

砂質土の陽イオン交換容量と比表面積の測定とその考察

岐阜大学 大学院 ○ 棚橋 秀行

岐阜大学 工学部 佐藤 健

岐阜大学 工学部 湯浅 晶

西松建設 (株) 佐藤 哲章

1. はじめに

元来、地下水は土壤中で種々の汚染物質が吸着・分解除去されるため安全と考えられ、地下水保全は十分に取組みられてこなかった。だが最近になって新化学物質による地下水汚染が全国的にみられるようになってきた。しかし、例えば水道の水源で汚染が発見された場合など、代替りの水源に切り替えることで解決を図ろうとするだけで、その後の地下水汚染については関心のはらわれないケースが多くみられる。これだけでは本当の解決にはなっていない。いったん汚染された地域がその後どうなっていくかも把握するべきである。そのためには、汚染物質の脱離・分散などのメカニズムを解明する事が重要である。脱離を考える際には、いったん汚染された土壌は、過剰の汚染物質によって飽和されているものとして考えた方が安全側であると思われる。

本研究は、飽和吸着量と表面積の関係を地下水汚染の解析に応用する考え方を提案するものである。

2. 従来の研究

従来地下水汚染解析に用いられる式で代表的なものは、下に示す(1)式である。(流れを1次元とした場合)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{v}{R}\right) \frac{\partial C}{\partial x} = \left(\frac{D}{R}\right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

C:濃度、t:時間、v:実流速、x:距離、D:分散係数である。Rは遅延係数と呼ばれるもので、土壌の吸着の効果を示すパラメータである。

$$R = 1 + \left(\frac{\rho_s}{\theta}\right) \frac{dq}{dC} \quad (2)$$

ρ_s :土の乾燥密度、 θ :体積含水率、 q :吸着量であり、一般的には吸着等温線をヘンリー型、

$$q=Kd \cdot C$$

(3)

と仮定するため $\frac{dq}{dC}=Kd$ として与えられている。Kdは分配係数と呼ばれるものである。

ヘンリー型は液相濃度の希薄な範囲でしか適用できない。汚染された後の、多量に汚染物質が存在する系には適用されないと考えられる。よって、もっと大きな濃度範囲で吸着等温線を求め、 $\frac{dq}{dC}$ を与える必要がある。ところが、従来の研究はこれから汚染の進行してゆく過程、またかなり薄い濃度域でのものが多く、脱離してゆく過程、濃い濃度域での研究は比較的少ない。

3. 本研究の考え方

本研究では、これから汚染の始まる場合ではなく汚染の回復してゆく場合を考える。よって、土の初期状態は汚染物質が飽和吸着しているものとする。

土の吸着をイオン交換が主であるとした場合、CEC（陽イオン交換容量）がその土の吸着キャパシティである。その例を表-1に示す。

右端に単位面積当たりの交換容量（ $CEC_{(s)}$ と呼ぶことにする）を算出してみた。CECが100gという重量当たりの交換容量なのに対して、 $CEC_{(s)}$ は $1m^2$ という表面積当たりの交換容量である。これは土の粒径や重量というファクターを取り除いたものになり、豊浦砂にも粘土鉱物並の交換容量がある事が分かる。

ここが本研究の着眼点であり、これに対しての本研究の提案を要約するとつぎの4つになる。

1) 鉱物を単位表面積当たりの交換容量（ $CEC_{(s)}$ ）で分類する。

砂・砂礫等の粒径の大きなものも、それを主に構成している鉱物によって分類する。鉱物の種類はそんなに多くはない。土を大きさによって分類するのではなく、それを根本的に構成する鉱物の化学的性質によって分類しようというわけである。

2) 粒径ごとの表面積を調べる。

1)のように土を分類して $CEC_{(s)}$ が求まっても、やはり吸着の絶対量は求めねばならない。そのためには粒径ごとに表面積がどう変わるのかを知る必要がある。ただし、実際の地盤内でのことを考えると土粒子の形状による表面積の違いなどはあまり考えず、このくらいの大きさの砂はこのくらいの表面積だといったぐあいに、粒径と平均的な表面積を1

