%が報告されています。モンモリロナイトの粒子像の詳細な情報は、透過電子顕微鏡による直接観察によってなされています。それによれば、長軸は $0.5\sim 2.0 \mu\text{m}$ 、短軸は $0.15\sim 0.6 \mu\text{m}$ 、短軸/長軸比は約 1/3、また、単位格子層の積総数は広く分布(3~35 層)しているが 7 層が最も頻度の高いことが観察されています。しかし電子顕微鏡観察では通常、真空ですから層間水の無い無水の粒子像であることに留意しなければなりません。

A-2: ゲル状に水和膨潤したモンモリロナイト粒子の形態学的な情報は、Stokes 則を用いる沈降法では困難であり、水分散系のレオロジカルなアプローチによって解明されつつあります。粒子-粒子、粒子-媒質間に相互作用のない希薄な微粒子懸濁液の比粘度(粘度の増加率)は、粒子の形状に依存した定数と粒子の懸濁液中の体積濃度の積の 1 次関数(体積濃度に比例)となる Einstein 式を修正して、希薄なモンモリロナイト水懸濁液中の粒子の形態学的特性を明らかにしています。水和したワイオミングモンモリロナイト粒子は、アスペクト比 : 96、厚さ : 20 nm、積総数 : 7、単位層の厚さ : 2.8 nm、単位層表面の水分子層数 : 3、と推定されます。濃厚な水懸濁液中の粒子の形態学的な情報は、比粘度は粒子の体積濃度に比例するばかりでなく自由液の体積濃度に逆比例するとして Einstein 式を修正した Robinnson 式や懸濁液のせん断応力は粒子の流動に依存した部分と粒子間の結合に依存した部分の合計で表されるとした Eyring の Rate process 理論によって研究されています。たとえば、回答者らの研究によれば、ワイオミングモンモリロナイトは、水和して体積が 33.5 倍に膨張し、アスペクト比が 203 である結果を得ています。

文献と参考書

- 1) Ferrigno, T. H. Handbook of FILLERS FOR PLASTICS, (IMPRODE, Trenton, New Jersey).
 - 2) 粉体工学研究会・日本粉体工業協会編 粉体物性図説(1975), pp. 92-97, (産業技術センター 東京).
 - 3) 近藤三二 (1991) ベントナイトのキャラクタリゼーションとその利用, SMECTITE, 1 号, pp. 2-12 (スメクタイト研究会 仙台).
 - 4) 地盤工学会編, 土質試験の方法と解説 第一回改訂版 (2000), p. 233 (地盤工学会 東京).
 - 5) 須藤俊男 (1969) 粘土鉱物 増補版, p. 15 (岩波書店 東京).
 - 6) 近藤三二 (2004) SMECTITE News Letter, No.26, pp. 4-6 (スメクタイト研究会 仙台).
 - 7) 吉田 募 (1992) スメクタイトの構造不整と表面特性, SMECTITE, 4 号, pp. 17-23 (スメクタイト研究会 仙台).
 - 8) Egashira, K. (1977) VISCOSITIES OF ALLOPHENE AND IMOGOLITE CLAY SUSPENSIONS, Clay Science, 5, pp.87-95 (The Clay Science Society of Japan, Tokyo).
 - 9) G_ven, N. (1992) RHEOLOGICAL ASPECTS OF AQUEOUS SMECTITE SUSPENSIONS cms workshop lectures, Vol. 4, N.G_ven and R.M.Pollastro eds. Clay-Water Interface and its Rheological Implications, pp. 82-120 (The Clay Minerals Society, Boulder, Colorado).
 - 10) Robinson, J.V. (1949) THE VISCOSITY OF SUSPENSIONS OF SPHERES, J. Colloid Chem. 53, pp. 1042-1056.
 - 11) Onikata, M. and Kondo, M. (1995) RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE PARTIALLY HYDROPHOBIC MONTMORILLONITE TREATED WITH ALKYLTRIALKOXYSILANE, Clay Science, 9, pp. 299-310 (The Clay Science Society of Japan, Tokyo).
 - 12) Specification for Drilling-Fluid Materials (SPEC 13A) 14th (1991), pp. 19-26 (American Petroleum Institute, Northwest, WASHINGTON).
 - 13) Powell, R.E. and Eyring, H. (1944) Mechanisms for the Relaxation Theory of Viscosity, NATURE, Sep. 30, pp. 427-428.
 - 14) Low, P.F. (1992) INTERPARTICLE FORCES IN CLAY SUSPENSIONS: FLOCCULATION, VISCOUS FLOW AND SWELLING, cms workshop lectures, Vol. 4, N.G_ven and R.M.Pollastro eds. Clay-Water Interface and its Rheological Implications, pp. 158-190 (The Clay Minerals Society, Boulder, Colorado).
 - 15) Minase, M., Kondo, M., Onikata, M. and Kawamura, K. (2005) The Viscosity of Suspensions of Bentonite, Proceeding of the 13th International Clay Conference, Clay Science Supplement 2 (The Clay Science Society of Japan, Tokyo) (in print).
 - 16) 近藤三二 (1993) ブラックボックスの中身—スメクタイト水懸濁液, SMECTITE, 6 号, pp. 46-55 (スメクタイト研究会 仙台).
- 近藤三二 (ホージュン)

