

粘土の陽イオン交換容量 (CEC) の測定と交換性陽イオンの定量

藤 貫 正・藤 井 紀 之・武 司 秀 夫

1. は し が き

陽イオン交換性とは 多くの粘土鉱物や沸石などに一般的にみられる性質で これらの鉱物がある塩類溶液に浸すと その鉱物の表面に存在する陽イオンと溶液中の陽イオンとの間に可逆的な交換反応を生ずる。この反応は自然界において広く見られるだけでなく このような性質を工業的に利用している例も少なくない。

たとえば 硬水を軟化させるのにパームチットが用いられることはよく知られている。これもパームチットの陽イオン交換性を利用したもので 水の中の Ca^{2+} や Mg^{2+} をパームチットの Na^+ で置き換えて除き軟水とするわけである。また最近では 放射性物質を含んだ廃水の処理などに沸石の陽イオン交換性を利用する研究なども進められている。このような性質の大きさを陽イオン交換容量 (Cation Exchange Capacity 以下 CEC と略称する) といい 置き換えられる陽イオンを交換性陽イオンと呼ぶ。

CEC は通常その乾燥試料 100g 中に保持されているすべての交換性陽イオンのミリグラム当量 (meq) で表わされている。おもな粘土鉱物の CEC を第 1 表に示す。

なぜ陽イオン交換性を生ずるのか

これらの鉱物が陽イオン交換性を示す原因は必ずしも同じではない。たとえばカオリン鉱物の陽イオン交換性は おもに結晶末端における不飽和基の解離によって生ずると考えられているが モンモリロナイト鉱物の場合には結晶格子内の同型置換による電荷の不足が大きな原因であるとされている。とくにモンモリロナイト鉱

物は CEC が大きいことで知られており これと関連して多くの興味深い性質を示す。ベントナイトに水を加えると著しく膨潤することなどもその一例で これは主成分のモンモリロナイトが交換性陽イオンとして Na^+ を保持しているために水和力が強く 著しい膨潤性を示すのである。ベントナイトや酸性白土についてはすでに本誌 (No. 102) で紹介したので詳しくは触れないが モンモリロナイト質粘土の研究に際して CEC の測定や交換性陽イオンの定量が必要である理由は この一例だけでも十分理解していただけたらと思う。

陽イオンの侵入能

陽イオンのなかには 交換して粘土のなかに入りやすいものと 入りにくいものがあり これを侵入能ということばで表現している。陽イオンはつぎの順序で侵入能が大きいとされている。

$\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{H}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ もちろん この順序は絶対的なものではなく 溶液の濃度いかんによっては H^+ が Mg^{2+} を置き換えるような逆の交換反応も当然起こり得る。したがって Na^+ を多く含むモンモリロナイトがあれば それは海水の中かあるいは陸上ならば Na^+ の多いアルカリ性の熱水的作用によって形成されたとみるのが自然である。普通の状態では Na^+ があとからモンモリロナイトの中に入り込むことは考えられない。

このように交換性陽イオンの種類と量を知ることは その粘土が生成し 経過してきた環境を推定する手掛りを得ることもなるのである。

第 1 表 おもな粘土鉱物の陽イオン交換容量

鉱物名	CEC meq/100g
カオリナイト	3 ~ 15
メタハロイサイト	5 ~ 10
ハロイサイト	10 ~ 40
セピオライト	20 ~ 30
イライト	10 ~ 40
モンモリロナイト	80 ~ 150
パーミキュライト	100 ~ 150
クロライト	10 ~ 40

(粘土ハンドブックによる)

前置きがいささか長くなったが つぎに現在地質調査所において行なっている方法を中心にして CEC の測定方法を紹介し あわせて交換性陽イオンの定量法についても述べる。

2. C E C の 測 定 方 法

CEC の測定方法としては 種々の方法が提案されている。この方面の研究はとくに土壤関係の雑誌などに数多く発表されているが最近では Schollenberger, C.J. らが提唱した NH_4Cl (酢酸アンモニウム) 溶液浸出法がかなり広汎に用いられて多くの測定結果が発表されて

いる。地質調査所でも2~3年前から Schollenberger の方法を改良して測定を行なっているので おもにこの方法について述べ その他については簡単に紹介する程度にとどめる。

なお Schollenberger の方法における CEC の値は 乾燥試料 100g 中のすべての交換性陽イオンに代って固定された NH_4^+ のミリグラム当量 (meq) で表わしている。

NH₄AC 浸出法

この方法は Schollenberger, C.J., Simon, R.H.,(1945) が提案したマクロ法を 吉田・原田・久津那らがセミマイクロ法に改良した方法で わが国でも最も広く賞用されている。

