



Title	モンモロナイトの水分脱離
Author(s)	堀口, 薫; HORIGUCHI, Kaoru
Citation	低温科学. 物理篇, 27, 415-418
Issue Date	1970-03-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/18131">https://hdl.handle.net/2115/18131</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	27_p415-418.pdf



## モンモリロナイトの水分脱離\*

堀 口 薫  
(低温科学研究所)

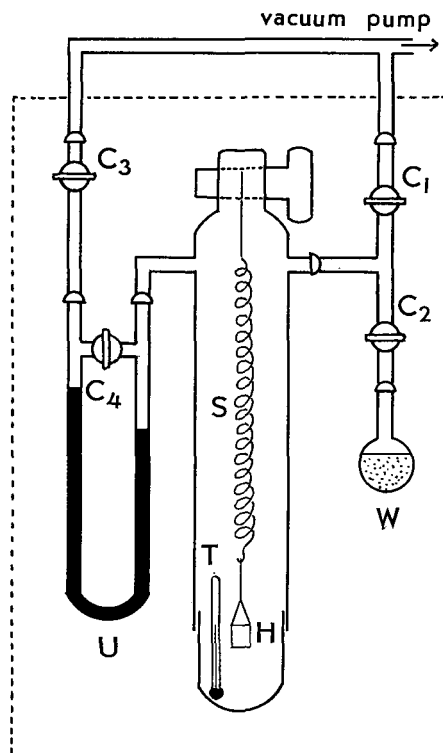
(昭和44年7月受理)

土が凍るときに、未凍結部分から凍結面へ水が移動して氷として析出する。これが凍上現象の基本機構であるが、これを解明するには、すでに、Beskow (文献1)の39-40頁)が指摘したように、土粒子と成長しつつある氷の面との間に水分子が移動できる水分吸着膜の存在を明らかにしなければならない。

この吸着膜は土粒子の表面の物理化学的な性質と深い関係がある。ТЮТЮНОВ等<sup>2)</sup>は粘土の一種アスカンゲリ(主成分はモンモリロナイトである)をイオン交換して、粒子の表面電荷を変えた土について凍上の実験をおこなった。その結果、 $K < Na < Ca < Al$ -アスカンゲリの順に凍上量が大きい。粘土鉱物の1つであるモンモリロナイトについては、水蒸気の吸着等温線や脱離等温線がすでに研究されている<sup>3-4)</sup>。

凍上の場合には、土粒子を蔽う水が凍結面に向かって移動するのであるから、土粒子から水分を脱離させることに対応する。従って、等量微分脱離熱と凍上量との間に何らかの関係があると思われる。Na-モンモリロナイトについては、Mooney<sup>3)</sup>等がこの等量微分脱離熱を求めているが、著者はK-, Ca-モンモリロナイトについてこの値を求め、ТЮТЮНОВ等の実験結果と比較した。その結果、凍上量が大きいものは等量微分脱離熱も大きいことが解った。ここに、その実験を報告する。

試料として米国石油協会が発売している粘土鉱物モンモリロナイト No. 20 を用いた。試料の陽イオン交換は次のようにして行なわれた。約5gの試料を塩化カリウム KCl と塩化カルシウム CaCl<sub>2</sub> の飽和溶液約500cc中に投入し、20日間にわたって毎日2~3回攪拌した。次に遠心分離機で試料を溶液から分離し、蒸留水で洗浄を繰返した。最終時の上澄液の比電導度はK-, Ca-モンモリロナイトで、