Q. 質問内容

はじめまして、藤川俊秀と申します。1 μ m以下の粒子（海底土）の粒径分布を調べたいのですが、遠心分離機を用いた測定方法について教えて下さい。また、遠心分離機の回転数および回転時間の目安などがあれば教えてください。よろしくお願い致します。

A. 回答

粒径分布を調べるのであれば、市販の粒度分布測定装置で分析された方がよいと思います。あえて遠心分離機をお使いの場合には下記の文献が参考になると思います。ご参照ください。

Jackson, M.L. (1969) Soil chemical analysis - advanced course. 2nd ed. University of Wisconsin, Madisom, WI.

河野元治（鹿児島大学）

Q. 質問内容

福井県立大学の伊丹と申します。ハロイサイトの構造を詳しく調べるためになるべく純粋に近い試料（鉱床・土壌どちら由来でも可）を数点収集したいと考えています。どうすれば入手出来るでしょうか？

A. 回答

通常、ハロイサイトは火山灰の風化変質鉱物として多産しますので、風化火山灰から分離されてはいかかでしょうか。国内の火山灰の分布や含まれる粘土鉱物については下記文献が参考になると思います。

Sudo, T, and Shimoda, S. (1978) Clays and Clay Minerals of Japan. Kodansha Ltd., Tokyo, pp 326.

河野元治（鹿児島大学）

Q. 質問内容

はじめて質問します。私達の研究室で、モンモリロナイトによるカドミウムの吸着実験を行いたいと思っています。そこで、Na型モンモリロナイトを作りたいと思っていますのですが、どうやって作ったらよいでしょうか？論文を読んでも見当たりません。何かいい論文があったら、紹介していただきたいです。よろしくお願い致します。

A. 回答

Na型モンモリロナイトの作製方法として、各種作製方法があると思いますが、弊社では、次のような方法にて作製しております。粒子径2 μ m以下の天然Naモンモリロナイト50gを1M NaCl水溶液500ml中に18時間分散させます。その後、遠心分離、上澄液の除去を行います。そして再び、1M NaCl水溶液を加えて18時間分散、遠心分離、上澄液の除去操作を全6回繰り返します。次に80%エタノール溶液500mlを加え、18時間分散、遠心分離、上澄液の除去を行い、アルコールにて洗浄します。上澄液中に塩素がAgNO₃溶液で観察されなくなるまで、更に80%エタノール溶液で18時間分散、遠心分離、上澄液除去操作を繰り返します。上澄液中に塩素が観測されなくなったら、空気中で80 $^{\circ}$ C、24時間乾燥し、0.03mmの篩いを通過するまで乳鉢で粉碎しNa型モンモリロナイトを作製しています。以上の操作の結果、モンモリロナイト層間の陽イオンは、ほぼ、Naイオンに置換されております。参考文献としては、以下の論文があります。

● Olejnic, S., Posner, A. M., Quirk, J.P. (1971) Adsorption of pyridine N-oxide onto montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 21, 191-198.