対1で定義した方が簡便であると思われる。

3) 吸着等温線を1本にする。

従来、吸着を考える際には、 q (単位重量当たりの吸着量) を用いるが、実際の地盤では溶液は土の大きさや重量に関係なく表面に対して吸着・平衡するわけである。 q に対してここで $q_{(s)}$ (単位面積当たりの吸着量) を提案する。 q の場合には同じ土であっても粒径が違えば1g当たりの吸着量が違うためにその都度吸着等温線が変わってしまうのに対して、 $q_{(s)}$ の場合にはおなじ土であれば粒径がちがっても1m²当たりの吸着量は等しいため吸着等温線は1本になると考える。

4) 従来 of 解析法への応用。

ここで従来 of 解析法中の R について着目してみる。

$$(2) \text{式} \quad R = 1 + \left(\frac{\rho_d}{\theta} \right) \frac{dq}{dC} \quad \text{において、}$$

q [M/M], C [M/L³] である。この q に代わって上記の $q_{(s)}$ [M/L²] という変数を用いることを考えてみる。比表面積を a_f [L²/M] とすると、 $q = q_{(s)} \cdot a_f$ であるから、

$$R = 1 + \left(\frac{\rho_d}{\theta} \right) \frac{d(q_{(s)} \cdot a_f)}{dC} \quad \text{となる。}$$

ここで a_f と C は独立であるから、

$$R = 1 + \left(\frac{\rho_d}{\theta} \right) a_f \frac{dq_{(s)}}{dC} \quad (4)$$

となる。こうすることによって、粒径の異なる同種の土が層状に堆積した場合でも、1本の吸着等温線から R を推定できることになる。

4. 実験

目的：粒径が異なっても、同じ土ならば単位表面積当たりの C E C が同じであるかどうかを確認する。

方法：豊浦砂をいくつかの粒径範囲に分け、表面積と C E C を測定する。表面積は島津のフローソープ II、C E C はショーレンベルガー法で測定する。

結果：豊浦砂の粒径ごとの比表面積と C E C を図-1 に示す。この図から表面積と C E C はほぼ比例していることが分かる。ただし粒径と表面積が1対1になっていない。

ふるい分けの際気がついたのだが、大きな粒径のほうはその他の粒径のもの比べて黒い粒が多く、さらには透明な粒も多かった。それがなんであるかは確認していないが、粒径

の大きいものは小さいものと異なる鉱物で構成されているようである。

本研究ではC E Cをショーレンベルガー法で測定した。ところがこの方法では間隙中に残ったイオンも少なからず吸着されたものとしてカウントされてしまうことがガラスビーズを使った空試験により明らかになった。その大きさは0.1(me/100g)ほどであり、粘土鉱物などのC E Cが大きい試料では問題ないが、豊浦砂のようにC E Cが0.5(me/100g)ほどと小さい場合は精度上問題である。本研究のデータはそういった要素も含んだ値であることを述べておく。

つぎに表面積測定についてである。当然のこととは言え、試料を粒径ごとに分類するときは、もとの試料をふるい分けすることが大切である。大きな粒径の試料を粉碎して試料を作ると、割れた面がもとの表面よりもフラットになり表面積が変わることがSEM写真などから確認された。また、測定する試料についている微粉末も洗い流しておいたほうが表面積の小さい試料の場合は精度の良い値が得られると思われた。

補足実験：長良川シルト、ゼオライトの比表面積を粒径ごとに測定してみた。その結果を表-2、表-3にしめす。まず気がつくのが、粒径と比表面積が無関係であるという点である。さらに、豊浦砂よりもはるかに比表面積が大きい。この2つの試料の表面状態をSEM写真によって観察してみたところ、豊浦砂に比べて表面がはるかに起伏に富んでおり、また細孔も多く見うけられる。細孔が発達しているような試料では粒径による比表面積の違いはほとんど無く、そのためどんな粒径範囲でC E Cを測定しても同じ値になるということであった。

5. 考察

以上の実験から分かったことは、

ア) 同じ土ならば単位表面積あたりのC E Cは一定である。

イ) 表面が起伏に富んでいたり、細孔の発達した試料では粒径が異なってもほとんど表面積は一定である。

という2つである。イ)は本研究の2ページに述べた提案2)と矛盾するように思えるが、長良川シルトのように表面の起伏が富んだものがその表面状態のまま砂礫の大きさに存在するとは考えられない。確かにゼオライトのように粒径が大きくても細孔が発達していて比表面積の大きな試料も天然に存在するが、それは例外的なものであり、一般的な砂・砂礫

