

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18580239
 研究課題名 (和文) 火山灰土を主とする粘性土の分散凝集特性・物理性から見た粘土鉱物種と有機物の機能
 研究課題名 (英文) Functions of clay minerals and organic matter of soils evaluated by colloidal stability and physical properties
 研究代表者
 軽部 重太郎 (KARUBE JUTARO)
 茨城大学・農学部・教授
 研究者番号：10007768

研究成果の概要：

イモゴライトの特異な凝集の原因は、アルカリ性で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。霞ヶ浦湖水の白濁現象の原因としてハロイサイトの可能性が考えられた。土壌の撥水性は、疎水性有機物や含水比、粘土添加等によって大きく変化することが判った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,800,000	0	1,800,000
2007 年度	800,000	240,000	1,040,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	420,000	3,620,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：農業工学・農業土木学・農村計画学

キーワード：イモゴライト，ハロイサイト，分散凝集，土の撥水性

1. 研究開始当初の背景

この研究の開始まで、アロフェンとイモゴライトの基本的な性質、および火山灰土を主とする粘性土の分散凝集特性・物理性の理解を深めるための研究を積み重ねてきた。この研究の開始当初は、イモゴライトの性質に関わる未解決の継続課題のほか、粘土に関わる可能性のある霞ヶ浦湖水の白濁現象、世界の土壌の侵食防止対策に関わる可能性のある土壌の撥水性など、興味深い課題に対して研究の準備を進めていた。

2. 研究の目的

以下の3つの課題について明らかにする事

を目的とした。

(1) イモゴライトがアルカリ性で凝集する原因。

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。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。それにもかかわらず凝集する。この特異な凝集の原因を明らかにすること。

(2) 霞ヶ浦湖水の白濁化に関してハロイサイトがその原因となる可能性。

1998 年頃から霞ヶ浦で湖水の白濁現象が観察されるようになった。この白濁現象が霞ヶ浦底泥、特にハロイサイトと関係があるか

否かを明らかにすること。

(3) 土壌の撥水性と、それに及ぼす有機物、水分状態、粘土のはたらき。

湿潤過程と乾燥過程のモデル砂質土の撥水性に及ぼす有機物、含水比、粘土の複合的な影響を明らかにすること。3つの異なる測定法を用いて様々な撥水性を持つ砂の接触角を測定し、土の撥水性を測定する適切な方法を探ること、接触角と水滴浸入時間(WDPT)の関係を明らかにすること。接触角とWDPTに及ぼす相対湿度の影響を明らかにすることなど。

3. 研究の方法

(1) イモゴライトの特異な凝集について

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、イモゴライトがアルカリ性で特異的に凝集する原因を調べた。

(2) 霞ヶ浦湖水の白濁化について

霞ヶ浦底泥懸濁液の濁度の時間変化、懸濁物質のX線回折と透過型電子顕微鏡観察、霞ヶ浦の中央部に近い土浦入沖の湖水(表面水)の電子顕微鏡観察、代表的な粘土の濃度と濁度の関係などを測定した。

(3) 土壌の撥水性について

細砂(硅砂)、疎水性有機物としてステアリン酸、親水性有機物としてグルコマンナン、粘土としてカオリナイトとモンモリロナイトなどを用いた。撥水性を評価するために接触角とWDPTを用いた。接触角はエタノール濃度(MED)試験、毛管上昇法(CRM)、および静止水滴法(SDM)で測定し、WDPTは水滴浸入時間(WDPT)試験で測定した。

4. 研究成果

(1) イモゴライトの特異な凝集について

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(図-1)。イモゴライトの混合割合が低く不完全に

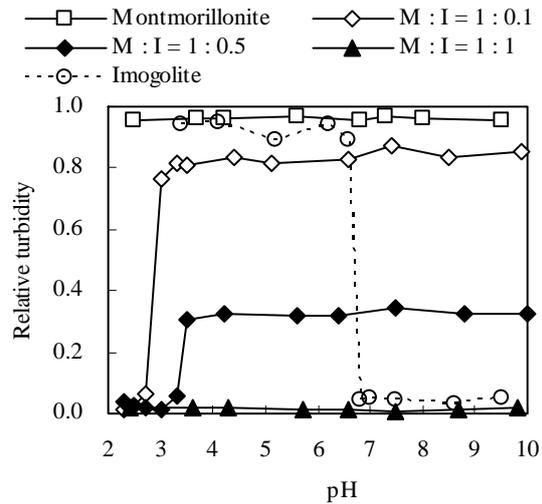
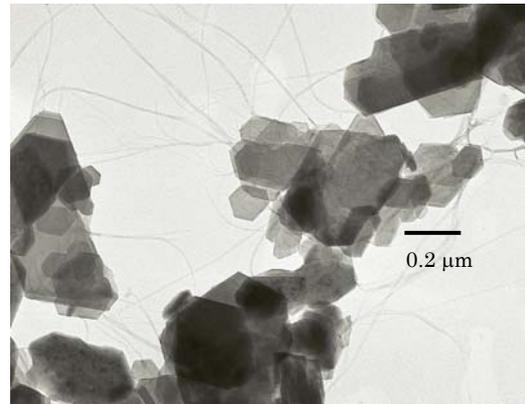
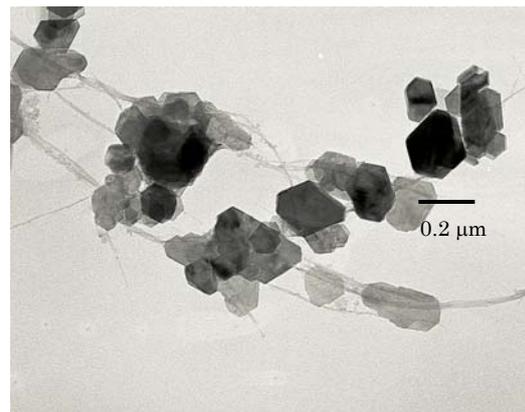