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

鬼形正伸（(株)ホーゲン）

Q. 質問内容

先日質問させていただいた、鈴木です。カオリンが水道水に分散しているとき、どのようにカオリン鉱物からカオリナイト以外のハロイサイト、デッカイト、ナクライトを分離、除去したらよろしいでしょうか？また、カオリン粒子一粒はどのような形をしているのか、できればSEM写真で形状を確認したいのですが。よろしくお願い致します。

A. 回答

一般に粘土鉱物の混合物から各鉱物を分離することはきわめてむづかしい問題です。お問い合わせのカオリン鉱物の場合も同様で、カオリナイト、ハロイサイト、デッカイト、ナクライトが混在して分散している水から、特定の鉱物種、例えばカオリナイトのみを分離することはほぼ不可能ではないかと思えます。極端に粒子サイズが異なる場合には分散液中での沈降速度の違いを利用してある程度分離で

きるかもしれませんが、完全に分離することは困難でしょう。また、鉱物の比重の差により分離する重液分離の方法もありますが、カオリン鉱物では比重に大差はありませんので、この方法でも分離することはできないと思います。カオリン粒子の形態については、10月5日の佐藤様の質問に対する回答をご参照ください。

河野元治（鹿児島大学）

Q. 質問内容

合成粘土の保管中の着色について：スメクタイトにはラポナイト XLG、ルーセントライト SWN を主に使っているのですが、保管中に着色してしまいます。ビニール袋の中では茶褐色に、ポリ瓶では瓶の口回りが青色（鮮やかな）に染まります。合成粘土なので遷移金属は含んでいません。粉体の表層が着色しているようです。おそらくポリマーや空気中の有機物が関与していると思いますが、原因ははっきりしているのでしょうか？またその回避策（安定な保管方法）をご指導下さい。よろしくお願ひします。子供の頃から粘土細工と花の色水遊びが好きで、ついに独立して本業にしてみました。スメクタイトと有機呈色反応 and/or 金ナノ粒子をフォーミュレートして、バイオセンサーやナノ構造体を作っています。粘土討論会の時期と当方のメインの学会（複数）とは毎年のように被りますので、なかなか参加できませんが、いつか参加してみたいと思っています。

A. 回答

合成スメクタイトの保管中の着色は、私も経験しています。合成スメクタイト；サポナイト、ヘクトライト、スチーブンスイト、をポリ袋に保管しておいたところ、質問者と同様に、サンプルの表層が黄色に着色しました。ポリ瓶（スチロール瓶？）は、使ったことがありませんので、わかりません。着色の原因については、きちんと検討したことはありません。おそらく、スメクタイト粉末に、樹脂に含まれる可塑剤などの添加剤が吸着されて、発色するのだと思います。天然のスメクタイト；モンモリロナイトなどでも、着色が起こっているのだと、思います。天然品は、それ自身が着色しているため、目立たないのでしょうか。また、ベントナイト、ゼオライトをポリエチレンのサンプル袋に入れ、サンプル名をマジックインクで書いておくと、それがサンプルに吸着され、転写されることは、誰でも経験があると思います。ポリ袋は、ガス、有機物を透過させるので、このような現象が起こります。合成樹脂には、可塑剤、硬化剤、柔軟剤、着色剤、などなど、ありとあらゆる添加剤が添加されています。勿論、私に詳細はわかりません。これらの添加剤が溶出して、「環境ホルモン」として、生態系に悪影響を与えているのは、ご存知のとおりです。着色を避ける方法は、樹脂製の容器を使わないことです。昔ながらの、化学ガラス製の容器（すり合わせの蓋が好ましい）を使えば、心配ありません。