については提案2)は適用できるものとする。

6.まとめ

本研究は、飽和吸着量と表面積の関係を地下水汚染の解析に応用しようというものであった。表面積当たりの吸着量は同じ土ならば一定であることが3種類の試料ではあるが確認できた。今後は異なる土が4層ほどになった状態で実験を行い、実地盤の地下水汚染解析に貢献したいと考えている。

表-1 比表面積とCEC

試料	比表面積 (m ² /g)	CEC (me/100g)	CEC _(s) (10 ⁻³ me/lm ²)
カオリナイト	10~55	2~10	0.36~10.00
モンモリロナイト	770	60~100	0.78~1.95
パーミキュライト	770	100~150	1.30~1.95
雲母	10~55	10~15	1.82~15.00
緑泥石	10~55	2~10	0.36~10.00
イモゴライト	1540	20~30	0.13~0.19
アロフェン	2210	30~135	0.14~0.61
豊浦砂	0.7	0.52	7.42

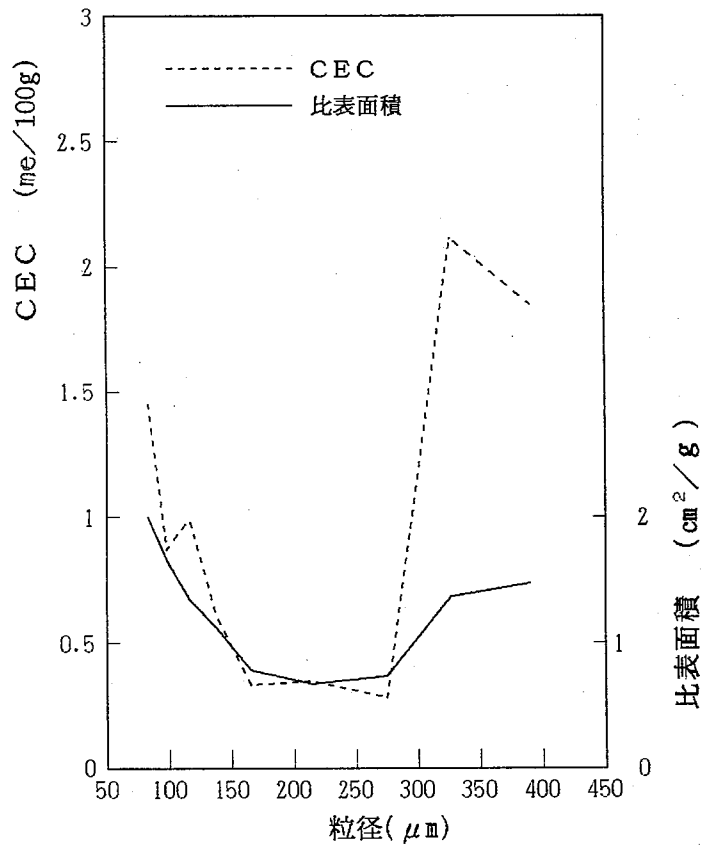
表-2 長良川シルトの比表面積

粒径 (μm)	比表面積 (m ² /g)	
	sample①	sample②
75以上	24.96	27.35
63~75	25.80	26.39
53~63	28.96	15.95
45~53	29.79	26.61
32~45	26.88	18.12
32以下	22.64	24.99

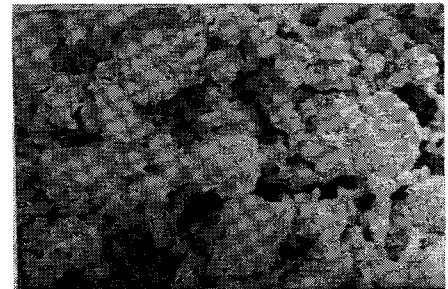
表-3 ゼオライト (イズモライト) の比表面積

粒径 (μm)	比表面積 (m ² /g)	
	sample①	sample②
1000~1190	12.99	13.17
850~1000	12.75	13.02
710~850	11.99	13.49
600~710	13.26	12.42
425~600	15.44	13.93

豊浦砂



長良川シルト



ゼオライト



図-1 豊浦砂の粒径に対する比表面積とCEC