第1図 実験装置の略図

\* 北海道大学低温科学研究所業績 第963号

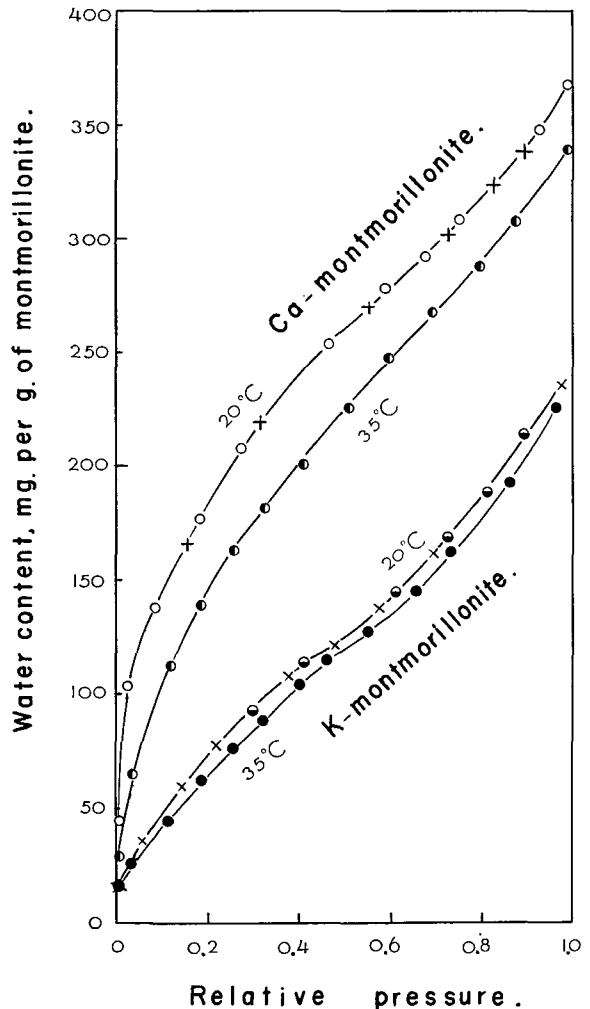
それぞれ、 $1.8 \mu\text{O}/\text{cm}$ 、 $14 \mu\text{O}/\text{cm}$ であった。

実験には柴田水分吸着・表面積測定装置 P-800 を用いた。窒素ガスの等温吸着量より *B. E. T.* の方程式を用いて各試料の比表面積を求めたところ K-, Ca- モンモリロナイトで、それぞれ、 $137 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $118 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

水分吸着装置の略図を第 1 図に示す。約 1 g の試料を石英製の試料容器 H に入れる。粉末試料が飛び散らないように注意しながら、コック  $C_1$ 、 $C_3$ 、 $C_4$  を操作して徐々に  $10^{-2} \text{ mm Hg}$  程度の真空にする。そして赤外線ランプを試料に照射し、 $100^\circ\text{C}$  に加熱する。この加熱温度は試料近くの温度計  $T$  で確かめる。 $10^{-2} \text{ mm Hg}$ 、 $100^\circ\text{C}$  で脱ガスを行なった後、更に真空度を  $10^{-5} \text{ mm Hg}$  まで上げて脱ガスを行なう。脱ガスが十分におこなわれたかどうかは、 $C_1$  と  $C_4$  を閉じ、オイルマンومتر  $U$  (オレイン酸  $n$  ブタンを使用した) の一方を真空に引いたときに、マンومترに変化がないことで判定する。この装置全体は点線の枠で示した恒温槽に入っている。コック等の操作はすべて恒温槽の外から行なわれる。次に試料に

水分を吸着させるために、 $C_2$  を開く。最初は吸着がはやくバネ秤り  $S$  (石英製、感量  $1 \text{ mg}/0.1 \text{ mm}$ ) の伸びがはやいが、次第に遅くなる。十分吸着させてから  $C_2$  を閉じ  $C_1$  を徐々に開いて脱離操作をはじめ。所定の水蒸気圧  $P$  まで圧力を下げたら  $C_1$  を閉じる。この平衡圧  $P$  において試料に吸着している水分量をバネの伸びから求める。バネの伸びは水平望遠鏡 (精度  $0.1 \text{ mm}$ ) で読まれる。更に水蒸気圧を下げて水分の脱離を行ない同じ方法で試料に吸着している水分量を求める。各試料について、このようにして求めた  $20^\circ\text{C}$  と  $35^\circ\text{C}$  の脱離等温線を第 2 図に示す。