鈴木啓三（クニミネ工業株式会社）

Q. 質問内容

初めて質問いたします。現在ベントナイトを用いてコロイドの研究をしており、ベントナイトを水に分散させ、静置後の上澄みをコロイドとして用いようと考えています。粘土鉱物を取り扱った本には、比表面積の大きいスメクタイト等は水中で微細粒子が分散懸濁しコロイド的な性質を示すことが書いてありますが、単一組成でない粘土を水に分散させた場合、他の鉱物はどのようなようになるのでしょうか？（沈降してしまうのか、あるいはコロイドをつくるのか？）具体的に現在使用しているベントナイトはクニゲル V1 で、鉱物組成はモンモリロナイトの他・石英・長石類・方解石・苦灰石・方沸石・黄鉄鉱・有機物等です。何せ粘土は、はじめてあつかうもので分からないことばかりです。よろしくお願ひいたします。

A. 回答

おっしゃるとおり、スメクタイトはコロイドとして利用できます。問題はご質問のように、混合物の場合です。この場合、まず粘土鉱物以外の石英、長石類、方解石、他の造岩鉱物や黄鉄鉱などの金属鉱物は水に分散後、ほとんど沈降してしまいます。ただし、それは粒径と関係しますので、十分な時間をかける必要があります。例えば一般に我々が造岩鉱物の変質物として粘土鉱物のみを集める場合に行われる水ひ方法です。これはどの粘土鉱物に関する書籍に掲載があると思います。粘土鉱物のみを集める場合には2ミクロン以下の粒子であれば、粘土鉱物以外ではそのような細粒になる鉱物はほとんどありませんので、2ミクロン以下の粒子を集めると、この場合、粘土鉱物のみを採取することが可能です。最低深さ30cmの容器であれば、水に分散後24時間経過すれば粘土鉱物以外の鉱物は全て容器の底に沈みます。ここで問題は使用されるベントナイトにスメクタイト以外の粘土鉱物が含まれている場合です。スメクタイトと同じように2ミクロン以下の粒子ですので、沈降せずに残ってしまいます。スメクタイトのみ必要なのでしょうから、ご使用されるベントナイトに粘土鉱物としてスメクタイトのみが入っていることを確かめて使用されることです。また、有機物は粘土鉱物と同じく水に分散後残ると思います。よって、使用されるベントナイト試料の選定が必要ではないのでしょうか。大量にスメクタイトが必要でなければ、粘土学会が販売しています試料にスメクタイト（モンモリロナイト）がありますので、

それは純粹です。それを使用なされるのが最も良いのではないのでしょうか。
北川隆司（広島大学）

Q. 質問内容

はじめまして。野中と申します。私はこれから粘土鉱物の実験をしていく予定です。そこで、土からカオリナイト、モンモリロナイトなどの各種粘土鉱物を精製したいのですが、本などを調べた結果、水ひ法や遠心法などがあるようですが、粘土鉱物の種類によって詳しい精製法が書いてありません。カオリナイト、モンモリロナイトの詳しい精製法があれば教えてください。よろしくお願いいたします。

A. 回答

土から粘土粒子を分離する方法をお問い合わせのことと思います。基本的に土から粘土粒子を分離するには、粘土鉱物の種類に関わらず、水ひ法を用いて分離します。カオリナイトやモンモリロナイトも水ひ法により土から分離することができます。ただし、この両者が混在している場合には、両者を別々に分離することは困難ですし、その土に粘土鉱物以外の極微細鉱物粒子が含まれている場合には、これらの粒子と粘土鉱物を分離することも困難です。ご質問の回答になっていますでしょうか。ご質問の「精製法」の意味が、何らかの実験を行うための試料の前処理ということでしたら、その実験の方法や目的によって様々な処理の方法がありますので、実験の内容等を記載した上で再度お問い合わせ下さい。
河野元治（鹿児島大学）