〔概略〕 石英砂と混合した試料に NH_4AC 溶液を滴下して試料中の交換性陽イオンと NH_4^+ とを交換する。過剰の NH_4^+ をアルコールで洗浄して除き さらに NaCl (塩化ナトリウム) 溶液で NH_4^+ を抽出する。抽出液より一定量を分取して NH_4^+ を定量し CEC を求める。

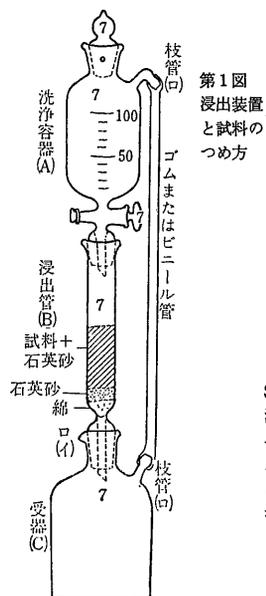
〔装置〕 第1図に浸出装置を示した。この装置はいずれも硬質ガラス製の洗浄容器(A) 浸出管(B) 受器(C)からなっている。それぞれの接続は一般にゴム栓を用いている場合が多いが 長期使用による劣化 汚染などを考慮して摺り合わせ (ユニバーサルテーパー) を用いた方が便利である。

実際の操作にあたっては 1~4個の装置を1グループとして NH_4AC 浸出・アルコール洗浄・ NaCl 抽出の3操作を並列して行なうと 能率的に多量の試料を処理

することが可能である(写真①参照)。

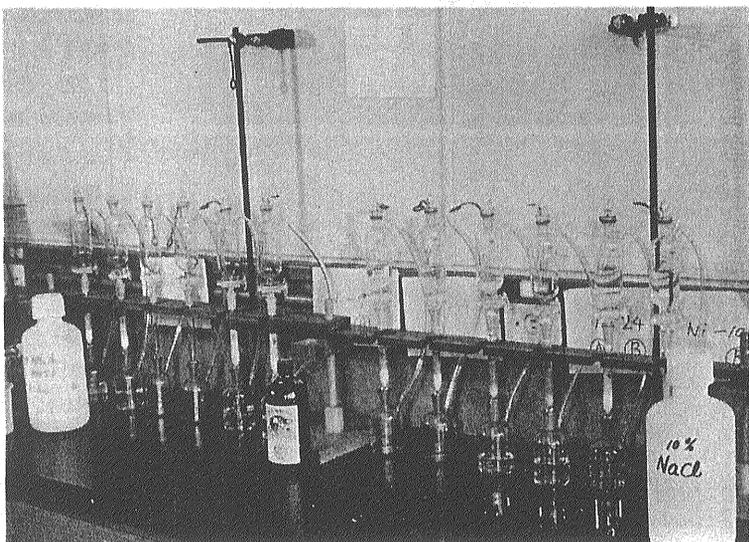
〔浸出の手順〕

- 1) 浸出管(B)の下部に脱脂綿を小さくちぎってつめ 針金または細いガラス棒で軽くつついて約7~8mmの支持層を作る。この上に石英砂 (35~80mesh) を8~10mmの厚さにつめておく。
- 2) 試料は乾燥細粉したものを0.5~2.0gを正確にはかり取り メノール鉢またはプラスチック製試料びん (容量30ml程度のものでよい) の中で3~10倍量 (試料の膨潤度により加減する) の石英砂 (25~35 mesh) とまぜ合わせる。
- 3) 浸出管(B)と受器(C)とを接続し 駒込ピペットに吸い込んだ約5mlの1N- NH_4AC 溶液 [1N- NH_4AC 溶液 (pH7) の作り方: 2N-HAC (氷酢酸58.8mlに水を加えて500mlとしたもの) と 2N- NH_4OH (アンモニア水66.6mlに水を加えて500mlとしたもの) とを等量混合して作るか または吸湿していない NH_4AC の結晶73gを水にとかして1lとする。いずれの場合もpH7.0になるようHACまたは NH_4OH を加えて中和する] を浸出管(B)の中に1滴ずつ滴加しながら 薬包紙に移した試料と石英砂との混合物を少しずつ落下し 気泡がでないように注意しながら試料を浸出管につめる。
- 4) さらに石英砂 (35~80mesh) を約5mmの厚さにおおってから浸出装置のすべてを接続する。
- 5) 洗浄容器(A)に1N- NH_4AC 溶液約90mlを入れ 4~20時間で全量が滴加し終るようコックを調節し