第 2 図の縦軸は、試料 1 g に吸着している水分量 (mg 単位) を表わす。窒素吸着から求めた比表面積を用いると、K-, Ca- モンモリロナイトにおいて含水量が  $100 \text{ mg/g}$  のとき土粒子をとりまいている吸着膜の厚さは、いずれも、ほぼ  $7.4 \text{ \AA}$  に対応する。又横軸は平衡圧  $P$  とその温度での飽和水蒸気圧  $P_0$  との比  $P/P_0$  を表わす。この脱



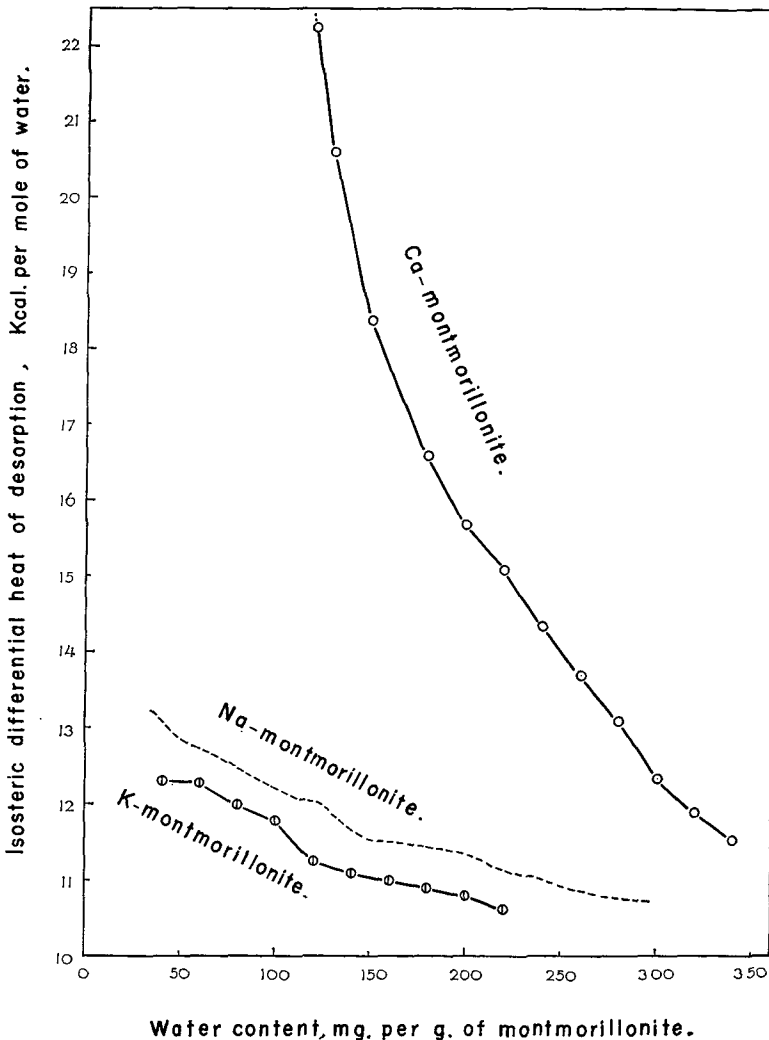
第 2 図 K-, Ca- モンモリロナイトの脱離等温線

離過程が再現性があるかどうかを調べるため、20°Cで各試料の脱離過程を繰返した。第2図の×印と+印は、それぞれ、K-, Ca-モンモリロナイトについての2回目の脱離過程を示す。脱離過程はほぼ再現性があると考えてよいであろう。

等量微分脱離熱  $E(m)$  は次式で定義される量である。

$$E(m) = RT^2 \left( \frac{d \ln P}{dT} \right) m$$

ここで  $m$  は試料 1 g に吸着している水分量である。20°C と 35°C の間で  $E(m)$  が一定であると仮定すると、二本の脱離等温線で吸着量  $m$  が等しいときのそれぞれの水蒸気圧から求めることができる。 $E(m)$  は  $m$  だけ水分が吸着している試料から極く微量の水分を取り去るために必要な熱量を 1 モル当りに換算した値である。各試料について  $E(m)$  を  $m$  の函数として図示したの



第3図 等量微分脱離熱と含水量との関係

が第3図である。第3図で点線で示した曲線は Mooney 等が0°Cと20°Cの脱離等温線から求めたNa-モンモリロナイトの値である。第3図から、等量微分脱離熱はK-<Na-<Ca-モンモリロナイトの順に大きいことがわかる。

自由水の液化熱は20°Cと35°Cでは、それぞれ、10.55 Kcal/mol, 10.40 Kcal/molである。したがって温度と共に変化するが、いま、その平均の10.48 Kcal/molを、この二温度間での一定の液化熱と考えてみる。一方、K-, Ca-モンモリロナイトの等量微分脱離熱の曲線を含水量の多い方に延長して10.48 Kcal/molの値に達する含水量を求めると、それぞれ、ほぼ250 mg/gと460 mg/gである。0°Cと20°Cの平均液化熱10.64 Kcal/molについて同じように仮定すると、Na-モンモリロナイトの場合にはほぼ300 mg/gとなる。このことからK-, Na-, Ca-モンモリロナイトでは、重量含水比が、それぞれ、ほぼ、25%, 30%, 40%以上のときには、粒子をとりまく水が粒子から何の影響も受けない自由水である。その厚さは、筆者の実験したK-, Ca-モンモリロナイトで窒素吸着から求めた比表面積を考慮すると、それぞれ、ほぼ、18.4 Å, 34.2 Åである。これらの値は不凍水として存在しうる最大の値である。Слонинская等<sup>5)</sup>がK-, Ca-アスカンゲリについて湿潤微分熱から最大不凍水量を求めているが、ここで得た値とほぼ同じである。

以上の結果をТютюнов等の実験結果と比較すると、等量微分脱離熱が大きいほど、又は不凍水として存在しうる水の量が多いほど、凍上量が大きい。凍上現象は多くの要素が複雑に作用し合って起るが、土質によって含みうる不凍水量が違うことが、凍上に大きく影響することは間違いないであろう。

終りに、この報告の作成に当り、いろいろと御討論をしていただいた木下誠一教授、鈴木義男助教授に厚く感謝の意を表わします。

## 文 献

- 1) Beskow, F. D. G. 1935 Soil Freezing and Frost Heaving with Special Application to Roads and Railroads. *Sewd. Geol. Soc. Ser. C*, **375**, 26th Year Book No. 3; (Translation by J. O. Osterberg 1947 Tech. Inst. Northwestern Univ., Evanston, Ill, 145 pp.).
- 2) Тютюнов, И. А. и Нерсесова, З. А. 1963 Природа Миграции Воды в Грунтах при Промежании и Основы Физико-Химических Приемов Борьбы с Пучением, Издательство Академии НАУК СССР, Москва, 158 pp.
- 3) Mooney, R. W., A. G. Keenan and L. A. Wood 1952 Adsorption of water vapour by montmorillonite, I. Heat of desorption and application of BET theory. *J. Amer. Chem.*, **6**, 1367-1371.
- 4) Barrer, R. M. and F. S. S. Reay 1957 Interlamellar sorption by montmorillonite, *In Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity, Butterworths Scientific Publ., London*, 79-89.
- 5) Слонинская, М. В. и Ц. М. Райтбурд 1965 О структуре адсорбированной воды каолинита и монтмориллонита. Докл. Акад. НАУК СССР. **162** (1), 176-178.