Q. 質問内容

はじめまして。山本と申します。私は粘土鉱物に対する天然水中の溶存有機物の吸着について研究しています。私が使っている粘土鉱物はモンモリロナイトなのですが、天然水中の溶存有機物を吸着させる前の段階でモンモリロナイトから有機物を取り除きたいのですがうまくいきません。論文では過酸化水素水や NaOH などを使用して取り除いているようなので、同様の実験を行いましたが、取り除くことができませんでした。詳しい実験方法、または参考になる論文などを教えてください。よろしくお願いいたします。

A. 回答

天然産の粘土鉱物を使う限り有機物の除去というのは非常に難しいと思います。過酸化水素水などで処理しても有機物を取り除ききれないというのが実際の所だと思います。市販のクニピア F でもかなりの有機物があり、有機物がわずかしか含まれていない希薄溶液から目的の有機物の吸着量を求めるのは非常に困難だと思います。実は自分も非常に困っていて良い方法はないもかと考えている所です。どのような実験をされているのかは具体的に分かりませんが、極希薄な有機物溶液中からその有機物の吸着分離をされるのであれば、天然物を使わずに合成物を使うことをお勧めします。また水酸化ナトリウムでの有機物の除去は条件によっては粘土鉱物自体を溶解してしまう可能性もあるのであまりお勧めいたしません。また過酸化水素水を用いた場合に粘土鉱物に変化するという報告もあります。その他の有機物を取り除く方法として、次亜塩素酸ナトリウムを使う方法もありますが、この方法においても有機物を全て除くことはできないようです。次亜塩素酸ナトリウムで処理したものと過酸化水素水を用いた時の粘土鉱物の変化を示した論文を示します。参考にさせていただければと思います。

● L.M.Lavkulich & J.H. Wiens (1970) Soil Sci. Soc. Amer. Proc., vol 43, 755-758 (次亜塩素酸ナトリウムを使ったものです。)

● L.A. Douglas & F.Fiessinger (1971) clays and Clay Minerals, vol 19, 67-68 (過酸化水素水を使ったものです。)

橋爪秀夫（物質材料研究機構物質研究所）

Q. 質問内容

はじめまして。層状化合物に興味を持っている大学院生です。粘土の層を剥離させる方法を知りたいのですが、どの様な粘土や溶媒を使用すれば、行いやすいのですか。また、ナトリウム処理を行ったモンモリロナイトを純水中に添加すると、ゲル化したのですが、より低濃度で行えば剥離した粘土を得られるのでしょうか。できれば、剥離する手段が掲載されている文献などを紹介していただきたいと思っています。宜しくお願いします。

A. 回答

ナトリウム型のモンモリロナイトを水に分散させるのが、一般的です。ご推察の通り、ゲル化した状態にさらに水を加えれば剥離するはずですが。文献としては、Onikata M et al. (1999) Clay Clay Miner, vol.47, pp678-681. が参考になるかと思います。

日比野俊行（産業技術総合研究所）

Q. 質問内容

いつもお世話になっております。静岡大学大学院の星野です。過酸化水素で粘土表面上に吸着した有機物を取り除けるということがこの質問と回答の欄に記入してありましたが、それはモンモリロナイトに有機物（フラビリウム、MB）が吸着したものでも可能ですか？また過酸化水素水を用いるときの詳しい実験条件を教えてください（過酸化水素水の濃度、実験手順、等）。

A. 回答

モンモリロナイトに吸着した有機物の過酸化水素処理は経験がありません。セピオライトに吸着したフミン酸の分解の経験から下記のように考えます。基本的には過酸化水素による有機物の酸化分解反応です。したがって、分子量が高くなるほど分解が難しくなります。（特に芳香族）。また、無機鉱物に吸着した有機分子は分解がさらに難しくなります。セピオライトの場合はセピオライトの構造を酸処理で破壊しなければ、吸着フミン酸は分解しませんでした。したがって、層間吸着した有機分子も分解し難い事が推測されます。方法等は特に定まった方法はありません。10-30Vol%水溶液に分散し、必要ならば加熱も有効です。

福嶋喜章（豊田中央研究所）

Q. 質問内容

土壌を微粉化するためには、粘土鉱物の破壊をおこす場合と起こさない場合でどのような方法があるのでしょうか？ また、細かくした粒子を、大きさまたは成分で分けることは可能でしょうか？ ご回答よろしくお祈いします。

A. 回答

土壌は一般に種々の粘土鉱物や長石等の造岩鉱物、さらに腐植と呼ばれるような有機物から構成され、通常これらが凝集した塊として存在しています。このような塊状の土壌を粘土鉱物の構造破壊を起こさずに微粉化（分散）させるには、水中での超音波処理が最も有効な方法です。ただし、有機物によって固着された粘土鉱物は超音波処理でも分散させることが困難な場合が多いので、過酸化水素で有機物を化学分解させた後、超音波処理を行う方がより効果的です。これらの過酸化水素処理や超音波分散は、粘土鉱物の構造にはほとんど影響を与えないと考えられています。一方、粘土鉱物の構造破壊を伴って微粉化する方法にはメノー乳鉢やボールミルでグレーディングする物理的な粉碎方法があります。この方法では、粉碎時間により粘土鉱物の構造破壊が進行して結晶度が低下し、最終的には非晶質物質に変化することが知られています。細かくした粒子を分けるには、粒子サイズの違いによる方法と各粒子の比重の違いによる方法があります。粒子サイズの違いによる方法は、水中に分散した粒子の沈降速度がストークス則にしたがって異なることを利用して分離する方法です。詳しくは「粘土鉱物研究法」（下田 右著、創造社）に解説されています。比重の違いによる方法は、分散させる溶媒の比重をさまざまに変化させて分離する方法で、「粘土鉱物学」（須藤俊男著、岩波書店）に溶媒の種類等が説明されています。

河野元治（鹿児島大学）

Q. 質問内容

粘土画分を分離する際に試料を分散させるわけですが、往復振とう処理と超音波振とう処理の違いはあるのでしょうか？超音波処理は粘土鉱物粒子を破壊する恐れがあるという話を聞いたことがありますし、実験書にもアロフェン質黒ボク土のような分散しにくい試料に限り超音波処理を施すといった内容が記載されています。質問は超音波処理によって粘土鉱物の破壊は起こるのか？破壊が起こるとすれば、超音波処理と往復振とう処理の間にどの程度の違いが生じるのか？通常の土壌に超音波処理を施すのは不適切であるのか？という3点です。よろしくお祈いします。

A. 回答

1. 超音波処理によって粘土鉱物の破壊は起きるのか？
3. 通常の土壌に超音波処理を施すのは不適切であるのか？

全く起きないことはないと思います。しかし、これは程度問題で、たとえば往復振とう処理でも粒子同士がぶつかり合うわけですから、破壊は起きているはずですが。超音波処理の場合、局所的な圧力変動により、水中に微小な気泡が生じます。水を煮沸しても、同様の現象が起きます。この気泡がはじける際に生じる高温・高圧の局所場によって、土壌粒子間の接着剤（有機物など）が分解し、粒子がばらばらになるわけです。超音波は PCB 等の分解などにも適用されているので、往復振とうに比べると、確かに粘土鉱物の破壊力は大きいと思われます。しかし、層状ケイ酸塩粘土鉱物よりも脆弱な（摩砕抵抗性や耐酸性等）アロフェンやイモゴライトの場合でも、数時間の超音波処理では、電子顕微鏡やX線回

折で確認できるような構造破壊は起きていません。摩砕や酸処理では構造破壊が確認されます。このことからすると、超音波の周波数、出力、処理時間、土壌溶液組成、また、処理後どのような実験を行うのか、などの不確定要素はありますが、実質上は、粘土鉱物の構造破壊はないと判断してよいと思います。

2. 破壊が起こるとすれば、超音波処理と往復振とう処理の間にどの程度の違いが生じるのか？

先に述べたように、超音波処理の方が破壊の程度は大きいでしょう。しかし、知る限りでは、土壌懸濁液を試料として両者の比較を行った研究は、ありません。破壊程度の絶対値が小さい中での、相対的な比較になると思います。

松枝直人（愛媛大学）