第1図 浸出装置と試料のつめ方

Schollenberger 法による交換性陽イオンの浸出 アルコール洗浄および NH_4^+ 抽出の各操作



て浸出を行ない 試料に NH_4^+ を飽和させる。この際の浸出液は交換性陽イオンの定量用に保存する。

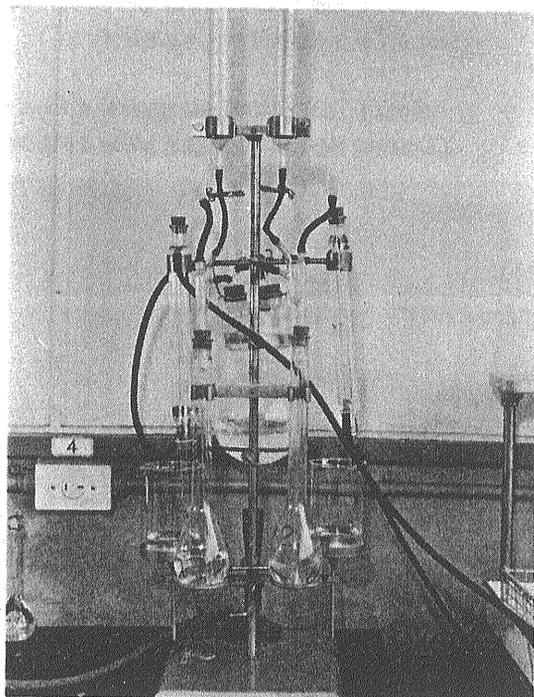
6) つぎに浸出管(B)のみをはずし アルコール洗浄のセットに移し 80%アルコール〔80%アルコールの作り方:エチルアルコールを比重 0.843~0.844 (20℃)になるよう水を加えてうすめる。プロムチモールブルー指示薬の pH7 の色調と一致するようアンモニア水を注意しながら滴加する〕 約50ml で試料および石英砂に付着している過剰の NH_4^+ を1~2時間で洗浄除去する。

7) さらに浸出管(B)のみを再びはずして NaCl 抽出のセットに移し 洗浄容器に10% NaCl 溶液100mlを入れて4~10時間で滴加が終了するようにコックを調節して NH_4^+ を抽出する。この抽出液より NH_4^+ の定量を行なう。

NH_4^+ の定量 (CECの測定)

NH_4^+ の定量法には蒸留-滴定法と吸光光度法の2つが考えられる。蒸留-滴定法は比較的 CEC の大きい試料に適し 吸光光度法は小さい試料に適している。

〔蒸留-滴定法〕 NaCl で抽出した NH_4^+ を含んだ溶液を アンモニア蒸留装置 (写真②参照) の蒸留フラスコに分取し NaOH (水酸化ナトリウム) 溶液を加えてアルカリ性としたのち 水蒸気蒸留を行なう。蒸留



アンモニア蒸留装置

された NH_4^+ を H_2SO_4 (硫酸) 標準液の一定量に吸収中和させ 過剰の酸を NaOH 標準液で滴定して消費された H_2SO_4 の量から NH_4^+ 量を算出し 試料100g当りの NH_4^+ ミリグラム当量 (meq) を求める。

〔吸光光度法〕 NaCl で抽出した NH_4^+ を含んだ溶液を正しく10倍にうすめ 5~20ml をメスフラスコ (100ml) に分取し ネスラー試薬を加えて NH_4^+ を発色させ 460m μ における吸光度を測定して検量線より NH_4^+ ミリグラム当量を求める。

遠心法

この方法は Schofield R. K (1949) が提唱した方法で 試料1~3gを重量既知の遠心管にとり 1N- NH_4Cl (塩化アンモニウム) 溶液 (pH7) 50ml を加え約30分間振とう後遠心分離し上澄み液を除く。この操作を5回繰り返して遠心管と内容物の重量をはかる。この重量から遠心管の重量と試料採取量を差引き 残りを遠心管中に残った過剰の NH_4Cl の量とする。これに 1N- KNO_3 (硝酸カリウム) 溶液を加え NH_4Cl の時と同様の操作を5回繰り返して上澄み液をすべてメスフラスコに集め一定量を分取して NH_4^+ を定量する。遠心管中に残った過剰の NH_4Cl 溶液に相当する NH_4^+ 量を差引いて CEC を算出する。

水素化バリウム交換法

試料を NH_4OH (pH9) に浸して分散度を高め遠心分離する。これに10倍量のHCl (1+50) を加えてよくふりまぜ 遠心分離して上澄み液を除き この操作を3回繰り返して試料を完全に水素化する。つぎに水で1回 アルコールで2回洗浄して過剰の H^+ を除き 室温で乾燥後五酸化りん入りデシケーター中に減圧して保存する。