図-1 モンモリロナイト(M)とイモゴライト(I)混合試料の分散凝集特性(散乱光による、 $c=0.2 \text{ kg m}^{-2}$)。

試料が分散すると比濁度(Relative turbidity)が1に、凝集すると0に近づく。



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



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

図-2 カオリナイト(K)とイモゴライト(I)混合試料の電子顕微鏡写真。

上(pH 4.4): ミクロには凝集, マクロには分散
下(pH 10.4): ミクロにもマクロにも凝集

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。

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 (図-2)。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。

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。

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。

(2) 霞ヶ浦湖水の白濁化について

霞ヶ浦底泥中には直径約 0.03~0.04 μm 、長さ 0.1~0.2 μm の管状のハロイサイトが比較的多く含まれていた。ハロイサイトは高 pH でよく分散するので、pH 8~9 の湖水中では容易に沈降しない (図-3)。水中に懸濁した底泥の他の成分は次第に沈降するため、

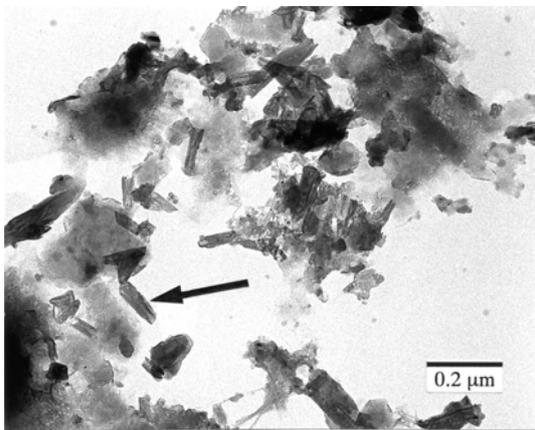


図-3 霞ヶ浦湖水表面水の電子顕微鏡写真 (矢印はハロイサイトを示す)

懸濁物中のハロイサイトの割合は時間と共に増加する傾向が認められた。また、ハロイサイトは、アロフェン、モンモリロナイトに比べて、光を散乱する性質が著しく大きいことが確かめられた。このことから、湖水中に分散したハロイサイトが白濁現象の原因になる可能性が高いと考えられた。湖水中にハロイサイトは供給されるメカニズムとしては、底泥の攪乱などが考えられた。

(3) 土壌の撥水性について

ステアリン酸を含まない試料は撥水性を発現しなかった。ステアリン酸とグルコマンナンの両方を含む試料は、ステアリン酸だけを含む試料よりも、湿潤過程で高い撥水性を示した。グルコマンナンは、ステアリン酸と共に限界含水比 (撥水性を示し始める時の含水比) を増加させ、土がやや撥水性を示す含水比の範囲を広げた。湿潤過程では、相対湿度 33~94% の範囲で、大部分の試料の撥水性は含水比の増加と共に増大した。乾燥過程では、ステアリン酸を含む試料の場合、乾燥に伴って撥水性が発現し、最大値を示し、そして低下した。最大の撥水性は、炉乾燥状態ではなく風乾状態の含水比で見られた。撥水性は、風乾状態の周辺の含水比に対して鋭敏であった。炉乾状態では、撥水性に対する有機物と粘土の影響は無視できた。湿潤過程で、少量 (1~2%) の乾燥粘土の添加によって撥水性が増大する傾向が見られた。モンモリロナイトを添加した場合は一度濡れると撥水性が消失したが、カオリナイトでは消失しなかった。カオリナイトの割合が高くなるほど限界含水比が増加した。

用いた CRM は接触角 90° 未満の土に対して有効であった。MED 試験は接触角 90° 以上の土に対して有効であった。なおエタノール液滴の浸入基準時間は 10 秒が良いと考えられた。SDM は測定したすべての接触角 ($11\sim 105^\circ$) の土に対して有効であった。SDM で直接測定した接触角は、MED 試験や CRM で間接的に測定した接触角と良く一致した。WDPT は接触角 $11\sim 69^\circ$ のとき 1 秒以下になり、接触角 $69\sim 93^\circ$ で次第に増加し、それ以上の接触角では 3600 秒を越えた。接触角 $88\sim 93^\circ$ のとき最も鋭敏に変化した。WDPT が 3600 秒以上 (極度の撥水性) のとき、土の表面自由エネルギーは 45 mN m^{-1} 以下であった。

