

スメクタイトの構造と特性

Structures and characteristics of smectite

稲垣 香那 駒城 素子

Kana INAGAKI and Motoko KOMAKI

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

スメクタイトとは粘土鉱物の分類上の名前であり、粘土鉱物の中でも化学的活性が顕著な分類として知られている。本稿ではそのスメクタイトの構造と特徴的な性質についてまとめた。

2. スメクタイトの基本的構造と分類

2枚のSi-O四面体シート(図1)が1枚のAl-(OH)またはMg-(OH)八面体シート(図2)をサンドイッチ状に挟んで複合層をつくった2:1構造を基本としている。

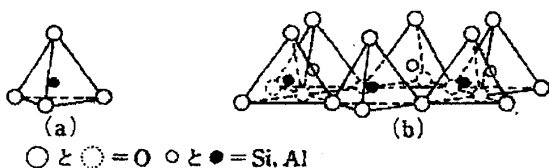


図1 四面体シートの構造模式図¹⁾

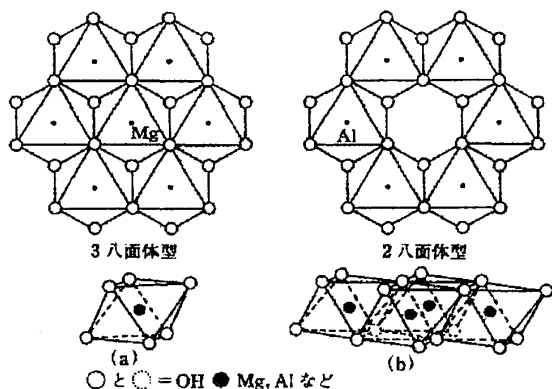


図2 八面体シートの構造模式図¹⁾

なお八面体シートではAl³⁺のような3価の陽イオンが中心にあるときには、陽イオンが1/3空席に、Mg²⁺のような2価の陽イオンが中心にあると

ときには陽イオンが満席になっている。これより前者を「2八面体型」、後者を「3八面体型」という。

スメクタイトでは四面体シートのSi⁴⁺や八面体シートのAl³⁺が一部価数の小さいイオンに置換している。そのため層全体が弱い負の電荷をもっている。スメクタイトの層電荷は0.2から0.6であり、0.6以上のものはバイデライトに分類されると報告されている¹⁾²⁾。

スメクタイトに属する粘土鉱物は数多くのものがある。表1にスメクタイトの主な分類、図3にスメクタイトの中で代表的な粘土鉱物であるモンモリロナイトの構造模式図を載せた。

表1 スメクタイトの主な分類¹⁾

1.	2八面体型の一般式 (R ₂₋₃ R ²⁺ R ³⁺)(Si _{4-x} Al _x) ₁₀ (OH) ₂ (M ⁺ , M _{1/2} ²⁺) _{x-y} ·nH ₂ O R: 八面体陽イオン M: 層間陽イオン
1)	(Al _{2-y} Mg _y)Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ M _{1/2} ·nH ₂ O
①	モンモリロナイト (Al _{3/2} Mg _{1/2})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ M _{1/2} ·nH ₂ O
②	マグネシウムモンモリロナイト (Al _{1/2} Mg _{3/2})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ M _{1/2} ·nH ₂ O
③	鉄モンモリロナイト (Fe _{3/2} ³⁺ Mg _{1/2})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ M _{1/2} ·nH ₂ O
④	鉄マグネシウムモンモリロナイト (Fe _{1/2} ³⁺ Mg _{3/2})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ M _{1/2} ·nH ₂ O
2)	Al ₂ (Si _{4-x} Al _x)O ₁₀ (OH) ₂ M _x ·nH ₂ O
①	バイデライト Al ₂ (Si _{11/2} Al _{1/2})O ₁₀ (OH) ₂ M _{1/2} ·nH ₂ O
②	アルミニウムバイデライト Al ₂ (Si _{13/2} Al _{1/2})O ₁₀ (OH) ₂ M _{1/2} ·nH ₂ O
3)	Fe ²⁺ (Si _{4-x} Al _x)O ₁₀ (OH) ₂ M _x ·nH ₂ O
①	ノントロナイト Fe ²⁺ (Si _{11/2} Al _{1/2})O ₁₀ (OH) ₂ M _{1/2} ·nH ₂ O
②	アルミニウムノントロナイト Fe ²⁺ (Si _{13/2} Al _{1/2})O ₁₀ (OH) ₂ M _{1/2} ·nH ₂ O
2.	3八面体型の一般式 (R ₃₋₂ R ²⁺ R ³⁺)(Si _{4-x} Al _x) ₁₀ (OH) ₂ (M ⁺ , M _{1/2} ²⁺) _{x-y} ·nH ₂ O
1)	Mg ₃ (Si _{4-x} Al _x)O ₁₀ (OH) ₂ M _x ·nH ₂ O
①	サポナイト Mg ₃ (Si _{11/2} Al _{1/2})O ₁₀ (OH) ₂ M _{1/2} ·nH ₂ O
②	鉄サポナイト (Mg ₂ Fe) ₃ (Si _{11/2} Al _{1/2})O ₁₀ (OH) ₂ M _{0.5} ·nH ₂ O
③	ソーコナイト (Mg, Zn) ₃ (Si _{11/2} Al _{1/2})O ₁₀ (OH) ₂ M _{0.5} ·nH ₂ O
2)	(Mg _{3-y} Li _y)Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ M _y ·nH ₂ O
①	ヘクトライト (Mg _{2.5} Li _{0.5})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ M _{1/2} ·nH ₂ O

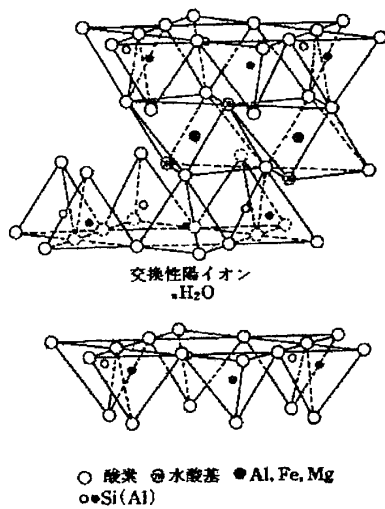


図3 モンモリロナイトの構造模式図¹⁾

3. スメクタイトの特性

・ イオン交換能

粘土鉱物は層全体に負電荷をもっている場合が多い。その負電荷を中和するために層間に大型の陽イオンが入り込む。しかしスメクタイトの層電荷が小さいため、この陽イオンは容易に溶液中のイオンと交換する³⁾。また陽イオンの交換能は



の順に増すことが報告されている⁴⁾。

また陽イオンを交換する量（陽イオン交換容量）は固有な値ではなく、接触する溶液の pH やイオン濃度により変化する。なぜならこれら外的要因により表面電荷が変化するためである。

イオン濃度 $10^{-1} - 10^{-2}$ N, pH 7 のとき、スメクタイトの陽イオン交換容量は 100 グラムあたりのミリグラム当量数で 60-100 であることが分かっている¹⁾。これは代表的な粘土鉱物の中でも高い値を示している。その機能を利用してスメクタイトは有害重金属などを吸着して、環境中に拡散するのを防止するのに使われたりする¹⁾。

・ 膨潤性

層間陽イオンの周りには水分子が配位または水和した状態で存在している。この層間に入る水分子の量は湿度と交換性陽イオンにより大きく左右される。例えばモンモリロナイトでは、湿度 0% のときは底面間隔が約 10 Å であるが、湿度が高くなるにつれて、水分子層が 1 層、2 層、3

層と入り込んでいく（図 4）。

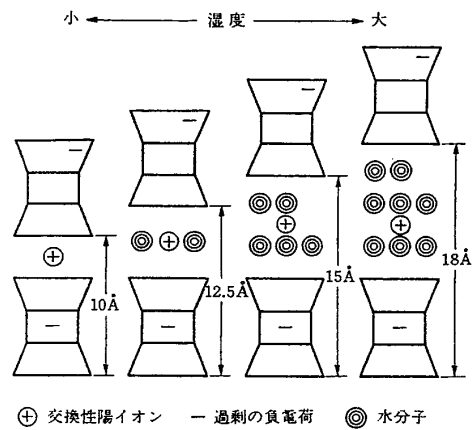


図4 モンモリロナイトの層間水の湿度による変化⁵⁾

また Na イオンを層間にもつモンモリロナイトは層間に水分子を大量にとりこみ、膨潤性が高い。これは Na イオンが層を引き締める力が弱いからであるという考え方がある¹⁾。

・ 粘性

粘土は水の含有量によって物質的性質が異なり、変形に対する抵抗の大きさも変化する。これをコンシステンシー (consistency) という。液体、塑性体、半固体（塑性を失って脆くなった状態）、固体の境界をそれぞれ液性限界、塑性限界、収縮限界という。図 2 にそれぞれの限界について粘土の容量と含水量の関係を示す。Na を交換性陽イオンにもつモンモリロナイトは吸着水層が発達するために、非常に高い液性限界（含水量 700% 以上）をもつ²⁾。

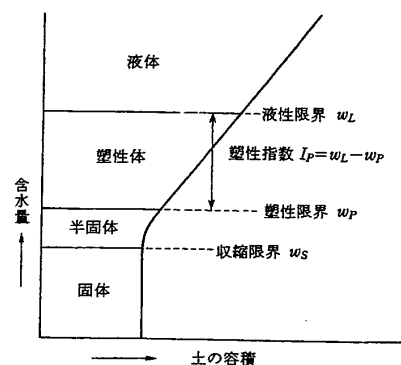
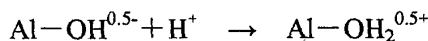


図5 含水量と容積変化（収縮曲線）の関係²⁾

また粘土鉱物は層表面には負の電荷を持つと同時に、中性から酸性溶液中では、結晶の破端面

に正の電荷をもつ。なぜならケイ酸塩層に垂直な破断面では、1つのAlと結合しているために負電荷を余しているOH基があり、これが溶液から H^+ を受け取るからである。



このように粘土鉱物の表面に正負が混在しているとき、正の端面と負の層面が結合し、カードハウス構造という凝集体ができる(図6)。このカードハウス構造も粘性に影響を及ぼしているものと思われる。



図6 粘土粒子のカードハウス構造¹⁾

・ 有機物との親和性

有機物との親和性でよく知られているのは、層間に有機物が入り込み(インターカレート)、複合体を形成する場合である。インターカレートする際、層間にある水分子は有機物と交換される。エチレングリコールやグリセロールがスメクタイトの層間に入り込むと有機物の長軸が2:1層に平行になり、2枚の有機層が形成される²⁾。この複合体形成反応は有機物の水溶液で湿らせれば容易におこる³⁾。モンモリロナイトとエチレングリコールが複合体を形成すると、安定して17Åの層間距離を示すので、X線での粘土鉱物の同定に用いられることが多い¹⁾。

また有機陽イオンもインターカレートし得る。その場合は水分子とともに層間陽イオンも交換される。モンモリロナイトにインターカレートする主な有機陽イオンは、アミノ基をもつピペリジン、ベンジジンなどがある。これら複合体は特有の呈色を示し、粘土鉱物の同定にも使用される。有機陽イオンとの交換反応は、層間陽イオンの種類によって大きな影響をうける。モンモリロナイトの場合は交換性陽イオンをNaイオンやCaイオンで置換しておく、容易に均一な複合体が形成

されることが分かっている¹⁾。

この複合体形成は極性をもった有機イオン、分子にあてはまり、対称性の良い無極性炭化水素はインターカレートしないといわれている¹⁾。また表面負電荷の原因が八面体シートにあるか四面体シートにあるかによって複合体形成の難易が異なる。例えば2:1型粘土鉱物とベンゼンとの反応の場合、八面体シートに負電荷の原因がある場合は複合体が形成されるが、四面体シートに原因がある場合、複合体は形成されない(表2)。

表2 2:1型粘土鉱物とベンゼンの反応¹⁾

粘土鉱物	産地	負電荷の原因	複合体の生成
モンモリロナイト	Wyoming	八面体シート	有
"	Arizona	"	"
ヘクトライト	California	"	"
ノントロナイト	Washington	四面体シート	無
サボナイト	Scotland	"	"
パーミキュライト	Montana	"	"

(H. E. Doner and M. M. Mortland, 「Science」 166, 1406, (1969))

有機物の収着という点では粘土鉱物を粉体として見たときの細孔容量も考えなければならない。佐藤ら⁶⁾は吸油と細孔の関係について研究した。液体の油が分子集合体のまま拡散するとき、粘土系粉体への油の吸油・保持は主にメソ細孔(半径0.75-500nm)からマクロ細孔(半径100-5000nm)にかけて行われるが、その油の吸油・保持範囲は粘土の種類によって少しずつ異なっていると考察している。また粉体層が散布状態または充填状態にあるところに自然吸収させる場合は、細孔内への吸収のほか、粒子間の大きな空隙(粉体層のかさとも関係する)への吸収・保持(粉体層のぬれ)が大きく寄与することについても言及している(図7)。

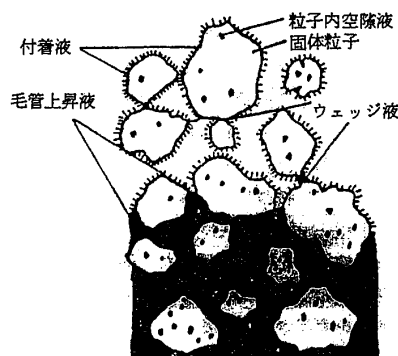


図7 粉体層のぬれ⁶⁾

スメクタイトの収着性については数多く報告されている。もともとスメクタイトとは「汚れをとる」という意味のラテン語からきており、昔は石鹼として使用されていた¹⁾。最近では工場などからの汚染物質をスメクタイト系粘土鉱物で収着させる研究が多い。例えばモンモリロナイトが主成分であるベントナイトへフェノールを (Banat ら⁷⁾), Na-モンモリロナイトへノニルフェノールを (Nagasaki ら⁸⁾), 酸活性したベントナイトへ酸性染料を (Özcan ら⁹⁾) 収着させている。この3つの研究において収着が平衡に達するには数時間かかっている。

一方Na-モンモリロナイトと合成タルクを懸濁させてスラリーをつくり、オレイン酸の収着試験を行った著者らの研究¹⁰⁾でも収着平衡に達するまで約10時間かかっている。またBanat ら, Özcan らは平衡での収着量を測定して、吸着等温線についても研究し、前者は吸着等温線が Langmuir および Freundlich プロットに、後者は Freundlich プロットに一致したと報告した(図8)。さらにBanat らはフェノールの収着・脱着過程においてヒステリシスが起ることも報告した(図9)。

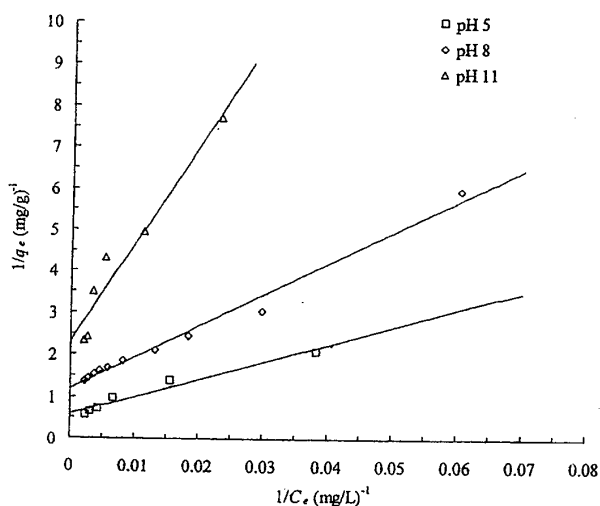


図8 フェノールのベントナイトへ収着における吸着等温線の Langmuir プロット⁷⁾

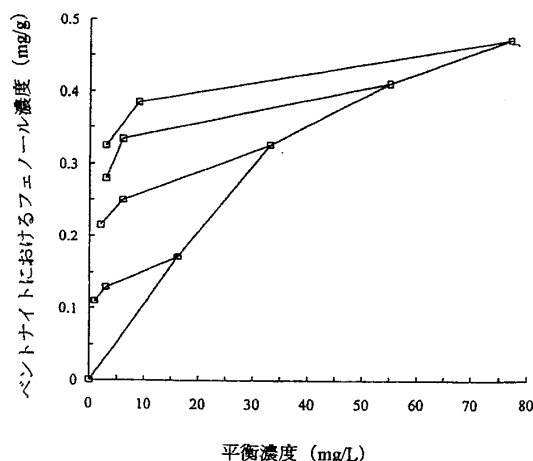


図9 フェノールの吸着/脱着等温線

4. おわりに

スメクタイトの構造と特性についてまとめたが、有機物との親和性について、特に極性・非極性物質の収着性とその収着メカニズムについてはまだまだ曖昧な点が多い。著者も含め今後の研究の発展を期待している。

(引用および参考文献)

- 1) 前野昌弘, そこが知りたい粘土の科学, 日刊工業新聞社 (1993)
- 2) 白水晴雄, 粘土鉱物学—粘土科学の基礎—, 朝倉書店 (1988)
- 3) J.アンドリュース/P.プリブルコム/T.ジッケルズ/P.リス, 地球環境化学入門, シュプリンクラー・フェアーク東京 (1997)
- 4) 須藤談話会, 土をみつめる—粘土鉱物の世界—, 三共出版 (1986)
- 5) 白水晴雄, 粘土のはなし, 技報堂出版 (1990)
- 6) 佐藤悌治, クレーの吸油性とその応用, 機能材料, **11**(9), 42-53 (1991)
- 7) F.A.Banat, B.Al-Bashir, S.Al-Asheh, O.Hayajneh, *Environmental Pollution*, **107**, 391-398 (2000)
- 8) Shinya Nagasaki, Yuriko Nakagawa, Satoru Tanaka, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **230**, 131-139, (2003)
- 9) A. Safa Özcan and Adnan Özcan, *Journal of Colloid and Interface Science*, **276**, 39-46 (2004)
- 10) 稲垣香那, お茶の水女子大学, 卒業論文 (2005)