こうして作った水素化粘土の適量をはかり取り 遠心管内で BaCl_2 (塩化バリウム) 溶液 (pH7) を加えてよくふりまぜ試料中の H^+ と Ba^{2+} とを交換し 遠心分離して上澄み液を集め フェノールフタレインを指示薬として N/10 NaOH 標準液で滴定し H^+ 量から CEC を算出する。

pH法

Mars ball. C. E は粘土酸 (水素粘土) の滴定曲線 (NaOH による) の湾曲点が CEC に相当するという説を唱えた。この理論を応用して CEC を測定する方法として 連続法 バッチ法などが知られている。

このほかの方法として ここでは Brown I. C. (1943)

が提唱した pH メータによって pH を測定することにより CEC および交換性 H^+ を測定する方法を紹介する。

試料 2.5g を三角フラスコ (50ml) にとり 1N-HAC 25ml を加え時々かきまぜながら約 1 時間放置する。上澄み液またはろ過したろ液の pH を測定し CEC 標準曲線に合わせて CEC を求める。また交換性 H^+ の場合は 1N-NH₄AC 溶液を用いて同様に操作し 交換性 H^+ 標準曲線から交換性 H^+ (meq) を求める。

以上 CEC 測定法について各種方法を紹介したが これら各種の方法によって得られる値は一致しないことが多い。であるから CEC の測定値には 必ず行なった測定方法を明記しなければならない。また NH₄AC 溶液 アルコールの pH 濃度や浸出時の温度などでも結果は異なるので 所定の pH 濃度を厳守し 全操作を通じてあまり温度差のないことが必要である。

なお粘土の種類によっては NH₄⁺ を非交換態として吸着する性質をもっているものもある (パーミキュライト系粘土に多い)。このような場合には 1N-NH₄AC 溶液の代りに 1N-Ca(AC)₂ (酢酸カルシウム)溶液(pH7)を用いなければならない。

3. 交換性陽イオンの測定法

粘土鉱物の交換性陽イオンとしては Ca²⁺ Mg²⁺ K⁺ Na⁺ H⁺ などがおもなものである。このうち H⁺ の定量はまだ確かな分析方法が確立されていないので 1N-NH₄AC による浸出液から Ca²⁺ Mg²⁺ を EDTA 滴定法で K⁺ Na⁺ を炎光光度法によって定量する方法について述べる。結果は乾燥試料 100g 当りの各元素のミリグラム当量でもって表わす。

Ca (カルシウム)

試料溶液 (1N-NH₄AC 溶液で浸出したもの 以下同じ) より一定量を分取し水約 200ml でうすめ トリエタノールアミン シアン化カリウム 水酸化カリウム溶液などを加え pH 12.5~13.0 とする。NN 指示薬を加えて 0.01 M-EDTA 標準液で滴定し Ca 量を求める。

Mg (マグネシウム)

試料溶液を Ca 定量時と同一量を分取し 水約 100ml でうすめ トリエタノールアミン シアン化カリウム NH₄Cl-NH₄OH 緩衝液などを加え pH9.5~10.0

とする。BT 指示薬を加えて 0.01 M-EDTA 標準液で Ca+Mg 量を滴定しさき求めた Ca 滴定量を差引いて Mg 量を求める。

K (カリウム)

試料溶液の一部を炎光光度計によって 768m μ における炎光輝度を測定し あらかじめ作ってある検量線から K 量を求める。

Na (ナトリウム)

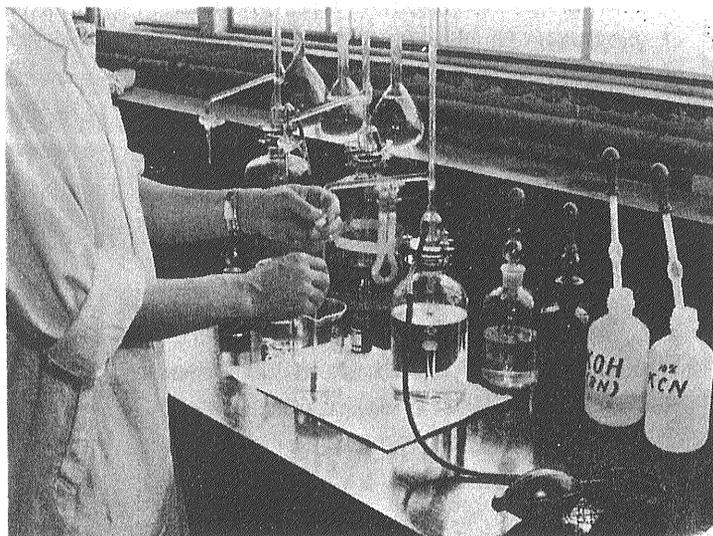
試料溶液の一部を炎光光度計によって 589m μ における炎光輝度を測定し あらかじめ作ってある検量線から Na 量を求める。

なお K, Na 共に 0~100ppm 0~10ppm の 2 種類の検量線をあらかじめ作っておく。この際特に注意しなければならないことは 0~10ppm の検量線を作る場合 1N-NH₄AC 溶液に K, Na 各量を加えたもので作成しなければならないことである。0~100ppm の場合は水でもさしつかえないが できれば 1N-NH₄AC 溶液の方が好ましい。

4. むすび

上述のような方法で粘土の CEC および置換性陽イオンを測定した結果は 単にその粘土の性質を知るだけでなく その粘土の形成過程を知る上に有効な手掛りとなる。これらの問題については別の機会に詳しく述べられる予定なので ここでは測定例を 2~3 示すに止める。また測定法自体についての検討もまだ必ずしも十分とは言えない。その点で大方のご教示がいただければ幸いである。

(筆者らは技術部・鉱床部および元所員)



EDTA 滴定による Ca²⁺ Mg²⁺ の定量

おもな参考文献

- 1) 須藤俊男 1953: 粘土鉱物 岩波全書
- 2) 日本分析化学会編 1957: 土壌および肥料分析 分析化学講座 9—C
- 3) 平野四蔵 1961: 工業分析化学実験 共立出版
- 4) 渡辺 裕 1961: 粘土の塩基置換容量測定法 粘土科学 1—1
- 5) 藤井紀之・高橋 博 1963: 酸性白土とベントナイト 地質ニュース No. 102
- 6) 加藤忠蔵 1964: モンモリロナイトの陽イオン交換における問題点 粘土科学 4—1
- 7) 日本粘土学会編: 粘土ハンドブック 技報堂

第2表 モンモリロナイト質粘土のCECおよび交換性陽イオン測定例

産地	山形県水沢	〃	〃	
試料名	(1)凝灰質頁岩	(2)凝灰岩	(3)礫混り凝灰岩	
交換性陽イオン	Ca ²⁺	12.2	28.5	25.3
	Mg ²⁺	33.3	32.3	34.9
	K ⁺	0.9	1.0	0.9
	Na ⁺	2.2	2.0	1.4
meq/100g	Total	48.6	63.8	62.5
CECmeq/100g		57.9	65.4	74.2
pH (懸濁液)		5.0	6.0	4.7

(Schollenberger 法による)

アメリカに最初の Tectonophysics 研究センター誕生 大学院学生を募集中

星野 一 男

地質ニュース 139 140号で紹介した Handin 博士がシェル石油開発研究所から構造地質の精鋭を引きつけて tectonophysics 研究センターをテキサス A&M 大学内に創設することになりセンターの大学院学生 (奨学金つき) 募集の案内が筆者のところに来ている。

アメリカで tectonophysics の名を冠したまとまった研究所が作られたのはこれが初めてで大学の案内と Handin 博士からの手紙によると地殻変形に関する包括的研究を目的とし学生はもっぱら修士 および博士コースの大学院学生を対象にするという。研究の中心はいわゆる tectonophysics のなかでも構造解析と地震学におかれるよし。テキサス A&M 大学はヒューストンとダラスの中間にある College Station という静かな大学町にあり地球物理石油地質方面では古くから著名な特色ある大学である。

Handin 博士といっしょに移った人は Friedman, Sowers, Stearns 等で Heard, Carter をのぞきシェルの構造地質研究室のほとんどの人がこのセンターに移ったことになる。

温厚な学究 Handin 博士を所長としたこの新センターの設立のニュースは Rock Mechanics が地質・地球物理の分野でも完全に創成期を脱し独立した1新部門として1人立ちを始めたことを告げるもので朗報といえよう。

博士は手紙の中でこの新分野に志す日本の学生を歓迎するといってきた。ただし書きがあり聴講に十分な英語力をもっているならばという唯一の条件がついている。おそらく博士はかつて接触した日本人の貧困な英語をおもいだしたのであろう。しかし語学の点は日本でいくらやっても限界があるものであるし基本的覚悟さえしっかりしていれば道はおのずから開けるものである。

詳細は 下記へ直接連絡して下さい。

東京都新宿区河田町8

地質調査所 燃料部 石油課

星野 一 男

Tel (03) 341-7131