接触角は、ステアリン酸含有率が高くなるに従って初め急激に、その後緩やかに増大した。ステアリン酸含有率 5.0 g kg^{-1} 以上では接触角は変化しなかった。相対湿度 (RH)

が 33%から 94%に上昇するに伴って接触角は増大した。ステアリン酸含有率 5.0 g kg^{-1} 以上では、RH が試料の接触角に影響を及ぼさないことから、砂粒子は疎水性有機物に完全に覆われたと考えられた。部分的に疎水性物質に覆われている砂の接触角は RH の上昇に伴って増大した。それは、疎水性物質に覆われていない、表面自由エネルギーの高い部分に吸着する水分子が増加することに起因すると考えられた。WDPT は RH の上昇に伴って長くなった。RH が高くなるほど、低いステアリン酸含有率で極度の撥水性 (WDPT > 3600 s) を示した。接触角 75° 未満の、または表面自由エネルギー 72 mN m^{-1} (水の表面張力に相当する) 以上の試料は撥水性なし (WDPT < 1 s) であった。接触角 90° 以上、または表面自由エネルギー 50 mN m^{-1} 未満の試料は極度の撥水性を示した。WDPT と接触角の関係には RH の影響が表れなかった。それは RH が両者に対して同様の影響を及ぼすためと考えられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① D.A.L. Leelamanie and J. Karube, Effects of hydrophobic and hydrophilic organic matter on the water repellency of model sandy soils, *Soil Science and Plant Nutrition*, (in press), 2009, 査読有
- ② D.A.L. Leelamanie and J. Karube, Time dependence of contact angle and its relation to repellency persistence in hydrophobized sand, *Soil Science and Plant Nutrition*, (in press), 2009, 査読有
- ③ D.A.L. Leelamanie, J. Karube, and A. Yoshida, Relative humidity effects on contact angle and water drop penetration time of hydrophobized fine sand, *Soil Science and Plant Nutrition*, 54, 695-700, 2008, 査読有
- ④ D.A.L. Leelamanie, J. Karube, and A. Yoshida, Characterizing water repellency indices: Contact angle and water drop penetration time of hydrophobized sand, *Soil Science and Plant Nutrition*, 54, 179-187, 2008, 査読有
- ⑤ 馬玉露, 軽部重太郎, 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, *土壤の物理性*, 107, 37-43, 2007, 査読有
- ⑥ D.A.L. Leelamanie and J. Karube, Effects of organic compounds, water content and clay on the water repellency of a model sandy soil, *Soil Science and Plant Nutrition*, 53, 711-719,

2007, 査読有

- ⑦ 軽部重太郎, 田村昭典, 霞ヶ浦湖水の白濁現象に与える底泥中のハロイサイトの影響, *農業土木学会論文*, 244, 81-85, 2006, 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- ① D.A.L. Leelamanie, A. Yoshida, and J. Karube, Effects of hydrophobic and hydrophilic organic matter on water repellency of sandy soils, *農業農村工学会大会講演会*, 秋田, 2008/08/27
- ② 吉田 綾, D.A.L. Leelamanie, 軽部重太郎, 接触角と水滴浸入時間に及ぼす粘土の影響, *農業農村工学会大会講演会*, 秋田, 2008/08/27
- ③ D.A.L. Leelamanie and J. Karube, Effects of relative humidity on sessile drop contact angle and water drop penetration time, *農業農村工学会大会講演会*, 松江, 2007/08/29
- ④ 吉田綾, D.A.L. Leelamanie, 軽部重太郎, 砂質土における撥水性の指標について, *農業農村工学会大会講演会*, 松江, 2007/08/29
- ⑤ D.A.L. Leelamanie and J. Karube, Effects of organic matter, clay, and water content on water repellency of sandy soils, *土壤物理学会ポスターセッション*, 札幌, 2006/10/15
- ⑥ D.A.L. Leelamanie and J. Karube, Effects of hydrophobic organic compounds, clay, and water content on water repellency of relatively dry soils, *農業土木学会大会講演会*, 宇都宮, 2006/08/10
- ⑦ 田村昭典, 軽部重太郎, 霞ヶ浦底泥の性質から見た湖水の白濁現象, *農業土木学会大会講演会*, 宇都宮, 2006/08/09
- ⑧ 馬玉露, 軽部重太郎, イモゴライトの分散凝集と負電荷の電場の強さ, *農業土木学会大会講演会*, 宇都宮, 2006/08/09

[図書] (計 2 件)

- ① 日本粘土学会編, 「粘土ハンドブック」(第 3 版), 技報堂出版, 786-793, 2009
- ② 山路永司, 塩沢昌(編), 「農地環境工学」, 文永堂出版, 10-17, 2008

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
軽部重太郎 (KARUBE JUTARO)
茨城大学・農学部・教授
研究者番号: 10007768
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし