HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	表面錯体モデルを用いた土壌粘土鉱物のリン酸吸着動態および分散凝集性のモデリング
Author(s)	小杉, 重順
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(農学)
Dissertation Number	甲第13937号
Issue Date	2020-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13937
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94543
Type	doctoral thesis
File Information	Shigeyori_kosugi.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

令和 1 年度博士論文

表面錯体モデルを用いた土壌粘土鉱物の

リン酸吸着動態および分散凝集性のモデリング

令和 2(2020)年３月

北海道大学大学院　農学院

環境資源学専攻地域環境学講座　土壌保全学研究室

小杉　重順

目次

第 1 章 序論 5
1.1 研究背景 5
1.1.1 土壌粘土鉱物とそのコロイド的性質 5
1.1.2 土壌中におけるリン（P）の様態 8
1.1.3 リン酸吸着のメカニズム 10
1.1.4 土壌粘土鉱物の表面荷電・表面錯体モデリング 12
1.2 論文の目的と構成 15
1.2.1 論文の目的 15
1.2.2 論文の構成 16
第 2 章 吸着理論および分散凝集理論 17
2.1 吸着理論 17
2.1.1 土壌粘土鉱物と吸着現象 17
2.1.2 吸着等温線と吸着式 18
2.1.3 表面錯体モデリング 21
2.2 分散凝集理論 34
2.2.1 土壌粘土鉱物と分散凝集現象 34
2.2.2 凝集速度理論 36
2.2.3 DLVO 理論と相互作用ポテンシャル 39
2.2.4 ゼータ電位と表面電位の扱い 41
第 3 章 土壌粘土鉱物の分散凝集動態にリン酸吸着が及ぼす影響 44
3.1 背景 44
3.2 試料 49
3.2.1 カオリナイト 49
3.2.2 ゲータイト 49
3.2.3 試料の純度・比表面積 50
3.3 方法 50
3.3.1 粒径・粒子形状評価 50
3.3.2 測定用試料の調整 51
3.3.3 分散凝集実験 53
3.3.4 電気泳動移動度測定とゼータ電位への変換 54
3.4 DLVO 理論による安定度比モデリング 55
3.4.1 モデリングの概要 55
3.4.2 DLVO 理論：均一電位 56
3.4.3 DLVO 理論：不均一電位 57
3.5 実験結果 58
3.5.1 試料の粒径特性および形状特性 58
3.5.2 カオリナイト・ゲータイトのゼータ電位 59
3.5.3 カオリナイト・ゲータイトの安定度比 62
3.5.4 カオリナイト・ゲータイトのゼータ電位および安定度比にリン酸が与える影響 65
3.6 考察 68
3.6.1 DLVO 理論による分散凝集性評価：均一電位モデルの適用 68

3.6.2 DLVO 理論による分散凝集性評価：不均一電位モデルの適用 72
3.6.3 DLVO 理論の適用性の検討 75
3.7 結論 76
第 4 章 Extended triple layer model を用いたゲータイトのリン酸吸着量および表面電位のモデリング 79
4.1 背景 79
4.2 方法 81
4.2.1 ETLM（2p*K*-ETLM）によるリン酸吸着モデリング 81
4.2.2 1p*K*-ETLM および 1p*K*-CD-ETLM への拡張 83
4.2.3 モデルの適用方法 86
4.3 結果と考察 88
4.3.1 酸塩基滴定結果の再解釈 88
4.3.2 リン酸吸着モデリング 92
4.3.3 表面電位モデリング 102
4.3.4 ETLM による分散凝集性モデリングの検討 108
4.4 結論 109
第 5 章 入来カオリナイトのリン酸吸着特性とそのモデリング 111
5.1 背景 111
5.2 リン酸吸着理論 113
5.2.1 カオリナイトへのリン酸吸着 113
5.2.2 吸着理論式 114
5.3 試料と方法 115
5.3.1 実験試料 115
5.3.2 前処理 115
5.3.3 リン酸吸着実験 116
5.3.4 表面荷電特性 117
5.3.5 モデル計算 117
5.4 結果と考察 120
5.4.1 リン酸吸着量に及ぼす pH と支持電解質濃度の影響 120
5.4.2 リン酸吸着による表面電位の変化 123
5.4.3 リン酸吸着量の変化をもたらす要因 127
5.5 結論 128
5.6 補遺：カオリナイトのリン酸吸着に対する ETLM の適用 128
第 6 章 総合考察 135
6.1 本研究の成果 135
6.2 今後の課題 137
6.2.1 土壌粘土鉱物のリン酸吸着動態について 137
6.2.2 土壌粘土鉱物の分散凝集動態について 138
引用文献 140
英語文献 140
日本語文献 148
謝辞 151

Figure 一覧

Figure 2.1 ETLM における吸着表面の分子構造模式図(a), および距離を関数とした電位変化模式図(b). 24
Figure 3.1 カオリナイトの電子顕微鏡写真 60
Figure 3.2 ゲータイトの電子顕微鏡写真 60
Figure 3.3 NaCl 溶液におけるカオリナイトのゼータ電位 61
Figure 3.4 NaCl 溶液におけるゲータイトのゼータ電位 62
Figure 3.5 吸光度測定例（NaCl 溶液中） 63
Figure 3.6 NaCl 溶液におけるカオリナイトの安定度比 64
Figure 3.7 NaCl 溶液におけるゲータイトの安定度比 65
Figure 3.8 リン酸溶液におけるカオリナイト(a)およびゲータイト(b)の安定度比 66
Figure 3.9 リン酸溶液におけるカオリナイト(a)およびゲータイト(b)のゼータ電位 67
Figure 3.10 NaCl 溶液におけるカオリナイト(a)およびゲータイト(b)の安定度比・ゼータ電位：均一電位モデルの適用 69
Figure 3.11 リン酸溶液および NaCl 溶液（10 mM）におけるカオリナイト(a)およびゲータイト(b)の安定度比・ゼータ電位：均一電位モデルの適用 71
Figure 3.12 リン酸溶液および NaCl 溶液におけるカオリナイト(a,c,e)およびゲータイト(b,d,f)の安定度比・ゼータ電位：不均一電位モデルの適用 73
Figure 4.1 ゲータイトの吸着層キャパシタンスと比表面積の関係 90
Figure 4.2 ETLM によるゲータイトの酸塩基滴定曲線(a)~(k) 93
Figure 4.3 ETLM によるゲータイトのリン酸吸着エッジ(a)~(f) 98
Figure 4.4 ETLM によるゲータイトのリン酸吸着等温線(a)(b) 103
Figure 4.5 ETLM によるゲータイトの拡散層電位と測定ゼータ電位の比較(a)(b) 106
Figure 4.6 ETLM によるゲータイトの拡散層電位と本研究での測定ゼータ電位の比較．NaCl 溶液中(a)，およびリン酸溶液中(b)． 107
Figure 5.1 イオン強度 10 mM におけるリン酸の化学種分布 120
Figure 5.2 カオリナイトのリン酸吸着量と計算吸着等温線(a)(b) 121
Figure 5.3 カオリナイトのゼータ電位のリン酸吸着による変化(a)(b) 124
Figure 5.4 カオリナイトへの Na^+および Cl^-吸着量 126
Figure 5.5 ETLM によるカオリナイトの酸塩基滴定曲線 130
Figure 5.6 ETLM によるカオリナイトのリン酸吸着エッジ 131
Figure 5.7 ETLM によるカオリナイトのリン酸吸着エッジと本研究における測定値(a)(b) ... 132
Figure 5.8 ETLM によるカオリナイトの拡散層電位と本研究におけるゼータ電位測定値 133

Table 一覧

Table 2.1. ETLM における各反応の荷電変化および電位変化 29
Table 2.2 CD-MUSIC モデルにおけるリン酸吸着反応の荷電変化および電位変化 33
Table 3.1. キュムラント法解析によるカオリナイト・ゲータイトの粒度分布 58
Table 4.1. 解析に使用したゲータイトの特性値およびプロトン・支持電解質イオンの吸着平衡定数 91
Table 4.2. 解析に使用したゲータイトのリン酸吸着反応の吸着平衡定数およびリン酸吸着実験条件 97
Table 5.1. リン酸吸着がない場合の計算カオリナイト表面電位 Ψ_S とモデルパラメータ a 122
Table 5.2. リン酸吸着がない場合の実測カオリナイトゼータ電位 ζ_0 とリン酸吸着によるその変化量 c 123
Table 5.3. カオリナイトに対する ETLM パラメータ 130

略語一覧

ATR-FTIR	Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy: 全反射法フーリエ変換赤外分光法
CD-MUSIC モデル	Charge distribution multi-site complexation モデル
CIP	Common intersection point: 共通交差点
CIR-FTIR	Cylindrical internal reflection Fourier transform infrared spectroscopy: 円筒内部反射法フーリエ変換赤外分光法
DLVO 理論	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek 理論
ETLM	Extended triple layer model: 先進的三重層モデル
GC 式	Gouy-Chapman 式
HHF 式	Hogg–Hearly–Fuerstenau 式
IEP	Isoelectric point: 等電点
TLM	Triple layer model: 三重層モデル
PZC	Point of zero charge: 電荷ゼロ点
PZNC	Point of zero net charge: 総電荷ゼロ点
SCM	Surface complexation model: 表面錯体モデル
SSA	Specific surface area: 比表面積
ZPC	Zero point of charge: 電荷ゼロ点

第1章 序論

本論文は農地環境の保全管理という関心のもと，土壌中に含まれる土壌粘土鉱物の溶質吸着動態，および分散凝集動態を議論する．特に農業上重要な元素であるリン（P）に着目し，リン酸の土壌粘土鉱物に対する吸着現象と，リン酸吸着の分散凝集性に対する影響を明らかにする．また本論文では表面錯体モデリング技術と DLVO 理論を活用し，リン酸吸着動態および分散凝集動態のモデリングを行い，吸着現象のメカニズムを明らかにするとともに，モデルによる吸着動態および分散凝集動態の予測可能性を検証する．

本章では序論として研究背景を概括する．また研究背景を踏まえ本研究の目的と本論文の構成を述べる．

1.1 研究背景

1.1.1 土壌粘土鉱物とそのコロイド的性質

土壌には多種多様な粘土鉱物が含まれる（和田，2003）．土壌粘土鉱物は大別して，カオリナイト，イライト，モンモリロナイトなどの層状ケイ酸塩鉱物，アロフェンやイモゴライトなどの非結晶性鉱物，ゲータイト，ヘマタイト，ギブサイト，アルミナ，シリカなどの酸化物鉱物に分けられる（粘土鉱物として前二者のみを含意する場合もあるが，本論文では酸化物鉱物も広義の粘土鉱物として扱う）．これら粘土鉱物はそれぞれ，粒径，粒子の幾何学的形状，荷電的性質，物質吸着動態などが異なるため，鉱物種ごとに異なる固有のコロイド的性質を示す．

土壌中に含まれるコロイド粒子を土壌コロイド（soil colloid）と呼ぶ（土壌物理学会編，2002；

Sposito，2008）．コロイド粒子は一次元の大きさがおよそ 1 nm から 1 μm の間にある微粒子と定義される．ただしここに示した大きさの範囲は便宜的なものであり，この範囲に収まらない粒子や繊維，薄膜なども，電気泳動や光散乱のようなコロイド現象を示すことがある．土壌中の固相成分のうち，粒径 2 μm 以下の鉱物として定義される粘土画分，腐植物質やタンパク質などの有機物，また大きさがコロイド粒子と同程度の一部の微生物などが土壌コロイドに分類される．特に土壌粘土鉱物は，その存在比の大きさから，主要な土壌コロイドとなっている，

土壌コロイドの存在により，土壌は，栄養素や水分の吸着保持，酸・アルカリへの緩衝作用，団粒の形成，粘弾性，などの様々な機能を有する（土壌物理学会編，2002；足立，2011）．土壌コロイドの特徴として，高い比表面積（specific surface area）と，粒子表面の荷電特性（surface charge）が挙げられる．コロイド粒子の比表面積は一般に数十～数百 $m^2\ g^{-1}$ と大きい値を示す．またコロイド粒子は一般に，粒子を構成する元素の同型置換によって生じる永久負荷電（permanent negative charge）や，表面官能基の解離による pH 依存性の変異荷電（variable charge）をその表面に帯びている．これらの性質のため，コロイド粒子は，無機イオンや有機物に対する高い吸着性を持ち，土壌中の化学反応の場として機能する．

コロイド表面の帯電現象はコロイド粒子の分散凝集状態（dispersion coagulation state）と密接に関係する（土壌物理学会編，2002；Sposito，2008；足立，2011）．土壌コロイドが凝集状態にあるとき，土壌懸濁液は土粒子が速やかに沈降することで安定化する．土壌コロイドの分散凝集性は，土壌懸濁液の安定性に加え，耕地土壌の透水性や膨潤性，表土における団粒形成やクラスト形成といった，多くの土壌物理特性に影響する（Summer，1992；土壌物理学会編，2002；取出・西村，2003；石黒，2017）．このため土壌管理の上では，土壌コロイドの荷電特性や，土壌溶液の pH，電解質組成等を把握し，土壌の分散凝集特性を理解することが重要となる．

土壌コロイドの分散凝集性について，分散凝集の理論である Drjaguin−Landau−Verwey−

Overbeek 理論（DLVO 理論）を用いた説明がこれまで試みられてきた．DLVO 理論はコロイド粒子の帯電状態と分散凝集状態を結びつける基礎理論であり，ソビエト連邦の Drjaguin と Landau のグループおよびオランダの Verwey と Overbeek のグループによりそれぞれ独立に確立された（Derjaguin & Landau, 1941；Verwey & Overbeek, 1948）．DLVO 理論では静電斥力（electric repulsive force）とファンデルワールス引力（van der Waals attractive force）の大小関係によりコロイド粒子の分散凝集動態を説明する．静電斥力はコロイド粒子表面に発達する拡散二重層（diffuse double layer）が重なり合うことで生じる斥力である．溶液中のコロイド表面に正または負の電荷が卓越する場合，表面近傍の溶存イオンには，コロイド表面の電荷に対する静電気力と，粒子の熱運動に基づく拡散力が働く．表面近傍にはこの二力の釣り合いに応じて溶存イオンの拡散二重層が形成される．発達した拡散二重層を持つコロイド表面が互いに接近すると，層が重なり合い表面間のイオン濃度が部分的に高まることで，浸透圧による表面間斥力が発生する．このときに働く力を静電斥力と呼ぶ．静電斥力の大きさは拡散二重層の発達度合いに依存する．支持電解質溶液の電解質濃度が低いほど拡散二重層は発達し，静電斥力は増加する．一方で，コロイド表面間にはファンデルワールス力による引力も働く．斥力が引力を上回るときコロイド粒子は分散（dispersion）し系は安定化する．pH の変化や対イオンの吸着によってコロイド表面の電荷がゼロに近づくと，静電斥力は減少し，表面間の引力が斥力を上回ったときコロイド粒子は凝集（coagulation）する．

土壌コロイドは微小な粒子のため，水の流れに伴う侵食（水食; water erosion）や，風による侵食（風食; wind erosion）を受けやすい．これらが原因となる土壌侵食（soil erosion）は，肥沃な土壌を耕地から流亡させるとともに，周辺環境に対する汚染の原因ともなるため，多くの研究者の注目を集めてきた（Holý, 1980 岡村・春山訳，1983；土壌物理学会編，2002；西村・三原，2003）．特にコロイド安定性が低く分散しやすい土壌は水食を受けやすいことが知られて

いる．近年は加えて，環境中での栄養物質や汚染物質の移動に関して，土壌コロイドを担体としたコロイド促進輸送（colloid facilitated transport）の存在が明らかとなってきており，注目を集めている（Kretzschmar & Sticher，1997；土壌物理学会編，2002；末継ら，2003；長﨑，2003）．

1.1.2　土壌中におけるリン（Ｐ）の様態

リンは核酸（DNA，RNA），リン脂質，ATP などを構成する生体に必須の元素であり，窒素（N）・カリウム（K）とともに肥料の 3 要素と呼ばれている（後藤，2001；田中・村田，2018；松中，2018）．作物はその生育に溶存態のオルトリン酸（PO_4-P）を利用するが，自然環境中では一般に，水系，土壌系ともに溶存態リン酸の濃度は 1 ppm 以下と低い．このためリンは自然環境中の 1 次生産を抑制する主な因子となっている（南條，2010；松中，2018）．特に黒ボク土など一部の土壌はリン酸の固定能力が高く，作物によるリンの利用を妨げることが知られている．2011 年に作成された包括的土壌分類第 1 次試案に基づく試算では，黒ボク土は日本の国土で最も分布面積が広い土壌大群であり，その分布面積割合は 31 %（総国土 370,175 km^2 中の 113,481 km^2）と推計されている（小原ら，2016）．日本ではこのため，特に黒ボク土の生産性改善を目的に，過リン酸石灰などリン酸塩の形でリン施肥がよく行われてきた．施肥されたリン酸塩は水に溶けリン酸イオンとして植物に吸収される．リンは作物の生育を促進するが，一方で，過剰なリンの存在は富栄養化をはじめとした環境汚染の原因ともなってきた（Sharpley *et al*.，2003；Sharpley *et al*.，2013；岩崎・八木，2017；三島，2017）．近年は加えて，世界的なリン需要の増加に伴い，将来的なリン資源の枯渇が危惧されている（Cordell，2009；高橋，2010；中島，2017）．リン酸肥料の原料となるリン鉱石は，20 世紀のはじめから需要が増加し続けており，リン資源の有効活用が喫緊の課題となっている．

土壌中におけるリンの形態は多様である．土壌固相中のリンは主に，アパタイトなど一次鉱物に結合した状態の結合態リン，二次鉱物表面に吸着した吸着態リン，吸着態リンが鉱物に取

り込まれた形態の吸蔵態リン，有機化合物などに含まれる有機態リンに区分される（早川，2018）．生成初期の土壌には結合態リンが多く，風化が進むことでその他の画分の比重が増加してゆくと考えられている．

自然水中のリンの存在形態は大きく溶存態と粒子状（懸濁態）に二分される（早川，2018）．それぞれ無機態と有機態があり，溶存無機態リン（dissolved inorganic P: DIP），溶存有機態リン（dissolved organic P: DOP），粒子状無機態リン（particulate inorganic P: PIP），粒子状有機態リン（particulate organic P: POP）に区分される．土壌コロイドに吸着したリンの大部分は PIP および POP に区分されるが，メンブレンフィルターを通過するサイズの微小なコロイド粒子は，実験操作上 DIP および DOP にも含まれることになる．

土壌コロイドのうち，粘土鉱物や，鉄・アルミ（水）酸化物鉱物はリン酸を化学的に強く吸着し難溶性のリンに変化させる（南條，1989；日本粘土学会，2009；Brezonik & Arnold，2011；松中，2018）．この現象は土壌に対するリン酸固定と呼ばれている．リン酸固定への対策としてリン施肥が積極的に行われた土壌では，近年は逆にリンの過剰な蓄積が問題となるケースが増えている（中本ら，2012；谷，2017；松中，2018）．中本ら（2012）は北海道の耕地土壌の有効態リン酸蓄積量の年次推移を調査し， 1970 年から 2005 年にかけて，水田では 16 mg / 100 g から 61 mg / 100 g へ，普通畑では 10 mg / 100 g から 32 mg / 100 g へ，有効態リン酸の蓄積が生じていると試算している．中本らは同じ報告の中で，北海道での可能なリン酸減肥量について，水田では 5.3 kg / 10 a（全道計 6,300 t），普通畑では作目により異なるが，小麦では 2.6 kg / 10 a（全道計 3,000 t），馬鈴薯では 3.2 kg / 10 a（全道計 1,800 t）と推計している．

リン酸固定が存在するため，これまで環境中でのリンの移動性については低いと考えられてきた．しかし近年，土壌流亡や土壌コロイドの移動に伴い，環境中でリンの移動が生じていることが明らかにされてきている（谷山，2002；Sharpley *et al*.，2003；西村・三原，2003；Siemens

et al.，2004；鈴木ら，2005）．リンの移動量に関する滋賀県の灰色低地土水田の事例では，一年間あたり，表面排水に伴い 7.5 kgP / ha，浸透に伴い 2.9 kgP / ha のリンの流出があり，このうち全リンに対する懸濁態リンの比率は前者で 81 %, 後者で 97%であると報告されている（谷山, 2002）．水田では，代かき直後の田面水の落水や，灌漑水のかけ流し，漏水などにより懸濁態のリンが流出していると推定される．このようなリンのコロイド促進輸送について，リン酸の土壌コロイドに対する特異吸着がコロイドの分散凝集性を変化させることが近年報告されている（Liang & Morgan，1990；Chorover *et al.*，1997；Ilg *et al.*，2008；Pham *et al.*，2014；Xu *et al.*，2017）．リン資源の有効活用のため，土壌コロイドに対するリンの吸着動態の解明と，土壌コロイドの分散凝集特性の解明が現在求められている．

1.1.3　リン酸吸着のメカニズム

土壌によるリン酸固定現象は，土壌鉱物によるリン酸の表面錯体形成反応と，その後に生じるリン酸塩鉱物の沈殿反応の 2 段階に分けて考えられている（南條，1989；日本粘土学会編, 2009）．前者の反応はリン酸と鉱物の反応が開始してから数 10 時間という短い時間のうちに起こるのに対し，後者の沈殿反応は数 100 時間ほど時間をかけて起こるため，前者を早い反応，後者を遅い反応とも呼ぶ（南條，1989）．両者のメカニズムとして，早い反応はコロイド表面への配位子交換反応による内圏錯体形成反応，遅い反応は土壌中のアルミニウムイオン，鉄イオンなどとリン酸の化学的な表面沈殿反応と考えられている．これらの反応によって吸着したリン酸は容易に溶解しない難溶性のリンとなる．

リン酸の内圏錯体形成反応について，既往の研究では，バッチ吸着実験による吸着量測定と，分光学的な吸着形態解析が中心的に行われている（南條，1989；Tejedor-Tejedor & Anderson, 1991；Arai & Sparks，2001）．南條（1989）はゲータイト，非晶質水酸化アルミニウム，非晶質水酸化鉄，鹿沼土粘土を用いてリン酸吸着実験を行い，リン酸吸着によって，土壌コロイドの

表面正荷電量の減少，表面負荷電量の増加，水酸化物イオンの放出，などの現象が生じることを報告している．またリン酸吸着前後のゲータイトの赤外線吸収スペクトルを測定し，ゲータイトとリン酸の反応は二核二座配位型の表面錯体形成反応であると報告している．Tejedor-Tejedor & Anderson（1991）はゲータイトに対するリン酸の吸着形態を CIR-FTIR により解析し，リン酸の形成する表面錯体種は pH やリン酸負荷量といった条件により変化し，形成される錯体には，プロトン二核二座配位型（Protonated Binuclear Bidentate：PBB），脱プロトン二核二座配位型（Deprotonated Binuclear Bidentate：DBB），脱プロトン一座配位型（Deprotonated Monodentate Mononuclear：DMM）の三形態が考えられることを報告している．同論文では加えて，低 pH 条件では PBB 型が，中性条件では DBB 型が，高 pH 条件では DMM 型がそれぞれ優勢となると報告されている．Arai & Sparks（2001）はフェリハイドライトに対するリン酸の吸着を ATR-FTIR により解析し，Tejedor-Tejedor & Anderson（1991）と類似の結果を得ている．

リンの表面沈殿についてはまだ明らかにされていないことが多いが，次のようなプロセスが考えられている（日本粘土学会，2009）．一度土壌コロイドの表面で錯体を形成したリン酸は，その後鉱物から鉄やアルミニウム等の構成元素を引き抜いて溶解し，それが核となることでさらに大きな沈殿が形成され，鉱物表面にリン酸塩鉱物による皮膜として沈着してゆく．生成する沈殿としては，フルオロアパタイト（$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$）やヒドロキシアパタイト（$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$），バリサイト（$AlPO_4・2H_2O$），ストレンジャイト（$FePO_4・2H_2O$），ビビアナイト（$Fe_3(PO_4)_2・8H_2O$）などの鉱物に類似した組成が考えられている．土壌の pH や酸化還元状態，溶液組成によって生成しやすい鉱物は異なる．

この他に，農耕地では生物の作用によりイノシトールリン酸など有機態のリンも形成される（Bolt & Bruggenwert，1978 岩田ほか訳，1980；Brezonik & Arnold，2011）．

1.1.4　土壌粘土鉱物の表面荷電・表面錯体モデリング

土壌中の多くの物質は表面水酸基のプロトン解離に由来する変異荷電を持つ．表面水酸基はさまざまな溶質イオンの吸着部位となる．また吸着プロセスには物質表面の荷電状態が影響を与える．これまで様々な方法により土壌粘土鉱物の表面荷電性状および表面吸着動態のモデリングが試みられてきた（平舘・足立, 2003；Essington, 2004；Sposito, 2008；Goldberg & Criscenti, 2008；Brezonik & Arnold, 2011）.

土壌粘土鉱物の結晶破壊断面には>SOH という式で表される表面水酸基が配位している（ここでは表面基を>S，配位水酸基を OH と表記する）．表面水酸基に対しては，表面に接する水溶液の pH に応じ，次の(1.1)および(1.2)のようなプロトンの吸脱着反応が生じる．

$$>SOH+H^{+}\leftrightarrow>SOH_2^{+} \quad (1.1)$$

$$>SOH\leftrightarrow>SO^{-}+H^{+} \quad (1.2)$$

このような反応により，鉱物粒子の表面は pH 依存性の荷電，すなわち変異荷電を持つ．変異荷電は酸性になるほど正電荷，アルカリ性になるほど負電荷となる．

変異荷電を持つコロイド粒子について，表面電荷量が見かけ上ゼロとなる pH を電荷ゼロ点（point of zero charge: PZC）（一部の文献では zero point of charge: ZPC とも表記する）と呼ぶ（Essington，2004；Sposito，2008；Brezonik & Arnold，2011）．PZC においてコロイド粒子は支持電解質の濃度によらず凝集状態となる．土壌鉱物の PZC 値は測定方法や鉱物の産地，前処理方法などによって異なるが，一般的な値として，クォーツ（SiO_2）は pH 1~3，ゲータイト（α-FeOOH）やアルミナ（α-Al_2O_3）は pH 7~10 程度，という値が報告されている（Kosmulski, 2011）．PZC にはさまざまな定義があるが，交換性陽イオンと交換性陰イオンの吸着量が等しくなる pH 値として定義された総電荷ゼロ点（point of zero net charge: PZNC）については，カオリナイトで pH 4.5（Ferris & Jepson，1975），脱鉄アロフェンで pH 5.1（軽部ら，1998）という

値が報告されている．

カオリナイトなど層状ケイ酸塩鉱物は，変異荷電のほかに，pH に依存しない荷電である永久負荷電を持つ場合がある．永久負荷電は結晶を構成する金属元素が他の同型の元素に置換されることによって生じる（例えば Al^{3+}→Mg^{2+}）．卓越した永久負荷電を持つ粘土鉱物の PZC は酸性に大きく偏る．例えば，モンモリロナイトの PZC は pH 2 程度という低い値をとる（Brezonik & Arnold，2011）．

鉱物表面への溶質の吸着状態や，表面の荷電状態を記述するモデルに表面錯体モデル（surface complexation model: SCM）がある（Essington, 2004；Goldberg & Criscenti, 2008；Brezonik & Arnold, 2011）．SCM は鉱物表面への錯体形成反応を化学平衡論に基づき記述するモデルである．SCM では分子化学的な考察に基づき表面水酸基と溶質の反応を化学反応式として定式化する．SCM を用いることで任意の溶液条件における鉱物表面への溶質の吸着量，吸着形態，および表面の荷電状態を計算することが可能となる．

SCM には，表面水酸基の種類や表面吸着層の形態，溶質吸着形態等の扱い方の違いにより，パラメータ数やフィッティッグ性能の異なる様々なサブモデルが存在する．フィッティング性能の高い発展的なモデルの代表的なものに，Extended Triple Layer Model（ETLM）と Charge Distribution Multi Site Complexation（CD-MUSIC）モデルがある．ジョンズ・ホプキンス大学の Sverjensky らのグループにより開発された ETLM は，表面の吸着層を三層に分割することで，内圏錯体（鉱物表面と直接化学結合する錯体）と外圏錯体（鉱物表面に静電気的に結合する錯体）を区別する（Sverjensky，2005；Fukushi & Sverjensky，2007a）．ETLM の特徴として，ボルン溶媒和理論（Born solvation theory）に基づいた，鉱物の誘電率を用いた吸着平衡定数の予測が可能なことが挙げられる．これまでに，ヒ酸（Fukushi & Sverjensky, 2007a），亜ヒ酸（Sverjensky & Fukushi，2006a），硫酸（Fukushi & Sverjensky，2007b；Kitadai *et al.*，2018），鉛（Usiyama &

Fukushi，2016），ヨウ化物イオン（Nagata *et al*.，2009），ヨウ素酸（Nagata & Fukushi，2010）などに対して，データベースの整理と吸着平衡定数の予測が行われている．一方，ワーゲニンゲン大学の Hiemstra らによる CD-MUSIC（Hiemstra & Van Riemsdijk，1996）は，ETLM に比してさらにパラメータ数が多く，強力なフィッティング能力を持つモデルである．CD-MUSIC でも ETLM と同様に表面の吸着層を三層に分割する．ETLM では鉱物の表面水酸基を一種類のみ（>SOH）と仮定するが，CD-MUSIC では結晶学的考察に基づき，表面水酸基の多様性をモデルに反映する（multi-site model）．また吸着層内では Pauling 則に基づき吸着イオンの荷電が各層に配分されると考える（charge distribution）．これらの補正のため CD-MUSIC はより強力なモデルとなっている．

土壌鉱物の分散凝集性に pH や電解質濃度が与える影響について，単純化した SCM である 1p*K* 荷電モデルを用いた考察がこれまでによく行われてきた．例えば均質なモデルコロイドであるカルボキシルラテックス（Behrens *et al*.，2000）や，微小球粒子であるシリカ（Kobayashi *et al*.，2005a；Kobayashi *et al*.，2005b），ヘマタイト（Schudel *et al*.，1997）について，表面荷電特性と分散凝集性のモデリングが行われている．このようなモデルを用いることで任意の溶液条件におけるコロイド粒子の帯電状態と分散凝集性の予測が可能となる．

分散凝集性に溶質の特異吸着が与える影響については，実験的な測定を中心に多くの研究がこれまでなされてきた．例えば，ヘマタイトとリン酸（Liang & Morgan，1990；Chorover *et al*.，1997；Xu *et al*.，2017），ヘマタイトと界面活性剤（Kobayashi *et al*.，2016），ゲータイトとリン酸（Xu *et al*.，2017），カオリナイトと界面活性剤（Chow，1991），カオリナイトとフミン酸（Kretzschmar *et al*.，1998），ラテックス粒子（サルフェイトラテックスおよびアミジンラテックス）とオキシ酸（リン酸・ヒ酸・硫酸・セレン酸）（Sugimoto *et al*.，2018）など，様々な系に対して溶質の特異吸着が分散凝集性に及ぼす影響が測定されている．しかしながら，このよ

うな溶質の特異吸着がある系における表面荷電特性と分散凝集性のモデリングについては，不明な部分が多く未だ課題となっている．

リン酸の特異吸着の表面錯体モデリングについてはパラメータ数の多い発展的なモデルの適用が不可欠であり，これまでゲータイトに対して ETLM（Kanematsu *et al*.，2010；Kanematsu *et al*.，2011）および CD-MUSIC（Hiemstra & Van Riemsdijk，1996；Antelo *et al*.，2005；Rahnemaie *et al*.，2007a；Rahnemaie *et al*.，2007b）の適用が行われてきた．しかしながら，これらのモデルは分散凝集性のモデリングに対しては用いられていない．

層状ケイ酸塩鉱物は変異荷電と永久負荷電を持つため荷電特性が複雑であり，表面錯体モデルの適用例は多くない（Avena，2006）．適用例として，カオリナイトへの重金属イオンの吸着については変異荷電サイトと永久負荷電サイトを加味したモデル（Peacock & Sherman，2005；Heidmann *et al*.，2005；Gu & Evans，2008）の適用例が，カオリナイトへの硫酸およびリン酸の特異吸着に対しては変異荷電サイトのみを考慮した Triple Layer Model（He *et al*.，1997）の適用例が，それぞれ存在する．

1.2　論文の目的と構成

1.2.1　論文の目的

環境保全という観点から，現在，土壌粘土鉱物に対するリン酸吸着現象と，土壌粘土鉱物の分散凝集動態の把握が求められている．既往研究により，土壌中の鉱物へのリン酸吸着が鉱物の分散凝集性を変化させることが明らかとなってきている（Liang & Morgan，1990；Chorover *et al*.，1997；Ilg *et al*.，2008；Pham *et al*.，2014；Xu *et al*.，2017）．しかしながらこれまでの研究は現象論的な面が強く，リン酸吸着が個々の鉱物の分散凝集性に与える影響について，分散凝集理論に基づいた体系的な検討が行われた例は少ない．特に土壌に含まれる性質の異なる個々

の鉱物について，それぞれの特性の違いの究明が求められている．そこで本研究では代表的な土壌コロイドとして，鉄水酸化物鉱物であるゲータイトと，層状ケイ酸塩鉱物であるカオリナイトに着目し，それぞれの分散凝集特性と，リン酸吸着が分散凝集特性に及ぼす影響を実験及び理論に基づき考察することを目的とした．

鉱物の溶質吸着特性および分散凝集特性は pH や支持電解質濃度といった溶液条件により変化する（Behrens *et al*.，2000；Kobayashi *et al*.，2005a；Kobayashi *et al*.，2005b；Schudel *et al*.，1997）．土壌管理のためにはこれらの予測技術が求められる．溶液条件がこれらの特性に与える影響の予測には，SCM を用いたアプローチが有効である．ゲータイトのリン酸吸着特性については CD-MUSIC および ETLM によりモデリングが行われている（Hiemstra & Van Riemsdijk, 1996；Antelo *et al*.，2005；Rahnemaie *et al*.，2007a；Rahnemaie *et al*.，2007b；Kanematsu *et al*.，2010；Kanematsu *et al*.，2011）．一方でカオリナイトへのリン酸吸着については SCM の適用例は少ない（He *et al*.，1997）．本研究ではゲータイトとカオリナイトの双方について SCM を適用し，吸着メカニズムを考察するとともに，分散凝集性の予測への利用可能性を検討した．

1.2.2　論文の構成

本論文は全 6 章からなる．

第 1 章（本章）では序論として研究背景を概括した．第 2 章では本論文の中心となる吸着理論と分散凝集理論を整理する．第 3 章から第 5 章では実験結果と考察を示す．第 3 章ではゲータイトとカオリナイトの分散凝集性に，溶液条件，特に特異吸着イオンであるリン酸の存在が及ぼす影響について，実験結果と分散凝集理論に基づき考察する．第 4 章ではゲータイトのリン酸吸着動態および表面電位特性を SCM により考察する．第 5 章ではカオリナイトのリン酸吸着動態および表面電位特性を SCM により考察する．第 6 章では本研究を総括する．

第2章 吸着理論および分散凝集理論

本章では本論文の中心となる吸着現象と分散凝集現象について，その理論的背景を述べ，基礎事項を整理する．

2.1 吸着理論

2.1.1 土壌粘土鉱物と吸着現象

吸着（adsorption）とは，液相－固相，気相－固相，液相－液相などさまざまな組み合わせの系において，いずれかの相の物質の密度，またはその相の中に溶解している溶質の濃度が，バルク相と界面とで異なる現象のことを言う（近藤ら，2001）．このとき他の物質に吸着される物質を吸着質（adsorbate），他の物質を吸着する物質を吸着媒（adsorbent）と呼ぶ．土壌粘土鉱物への溶質吸着現象は土壌中での栄養塩や汚染物質の移動現象に密接に関わっており，栄養塩類の施肥効率や土壌浄化などの観点から，これまで農学分野でも多くの研究がなされている（Bolt & Bruggenwert，1980；平舘・足立，2003；山口，2003；Essington，2004；Sposito，2008）．

土壌粘土鉱物表面で生じる吸着反応は，大きく物理吸着と化学吸着の 2 種類に分けられる．物理吸着のうち代表的なものが静電気力による吸着である．鉱物の固液界面では表面の荷電特性に応じてイオン性物質の吸着反応やイオン交換反応が生じる．一方の化学吸着には，化学反応による吸着反応が区分される．鉱物表面に位置する表面水酸基では，配位子交換反応などの化学反応により特定のイオンの化学的な強い吸着が生じる．これらの吸着反応は鉱物表面への溶質の錯体形成反応と見なすことができ，前者の静電的な吸着を外圏錯体形成反応

（outer-sphere complexation），後者の化学的な吸着を内圏錯体形成反応（inner-sphere complexation）と呼ぶ．この他の吸着メカニズムとして，粘土鉱物の六員環へのアンモニウムイオンなどの固定反応，鉱物表面への沈殿反応，界面活性剤や腐植物質などの疎水性相互作用による吸着反応なども知られている．

吸着媒となる鉱物種および吸着質となる溶質種の組み合わせによって，その吸着特性は大きく異なる．鉱物表面への吸着量は一般に鉱物の比表面積の影響を強く受け，同じ吸着媒－吸着質の組み合わせでは，比表面積が大きいほど単位質量あたりの吸着量は増加する．吸着質については，銅や鉛のような重金属イオンや，リン酸やヒ酸のようなオキシ酸イオンなどは，土壌粘土鉱物に対して内圏錯体形成型の吸着（特異吸着）をすることが知られている．内圏錯体として吸着したイオンは吸着力が強く容易に脱着しない．一方 Li^+，Na^+，K^+などの交換性カチオン，Cl^-，NO_3^-，ClO_4^-などの交換性アニオンは外圏錯体として吸着することが知られている．外圏錯体として吸着したイオンはイオン交換反応により容易に脱着する．イオンの吸着は荷電表面の電位の影響を受けるため，変異異荷電表面に対する吸着量は一般的に，カチオンは高 pH ほど，アニオンは低 pH ほど増加する．

2.1.2　吸着等温線と吸着式

吸着現象の解析方法として，吸着式による吸着等温線（adsorption isotherm）の解析がよく行われる（大井，2003(a-d)；Essington，2004；Sposito，2008；Goldberg & Criscenti，2008；Brezonik & Arnold, 2011）. 吸着等温線は, 等温条件かつ種々の平衡濃度で行った吸着実験の測定結果を，横軸を吸着質の平衡濃度，縦軸を吸着量として整理することで得られる曲線であり，その系の吸着特性を反映して様々な形をとる．

もっとも単純な系では吸着等温線は線形の直線となる．このとき吸着式は，吸着する溶質の平衡濃度を C，吸着量を Q として，分配係数 K_d（distribution coefficient）を用いて次式で表さ

れる．

$$Q = K_d C \tag{2.1}$$

これをヘンリーの吸着式（Henry adsorption equation）と呼ぶ．

鉱物表面の吸着容量は普通有限のため，ヘンリーの吸着等温式は吸着質濃度が微量であるなど，限られた条件でしか成立しない．実験的に得られた吸着等温線は多くの場合，非線形の曲線を描く．平衡濃度と吸着量に線形関係が見られない場合，ラングミュア吸着式（Langmuir adsorption equation）やフロイントリッヒ吸着式（Freundlich adsorption equation）のような異なる吸着式の適用が検討される．ラングミュア吸着式は最も単純な吸着理論式として知られる．ラングミュア吸着式は以下の仮定のもとで成立する（Essington，2004）．

・吸着分子は表面に対し単分子層を形成しながら吸着し，多分子層は形成しない．

・分子の吸着エネルギーは全体の吸着量 Q によらず常に一定である．

・吸着の起こる吸着サイトはすべて均質であり，すべての吸着サイトに対して吸着分子の吸着エネルギーは一定である．

このとき吸着反応は反応熱一定の化学反応と見なされ，吸着分子の表面における吸着分率 θ (= $Q/Q_{\max}$)は，バルク中から吸着媒の表面に向かう吸着分子の吸着速度 V_{ad} と，既に表面に吸着している分子のバルク中への脱着速度 V_{ds} から平衡論的に導かれる．ある表面に対して上記の仮定を満たす吸着反応が起こるとすると，脱着速度 V_{ds} は分子の吸着分率 θ に比例し，吸着速度 V_{ad} は分子の非吸着サイト率（1–θ）と吸着分子の濃度 C に比例する．それぞれ比例定数 k_{ds}, k_{ad} を用いて次のように表される．

$$V_{ds} = k_{ds}\theta \tag{2.2}$$

$$V_{ad} = k_{ad}C(1-\theta) \tag{2.3}$$

吸着平衡が成り立つとき脱着速度 V_{ds} と吸着速度 V_{ad} は等しい．これより上のふたつの式から

次のラングミュア吸着式を導くことができる．

$$\theta = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \tag{2.4}$$

ここで $K_L = k_{ad}/k_{ds}$ であり，吸着現象を平衡論的に解釈した場合の平衡定数（吸着平衡定数）を表す．吸着分子の濃度 C が十分低く $1+K_LC \simeq 1$ と近似できるとき，式(2.4)はヘンリー吸着式（式(2.1)）と同型になる．

吸着平衡定数 K_L は吸着による自由エネルギー変化 ΔG_{ads} の大きさを反映した定数であり，その関係は次の式(2.5)で表される．

$$K_L = \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{k_B T}\right) \tag{2.5}$$

ここで k_B はボルツマン定数（1.381×10^{-23} J K^{-1}），T は絶対温度（K）である．吸着による自由エネルギー変化 ΔG_{ads} が負となるときその吸着反応は進行する．ラングミュア吸着式を用い，吸着理論曲線を吸着等温線にフィッティングすることで，吸着等温線から表面の最大吸着量 Q_{max} と吸着による自由エネルギー変化 ΔG_{ads} を推定することができる．

吸着等温線に基づく吸着現象の解析は，多分子の共同吸着を仮定した Hill の式や Frumkin-Fowler-Guggenheim 式，吸着表面の不均一性を考慮した Non ideal competitive adsorption（NICA）方程式など，吸着等温式を発展させる形で様々に試みられている（足立，2003；石黒，2003；大井，2003d）．発展的な吸着式の一例として，同一サイトに対して異なる 2 種類の吸着質の競合吸着が生じる場合を示す．2 種類の吸着質（吸着質 1 および吸着質 2）に対するラングミュア吸着式はそれぞれ次のように書ける．

$$\theta_1 = \frac{K_{L,1} C_1}{1 + K_{L,1} C_1 + K_{L,2} C_2} \tag{2.6}$$

$$\theta_2 = \frac{K_{L,2} C_2}{1 + K_{L,1} C_1 + K_{L,2} C_2} \tag{2.7}$$

ここで $K_{L,i}$ および C_i はそれぞれ吸着質 i の吸着平衡定数および平衡濃度である．

2.1.3　表面錯体モデリング

2.1.3.1　表面錯体モデリング

ラングミュア吸着式やヘンリー吸着式による吸着等温線の解析はあるひとつの測定条件に対してしか適用できないという限界を持つ．化学平衡反応である吸着反応は，反応溶液の pH や支持電解質濃度，固液比，固体表面の電位，温度などの影響を受けるため，吸着等温線の形もまたこれらの条件を受けて変化する．このため pH や支持電解質濃度といった溶液条件が吸着反応に及ぼす影響をモデリングするには吸着式による解析は不向きである．

表面錯体モデル（surface complexation model: SCM）は，吸着反応を表面サイトと吸着分子の平衡反応と捉え，熱力学的平衡計算から吸着量を求めるモデルである（平舘・足立，2003；山口，2003；Essington，2004；Sposito，2008；Goldberg & Criscenti, 2008；Brezonik & Arnold, 2011）．SCM における吸着反応の標準自由エネルギー変化 $\Delta G°_{ads}$ には，反応固有の標準自由化学結合エネルギー変化 $\Delta G°_{int}$ に加えて，静電的な自由エネルギー変化 $\Delta G°_{elec}$ が加味される．

$$\Delta G°_{ads} = \Delta G°_{int} + \Delta G°_{elec} \tag{2.8}$$

このとき全体の吸着平衡定数 K_{ads} は反応固有の吸着平衡定数 K_{int} と静電項 K_{elec} により次式で表される．

$$K_{ads} = K_{int}K_{elec} \tag{2.9}$$

静電項 K_{elec} は吸着質がバルク溶液から表面近傍の電場を通って表面に到達するために必要な仕事を示す．静電的な自由エネルギー変化が組み込まれることで SCM は固体表面の電位変化を反映し様々な溶液条件に対して適用可能なモデルとなっている．反応固有の吸着平衡定数 K_{int} と静電項 K_{elec} はそれぞれ，反応固有の標準自由化学結合エネルギー変化 $\Delta G°_{int}$，反応の ψ ファクター $\Delta\psi_r$ を用いて次の式で表される．

$$K_{int} = \exp\left(\frac{-\Delta G°_{int}}{k_B T}\right) \tag{2.10}$$

$$K_{elec} = \exp\left(\frac{-\Delta G°_{elec}}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{-e\Delta\psi_r}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

ここで k_B はボルツマン定数（J K^{-1}），T は絶対温度（K），e は電気素量（1.602×10^{-19} C）である．ψ ファクター$\Delta\psi_r$ は反応に固有の関数であり，吸着面 S の電位 ψ_S およびオン種 i の吸脱着による荷電変化を Δz_i を用いて次式により計算される．

$$\Delta\psi_r = \sum_i \Delta z_i \psi_S \quad (2.12)$$

ここで用いる吸着面 S の定義は SCM のサブモデルにより異なる．

SCM は次の 6 つの仮定が成り立つときに適用できる（Goldberg & Criscenti，2008）．

・吸着表面は固有の吸着サイト（表面水酸基）密度を持つ一定電位の平面として記述できる．

・溶存化学種と吸着サイトの反応は化学反応式として記述される．

・吸着反応の反応物と生成物は平衡状態にあり質量作用の法則に従う．

・吸着表面の荷電は表面における化学反応によって生じる．

・表面荷電が平衡定数に及ぼす影響は計算可能である．

・荷電および電位に依存しない反応固有の平衡定数を実験結果から求めることができる．

SCM では，鉱物表面と溶質の反応，および溶液中の溶質の化学種形態について，質量作用の法則に基づく平衡計算が行われる．鉱物表面の表面水酸基は吸着サイトと見なされ，表面水酸基に対する溶質の結合・解離状態に応じて，表面荷電量および表面電位の計算が行われる．

SCM には表面水酸基や表面吸着層，溶質吸着形態の扱い方に応じて様々なサブモデルが存在する．近年よく用いられる発展的なモデルに，ジョンズ・ホプキンス大学の Sverjensky らのグループにより開発された Extended Triple Layer Model（ETLM）（Sverjensky，2005；Fukushi & Sverjensky，2007a）と，ワーゲニンゲン大学の Hiemstra らによる Charge Distribution Multi Site Complexation（CD-MUSIC）モデル（Hiemstra & Van Riemsdijk，1996）がある．

2.1.3.2 Extended Triple Layer Model（ETLM）の概要

Extended Triple Layer Model（ETLM）は 1970~1980 年代に開発された三重層モデル（Triple Layer Model：TLM）（Davis *et al.*, 1978；Hayes *et al.*, 1988）を Sverjensky らのグループが発展させたモデルである．ETLM では表面の吸着層（Stern 層）を *o* 面，*β* 面，*d* 面の三層に分割して考える（Figure 2.1.(a)）．*o* 面は表面水酸基に対するプロトンの吸脱着が生じる層として定義される．*β* 面は外圏錯体の形成が生じる層として定義される．内圏錯体の形成には *o* 面と *β* 面がともに関与する．*d* 面は拡散電気二重層が開始する面として定義される．*o* 面，*β* 面，*d* 面それぞれについて表面電位 ψ（V）および表面電荷密度 σ（C m^{-2}）が設定される（Figure 2.1.(b)）．特に *d* 面の電位 ψ_d を拡散層電位と呼ぶ．各層の表面電位 ψ は表面電荷密度 σ および Stern 層のキャパシタンス C_1, C_2 から決定される．各層の表面電荷密度 σ は各層における吸着イオンの吸着量（吸着分率 θ）に基づき決定される．各層の表面電位と表面電荷密度，また各吸着イオンの吸着量を求めるためには，各吸着反応について吸着平衡式を立てた上で，次に示す複数の方程式を数値的に解く必要がある．

(1) 表面電位と表面電荷密度の計算

ETLM では鉱物表面の吸着層を直列に繋がれた 2 枚のコンデンサーとみなす．*o* 面と *β* 面の間（内層）および *β* 面と *d* 面の間（外層）にはそれぞれキャパシタンス（C_1 および C_2（F m^{-2}））が設定される（Figure 2.1.(b)）．このとき表面電位と表面電荷密度は次の式で結び付けられる（Goldberg & Criscenti, 2008）．

$$\psi_o - \psi_\beta = \frac{\sigma_o}{C_1} \tag{2.13}$$

$$\psi_d - \psi_\beta = \frac{\sigma_d}{C_2} \tag{2.14}$$

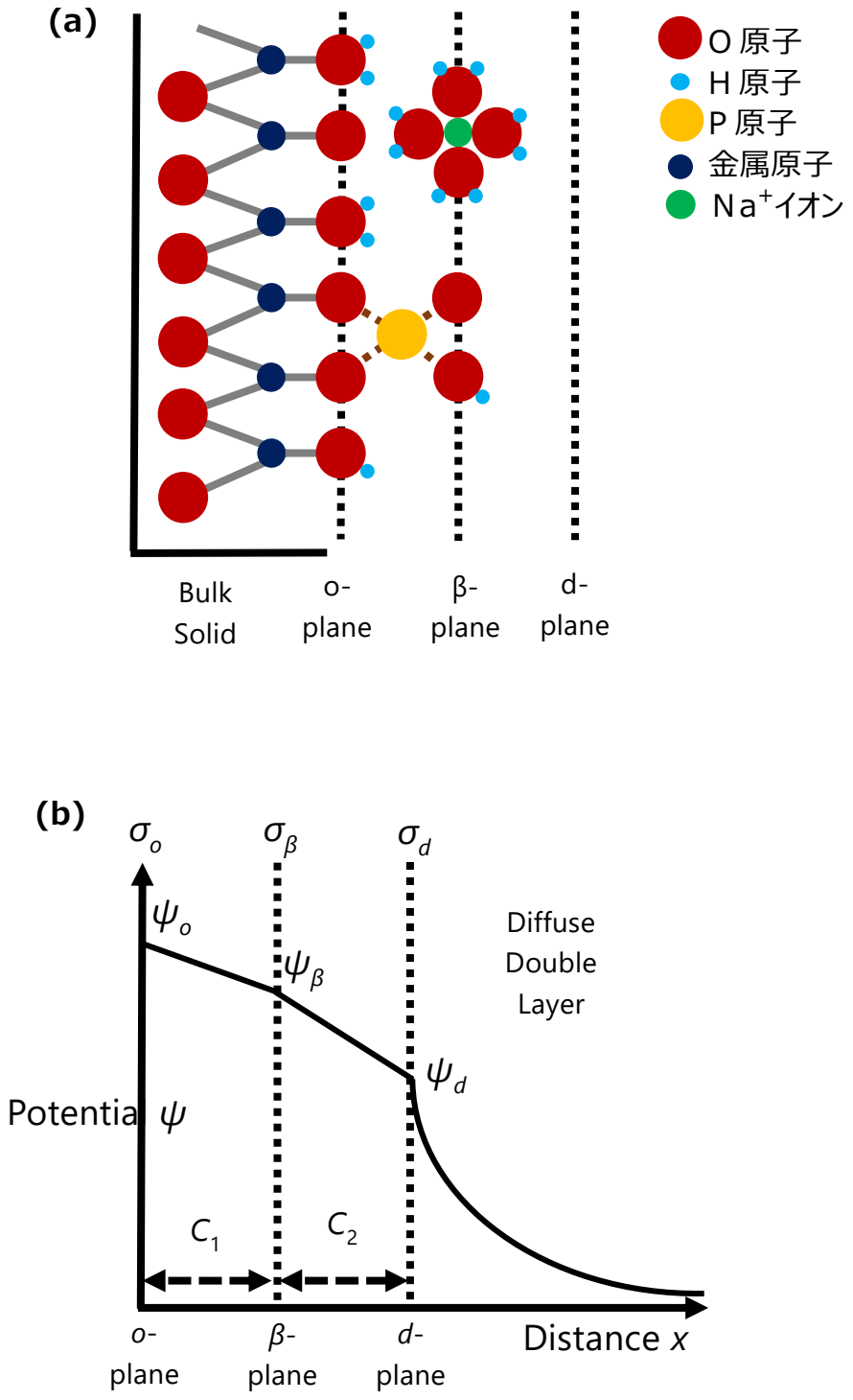


Figure 2.1 ETLM における吸着表面の分子構造模式図(a)，および距離を関数とした電位変化模式図(b).

(a)では内圏錯体の例として二核二座配位型の吸着リン酸，外圏錯体の例として吸着ナトリウムイオンを示している.

ETLM において，内層キャパシタンス C_1 は鉱物および支持電解質種により変化するパラメータとして扱われ，その値は 0.4~1.6（F m^{-2}）程度の範囲となる（Sverjensky，2001；Sverjensky，2005）．外層キャパシタンス C_2 は従来の TLM では定数として 0.2 (F m^{-2}) が用いられた．ETLM でも古くはこの値が用いられたが，Sverjensky（2005）や Kitadai *et al.*（2018）は，内層キャパシタンスと同じ値（$C_1 = C_2$）を用いることを提唱している．

d 面の表面電荷密度 σ_d と d 面の電位（拡散層電位）ψ_d の関係は Gouy-Chapman（GC）式により記述される（Elimelech *et al.*，1995；大島，2017）．GC 式は NaCl 溶液や $CaSO_4$ 溶液のようなカチオンとアニオンの価数が等しい対称（z–z 型）電解質溶液に対して次式として示される．

$$\sigma_d = \frac{-2\varepsilon_r\varepsilon_0\kappa k_B T}{ze}\sinh\left[\frac{ze\psi_d}{2k_B T}\right] \tag{2.15}$$

ここで z は支持電解質の価数（絶対値），ε_r は媒体の比誘電率（25℃の水は 78.6），ε_0 は真空の誘電率（8.854×10^{-12} F m^{-1}），κ はデバイ長の逆数（m^{-1}）である．デバイ長 κ^{-1} は電気二重層の厚さを表す指標であり，バルク中における各種電解質 i の個数濃度 n_i（m^{-3}）および価数 z_i を用いて次式で表される．

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r\varepsilon_0 k_B T}{e^2\sum_i z_i^2 n_i}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r\varepsilon_0 k_B T N_A}{2000e^2 I}} \tag{2.16}$$

ここで I はイオン強度（M），N_A はアボガドロ定数（6.022×10^{23} mol^{-1}）である．

非対象電解質溶液の GC 式については，2–1 型の溶液や，2–1 型と 1–1 型の混合溶液について，解析式が導かれている（大島，2017）．また溶液中の全イオンの組成が既知の場合には Grahame の式から導かれる次式を用いることができる（Goldberg & Criscenti, 2008）．

$$\sigma_d = -\mathrm{sgn}(\psi_d)(2\varepsilon_r\varepsilon_0 k_B T)^{0.5}\left[\sum_i n_i\left(\exp\left(\frac{-z_i e\psi_d}{k_B T}\right)-1\right)\right]^{0.5} \tag{2.17}$$

ここで $\mathrm{sgn}(\psi_d)$ は $\psi_d > 0$ のとき+1，$\psi_d < 0$ のとき−1 となる関数である．

表面電荷密度には電気的中性条件のため次の関係が成り立つ．

$$\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \tag{2.18}$$

d 面の表面電荷密度 σ_d は o 面と β 面の表面電荷密度の合計の反数となる．σ_d は σ_o と σ_β に対応し，拡散層中に分布する対イオンの荷電量を反映する．

表面電荷密度 σ_o および σ_β は，o 面および β 面における各種イオンの吸着分率 θ_i および価数 z_i の関数として，表面サイト密度 N_S（m^{-2}），電気素量 e（C）を用いて表される．一例として，後述する 2pK モデルが成り立ち，表面水酸基に対してプロトン以外のイオン吸着がない場合の o 面の表面電荷密度を考える．o 面のプロトンの吸着分率を θ_{H+}，プロトンの脱着率を θ_{OH-} とすると，それぞれ吸着サイトの価数は+1 と−1 であり，表面電荷密度 σ_o は次式で表される．

$$\sigma_o = eN_S(\theta_{H+} - \theta_{OH-}) \tag{2.19}$$

プロトン以外のイオンの吸着がある場合にも同様にして計算を行うことができる．このようにして各種イオンの吸着分率 θ_i から計算された表面電荷密度と，式(2.13)~式(2.18)で表される表面電荷密度と表面電位の関係式を連立することで，各層の表面電位と表面電荷密度が計算される．

(2) 吸着反応式の定式化

各種イオンの吸着分率 θ_i を求めるためには，吸着反応式から吸着平衡式を立て，それぞれを解く必要がある．吸着平衡式を計算するためには反応固有の吸着平衡定数 K_{int} と静電項 K_{elec} が必要となる．前者はパラメータとして決定される．後者は吸着による荷電変化 Δz から式(2.12)により ψ ファクターを求め，式(2.11)に適用することで計算される．以下に，表面水酸基へのプロトン吸着反応，表面水酸基へのカチオンおよびアニオンの外圏錯体形成反応，および表面水酸基への内圏錯体形成反応（例としてリン酸（PO_4^{3-}）の特異吸着を扱う）の定式化方法を示す．

表面水酸基へのプロトンの吸着反応について，ETLM では表面水酸基を 2 段階に解離するも

のとして扱う（2pK モデル）．このとき表面水酸基（>SOH）のプロトン吸着反応は次のように描かれる．

$$> \mathrm{SOH} + \mathrm{H}^+ \leftrightarrow > \mathrm{SOH}_2^+ \tag{2.20}$$

$$> \mathrm{SO}^- + \mathrm{H}^+ \leftrightarrow > \mathrm{SOH} \tag{2.21}$$

ここで>S は表面基であり結晶を構成する金属原子を表す．基準となる表面水酸基>SOH の持つ荷電量は ETLM では 0 として扱われる．プロトン 1 分子の吸着につき o 面には+1e（C）の荷電変化が生じる．o 面の荷電変化 Δz_o はそれぞれ+1 となる（Table 2.1）．

表面水酸基へのカチオン（M^+）およびアニオン（L^-）の外圏錯体形成反応式はそれぞれ次式となる（Sverjensky，2005）（M は Metal，L は Ligand の頭文字）．

$$> \mathrm{SO}^- + \mathrm{M}^+ \leftrightarrow > \mathrm{SO}^-_\mathrm{M}^+ \tag{2.22}$$

$$> \mathrm{SOH}_2^+ + \mathrm{L}^- \leftrightarrow > \mathrm{SOH}_2^+_\mathrm{L}^- \tag{2.23}$$

カチオン・アニオンはそれぞれ>SO^-，>SOH_2^+に対して β 面に吸着する．このためカチオンの吸着反応では β 面に+1e，アニオンの吸着反応では β 面に−1e の荷電変化が生じる．それぞれ β 面の荷電変化 Δz_β は+1 と−1 になる（Table 2.1）．

内圏錯体形成反応については特別な扱いが必要となる．リン酸（PO_4^{3-}）の特異吸着を例に考えると，表面水酸基へのプロトン二核二座配位型（Protonated Binuclear Bidentate：PBB），脱プロトン二核二座配位型（Deprotonated Binuclear Bidentate：DBB），脱プロトン一座配位型（Deprotonated Monodentate Mononuclear：DMM），それぞれの吸着反応式は次のように立てられる（Kanematsu *et al.*，2010）．

$$2 > \mathrm{SOH}_2^+ + \mathrm{PO}_4^{3-} + \mathrm{H}^+ \leftrightarrow (> \mathrm{SO})_2\mathrm{POOH} + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{2.24}$$

$$2 > \mathrm{SOH}_2^+ + \mathrm{PO}_4^{3-} \leftrightarrow (> \mathrm{SO})_2\mathrm{PO}_2^- + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{2.25}$$

$$> \mathrm{SOH}_2^+ + \mathrm{PO}_4^{3-} \leftrightarrow > \mathrm{SOPO}_3^{2-} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{2.26}$$

吸着に伴う表面荷電の変化について，ETLM では，リン酸の−3e の電荷は β 面にすべて生じる

と考える．PBB 型反応における吸着リン酸への付加プロトンの荷電もまた β 面に寄与すると考える．加えて，ETLM では内圏錯体形成反応に関して，水分子の脱離の影響を水双極子効果として加味する（Sverjensky & Fukushi，2006b）．Sverjensky & Fukushi（2006b）は水分子 1 分子の脱離に必要な仕事 δw を次式として定義している．

$$\delta w = k_{\mathrm{H_2O}}\left(\psi_o - \psi_\beta\right) = \frac{p_{\mathrm{H_2O}} C_1 N_A}{\varepsilon_{\mathrm{H_2O}} \varepsilon_0}\left(\psi_o - \psi_\beta\right) \tag{2.27}$$

ここで$p_{\mathrm{H_2O}}$は水の双極子モーメント（C･m），C_1 は内層キャパシタンス（F m^{-2}），N_A はアボガドロ定数（mol^{-1}），$\varepsilon_{\mathrm{H_2O}}$は表面水の比誘電率，$\varepsilon_0$ は真空の誘電率（F m^{-1}）である．このうち$p_{\mathrm{H_2O}}$，C_1，$\varepsilon_{\mathrm{H_2O}}$の正確な値は明らかでなく，Sverjensky & Fukushi（2006b）は，$p_{\mathrm{H_2O}} = 2.9\mathrm{D}$（D は単位デバイ $\simeq 3.336\times10^{-30}$），$\varepsilon_{\mathrm{H_2O}} = 6$，$C_1 = 1.0$ とした上で，$k_{\mathrm{H_2O}}$を$k_{\mathrm{H_2O}} \simeq 109000$（≃ファラデー定数 F）と概算している．仕事 δw を用いると，水分子 1 分子の脱離に対して，吸着平衡定数の水双極子項 K_{dipole} は次式で表される．

$$K_{dipole} = \exp\left(\frac{-\delta w}{RT}\right) \simeq \exp\left(\frac{-e\left(\psi_o - \psi_\beta\right)}{k_B T}\right) \tag{2.28}$$

以上の計算から ETLM では，水分子 1 分子の脱離につき o 面で−1e，β 面で+1e の荷電変化が生じると定義する．以下ではこの水双極子項 K_{dipole} を静電項 K_{elec} に含めて議論する．

次の Table 2.1 に，式(2.20)から式(2.26)の反応によって生じる荷電変化 Δz，および式(2.12)により計算した ψ ファクターを整理する．

質量作用の法則により各反応の平衡式を立てることができる．式(2.25)を例にとると，各表面吸着基および各溶存イオンの活動度 α に対して，吸着平衡定数 K_{ads} を用いて次の平衡式が立てられる（他の反応式についても同様）．

$$K_{ads} = \frac{\alpha_{(>\mathrm{SO})_2\mathrm{PO_2}^-} {a_{\mathrm{H_2O}}}^2}{{a_{>\mathrm{SOH_2^+}}}^2 \alpha_{\mathrm{PO_4^{3-}}}} \tag{2.29}$$

各表面吸着基および各溶存イオンの活動度 α の定義については次項で述べる．

吸着平衡定数 K_{ads} は式(2.9)を用いて固有の吸着平衡定数 K_{int} および静電項 K_{elec} と関連付けられる．固有の吸着平衡定数 K_{int} は吸着実験の結果に対するフィッティングパラメータとして得られ，様々な溶質に対して，ボルン溶媒和理論（Born solvation theory）に基づき鉱物の誘電率の関数としても整理されている（Sverjensky，2005；Sverjensky & Fukushi，2006a；Fukushi & Sverjensky，2007a；Nagata *et al.*，2009；Nagata & Fukushi，2010；Usiyama & Fukushi，2016；Kitadai *et al.*，2018）．静電項は式(2.11)から Table 2.1 の ψ ファクター（$\Delta\psi_r$）を用いて計算される．このとき式(2.29)は，

$$K_{int} = \frac{\alpha_{(>\mathrm{SO})_2\mathrm{PO}_2^-}{a_{\mathrm{H_2O}}}^2}{a_{>\mathrm{SOH}_2^+}{}^2\alpha_{\mathrm{PO}_4^{3-}}} \exp\left(\frac{-2e\psi_o - e\psi_\beta}{k_B T}\right) \tag{2.30}$$

となる．

Table 2.1. ETLM における各反応の荷電変化および電位変化

反応例	反応式	荷電変化（Δz）		ψ ファクター（$\Delta\psi_r$）
		Δz_o	Δz_β	
プロトン吸着(1)	(2.20)	1	0	$+\psi_o$
プロトン吸着(2)	(2.21)	1	0	$+\psi_o$
カチオン吸着	(2.22)	0	+1	$+\psi_\beta$
アニオン吸着	(2.23)	0	−1	$-\psi_\beta$
PBB 型リン酸吸着	(2.24)	−2	−3+2+1	$-2\psi_o$
DBB 型リン酸吸着	(2.25)	−2	−3+2	$-2\psi_o-\psi_\beta$
DMM 型リン酸吸着	(2.26)	−1	−3+1	$-\psi_o-2\psi_\beta$

(3) 標準状態の取り扱い

ETLM では表面吸着基の活動度をサイト占有度標準状態（site-occupancy standard state）に基づき定義する（Sverjensky，2003）．サイト占有度標準状態を基準として定義した反応固有の吸

着平衡定数 K_{int} を添字 θ により K^{θ} と表記する．ある表面吸着基 i の活動度 α_i は，吸着分率 θ_i に対して，鉱物の比表面積 A_S（$m^2\ g^{-1}$），鉱物表面のサイト密度 N_S（m^{-2}），鉱物試料の濃度 C_S（$g\ L^{-1}$），アボガドロ定数 N_A（mol^{-1}）を用いて補正を行うことで得られる．

Sverjensky（2003）は標準状態の吸着媒サイト（>SOH）について活量 α と吸着分率 θ の関係を以下と定義している．

$$\alpha_{>\mathrm{SOH}} = \frac{M^{\#}_{>\mathrm{SOH}}}{\left(\frac{N_S}{N_A}\right) A_S C_S} = \theta_{>\mathrm{SOH}} = 1.0 \tag{2.31}$$

ここで $M^{\#}_{>\mathrm{SOH}}$ は標準状態におけるモル濃度（$mol\ L^{-1}$）である．標準状態では吸着媒サイト（>SOH）の活量と吸着分率はともに等しく 1 となる．

標準状態における吸着質サイト（>SOH 以外のサイト；ここでは>SO-X と表記する）については，Sverjensky（2003）で以下の関係式が導かれている．

$$\alpha_{>\mathrm{SOH-X}} = \frac{M^{\ddagger}_{>\mathrm{SOH-X}}}{\left(\frac{N^{\ddagger}}{N_A}\right) A^{\ddagger} C^{\ddagger}} = 1.0 \neq \theta_{>\mathrm{SOH-X}} \tag{2.32}$$

ここで $M^{\ddagger}_{>\mathrm{SO\text{-}X}}$ は標準状態におけるモル濃度（$mol\ L^{-1}$），$N^{\ddagger}$ は標準状態におけるサイト密度（$sites\ m^{-2}$），$A^{\ddagger}$ は標準状態における比表面積（$m^2\ g^{-1}$），$C^{\ddagger}$ は標準状態における粒子濃度（$g\ L^{-1}$）である．ETLM ではそれぞれ $N^{\ddagger} = 10 \times 10^{18}\ sites\ m^{-2}$，$A^{\ddagger} = 10\ m^2\ g^{-1}$，$C^{\ddagger} = C_S$ と定義する．標準状態で吸着質サイト（>SOH 以外のサイト）の活量は 1 となるが，吸着分率は 1 とはならない．この式は吸着分率 θ について下記のように変形できる．

$$\alpha_{>\mathrm{SOH-X}} = \frac{M^{\ddagger}_{>\mathrm{SOH-X}}}{\left(\frac{N_S}{N_A}\right) A_S C_S} \times \frac{\left(\frac{N_S}{N_A}\right) A_S C_S}{\left(\frac{N^{\ddagger}}{N_A}\right) A^{\ddagger} C^{\ddagger}} = \theta_{>\mathrm{SOH-X}} \left(\frac{N_S A_S}{N^{\ddagger} A^{\ddagger}}\right) \tag{2.33}$$

一般に溶液中における表面吸着基のモル濃度は 10^{-5} から 10^{-3} M という低いオーダーにある．また吸着質サイトの吸着分率は 0.1 以下と低い値を示す．このため式(2.32)および式(2.33)は標準状態に限らず一般に適用可能とされる．

ETLM において溶存イオン種の活動度は拡張 Debye–Hückel 式（Extended Debye-Hückel equation）により計算される（Helgeson *et al.*，1981；Criscenti & Sverjensky，1999）．溶存イオン種 i の活動度 α_i はモル濃度 C_i に対して活動度係数 γ_i を介して $\alpha_i = \gamma_i C_i$ と定義される．拡張 Debye–Hückel 式では活動度係数 γ_i は次式で計算される．

$$\log\gamma_i = \frac{-A_\gamma (z_i)^2 \sqrt{I}}{1 + aB_\gamma \sqrt{I}} + bI + \Gamma_\gamma \tag{2.34}$$

ここで I はイオン強度（M），z_i はイオン i の価数，A_γ，B_γ は温度依存パラメータ（25℃でそれぞれ A_γ=0.5108 および B_γ=0.3286），a, b は支持電解質種依存パラメータである（Helgeson *et al.*，1981；Criscenti & Sverjensky，1999）．Γ_γ 項はイオン強度が高い場合に重要となる項であり，次式で与えられる．

$$\Gamma_\gamma = -\log\left(1 + 0.0180153 \sum_i m_i\right) \tag{2.35}$$

ここで m_i はイオン i のモル濃度（mol L^{-1}）である．

ETLM ではサイト占有度標準状態および拡張 Debye–Hückel 式に基づき活動度が補正されることで，鉱物間の吸着平衡定数の比較を可能とする．

2.1.3.3　ETLM の適用及び CD-MUSIC との比較

ETLM では鉱物ごとに電荷ゼロ点，キャパシタンスなど計算に必要なパラメータが整理されている（Sverjensky，2005）．反応固有の吸着平衡定数 K^θ についても多くの溶質でパラメータが整理されており，既往の研究では，交換性カチオンおよびアニオン（Sverjensky，2005），アルカリ土類金属（Sverjensky，2006），ヒ酸（Fukushi & Sverjensky，2007a），亜ヒ酸（Sverjensky & Fukushi, 2006a），硫酸（Fukushi & Sverjensky, 2007b；Kitadai *et al.*, 2018），鉛（Usiyama & Fukushi, 2016），ヨウ化物イオン（Nagata *et al.*，2009），ヨウ素酸（Nagata & Fukushi，2010）などについて報告がある．このため ETLM を実際の問題に適用する際に必要なフィッティングパラメータ

は最小限に抑えられる．

一方で ETLM における種々の仮定に対し批判も行われており，異なるモデルの適用も行われている．代表的なモデルに CD-MUSIC モデルがある（Hiemstra & Van Riemsdijk，1996）．

ETLM では表面水酸基に対しプロトンの 2 段階解離（2p*K* モデル）を仮定する．一方で CD-MUSIC モデルでは，表面水酸基の 1 段階解離と 2 段階解離の p*K* 値は 10~14 程度離れていると考察される（Hiemstra *et al*.，1989a；Hiemstra *et al*.，1989b；Hiemstra & Van Riemsdijk，1991）．このため CD-MUSIC では，ETLM とは異なり，現実の pH 範囲では 2 段階の解離は生じないとし，1 段階解離のみを仮定した 1p*K* モデルを適用する（Hiemstra & Van Riemsdijk，1996）．また ETLM では鉱物表面を平均場として扱い表面水酸基を 1 種類の>SOH のみとして扱うが，CD-MUSIC モデルでは鉱物表面の不均一性を加味し，複数の表面水酸基の存在を仮定する．例えばゲータイトでは>$FeOH^{0.5-}$と>$Fe_3O^{0.5-}$という 2 種類の表面水酸基を仮定する（Hiemstra & Van Riemsdijk，1996）．これを Multi-Site Complexation（MUSIC）モデルと呼ぶ（Hiemstra *et al*.，1989a；Hiemstra *et al*.，1989b；Hiemstra & Van Riemsdijk，1996）．MUSIC モデルでは表面水酸基の持つ荷電量を次に示す Pauling 則に基づき計算する．Pauling 則ではある配位子の結合価 ν は以下の式で示される．

$$\nu = \frac{z}{CN} \tag{2.36}$$

ここで z は中心となる元素の価数，*CN* は配位数（coordination number）である．ゲータイト表面における鉄原子の結合価 ν は，式(2.36)で価数 z が+3，配位数 *CN* が 6 のため，+3/6 = +0.5 と計算される．ゲータイトの>$FeOH^{0.5-}$と>$Fe_3O^{0.5-}$は，O の価数が−2，H の価数が+1 であり，MUSIC モデルではともに−0.5 の荷電を持つこととなる．

ETLM では内圏錯体形成反応において水双極子効果の寄与を重視するが，CD-MUSIC モデルでは水双極子効果の寄与は限定的であると考える（Hiemstra & Van Riemsdijk，2006）．代わりに

CD-MUSIC モデルでは吸着イオンの荷電配分（charge distribution: CD）を重視する（Hiemstra & Van Riemsdijk，1996）．CD-MUSIC モデルでは内圏錯体の形成は *o* 面と *β* 面の中間において生じ，吸着イオンの荷電は両面に配分されると仮定する．このとき荷電の配分率を CD ファクター*f* というパラメータとして設定する．内圏錯体形成反応の場合，*o* 面の荷電変化 Δz_o は *o* 面に位置するプロトンの個数変化 Δn_H と，内圏錯体の中心となるイオンの価数 z_{IS}，および CD ファクター*f* を用いて $\Delta z_0 = \Delta n_H + f z_{IS}$ と表される．一方で *β* 面の荷電変化 Δz_β は，*β* 面に位置する配位子 *j* の個数 m_j と価数 z_j を新たに用い，$\Delta z_\beta = (1-f)\, z_{IS} + \Sigma m_j z_j$ と表される．リン酸の内圏錯体形成反応を例に取ると，CD-MUSIC モデルでは荷電変化および電位変化は Table 2.2 のように計算される．ただしここで *f* 値は Hiemstra & Van Riemsdijk（1996）および Antelo *et al*.（2005）の値に基づく．*f* 値は吸着リン酸の配位酸素および配位水酸基の *o* 面，*β* 面への配置比率（DBB 型では 2:2，DMM 型では 1:3）に基づき決定され，PBB 型では付加プロトンの分 *o* 面への荷電配分が高く評価される．z_{IS} にはリン原子（P）の価数である+5 が相当する．*β* 面に位置する配位子とその個数は，PBB 型で $P–O^{2-}$ と $P–OH^{-}$ が各 1 個，DBB 型で $P–O^{2-}$ が 2 個，DMM 型で $P–O^{2-}$ が 3 個となる．

Table 2.2 CD-MUSIC モデルにおけるリン酸吸着反応の荷電変化および電位変化

反応例	反応式	CD ファクター	荷電変化（Δz）		ψ ファクター
		f	Δz_o	Δz_β	$\Delta\psi_r$
PBB 型リン酸吸着	(2.24)	0.6	$-4+5f$	$5(1-f)-2-1$	$-\psi_\beta-\psi_\beta$
DBB 型リン酸吸着	(2.25)	0.5	$-4+5f$	$5(1-f)-2\times2$	$-1.5\psi_\beta-1.5\psi_\beta$
DMM 型リン酸吸着	(2.26)	0.25	$-2+5f$	$5(1-f)-2\times3$	$-0.75\psi_\beta-2.25\psi_\beta$

CD-MUSIC モデルにおいて外圏錯体の形成面は *d* 面（Hiemstra & Van Riemsdijk，1996；Antelo *et al*.，2005）とされる場合や，*β* 面と *d* 面の間（Rahnemaie *et al*.，2006；Rahnemaie *et al*.，2007a；

Rahnemaie *et al*.，2007b；Antelo *et al*.，2010）とされる場合がある．CD-MUSIC モデルでは ETLM と異なり d 面へのイオンの吸着を考慮するため，d 面における吸着イオンの表面電荷密度 σ_d とは別に，拡散層中の対イオンによる表面電荷密度 σ_{ddl} を設定する．電気的中性条件は以下に書き改められる．

$$\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d + \sigma_{ddl} = 0 \tag{2.37}$$

この扱いの違いは各モデルで計算される各面の表面電位および各種イオンの吸着量に影響を及ぼさない．

CD-MUSIC モデルにおいて内層キャパシタンス C_1 の値は ETLM に近い値をとる．外層キャパシタンス C_2 の値は伝統的に 5.0（F m^{-2}）と定義されていた（Hiemstra & Van Riemsdijk，1996；Antelo *et al*.，2005）が，近年は ETLM における Kitadai *et al*.（2018）の報告と同じく，C_1 に近い値が用いられるケースが増えている（Rahnemaie *et al*., 2006；Rahnemaie *et al*., 2007a；Rahnemaie *et al*.，2007b；Antelo *et al*.，2010）．CD-MUSIC は強力なモデルだが，ETLM の立場からは，フィッティングパラメータの多さゆえに，恣意性が強く感度に欠けるモデルであるという批判もなされている（Kitadai *et al*.，2018）．

2.2　分散凝集理論

2.2.1　土壌粘土鉱物と分散凝集現象

土壌粘土鉱物の分散凝集状態は，濁水の安定性，土壌の透水性，膨潤性，団粒形成やクラスト形成といった多くの土壌物理特性に影響を与える（Summer，1992；土壌物理学会編，2002；取出・西村，2003；石黒，2017）．また近年は土壌コロイドを担体とした吸着物質のコロイド促進輸送（colloid facilitated transport）が注目されている（Kretzschmar & Sticher，1997；土壌物理学会編，2002；長﨑，2003；末継ら，2003）．土壌管理と環境保全を主な目的に，これまで

土壌粘土鉱物の分散凝集特性について多くの研究がなされてきた．

分散凝集理論に関わる既往の研究として，種々のモデルコロイドを対象にした分散凝集性の測定と，測定結果を説明する理論の構築が試みられている．分散凝集性の測定手法には，目視による観察の他に，凝集初期過程における粒子径変化の光散乱による測定（Novich & Ring, 1984；Holthoff *et al*.，1996；Holthoff *et al*.，1997）や，吸光度法による濁度変化の測定（Lichtenbelt *et al*.，1974a；Lichtenbelt *et al*.，1974b；Sun *et al*.，2006；Xu *et al*.，2006）などの手法がこれまで開発されている．分散凝集理論を適用するためには分散凝集性を定量化する必要がある．これまでの研究では，2 体衝突理論に基づく凝集速度係数 k や，急速凝集速度に対する凝集速度比である安定度比 W が分散凝集性の指標として用いられてきた（Elimelech *et al*., 1995）．また，コロイド粒子の分散凝集性は DLVO 理論に基づき解析されてきた（Derjaguin & Landau，1941；Verwey & Overbeek，1948；Elimelech *et al*.，1995；小林，2010）．後にみるように，DLVO 理論から計算される相互作用ポテンシャルエネルギーは，実験的に測定可能な指標である凝集速度係数 k および安定度比 W に対して理論的に関係づけられている（Elimelech *et al*.，1995）．

DLVO 理論が示したように，コロイド粒子の分散凝集性は粒子の表面電位と支持電解質溶液の濃度・組成によって支配される．このうち粒子の表面電位を直接測定する技術はまだ存在しない．間接的な指標として，粒子表面近傍のすべり面の電位であるゼータ電位が様々な手法により測定されている．ゼータ電位を測定する方法には，顕微鏡電気泳動法，流動電位法，沈降電位法，超音波法，Electroacoustic Sonic Amplitude（ESA）法などがある（尾崎，1995；大島，2017）．ゼータ電位は近似的に粒子の表面電位とみなすことができ，分散凝集性の指標としても用いられてきた（古澤，1995）．分散凝集の境界となるゼータ電位の例として，フェラルソル土壌では−20～−25 mV（Pham *et al*.，2014），カオリナイトでは−35 mV（近藤ら，1999）という値が報告されている．

2.2.2　凝集速度理論

2.2.2.1　凝集速度係数と凝集速度理論

凝集初期過程における凝集速度を示す指標に凝集速度係数 k（$m^3\ s^{-1}$）（coagulation rate coefficient）がある（Elimelech *et al.*，1995；小林，2010）．以下に凝集速度係数 k の概要を述べる．

凝集せず単独で存在する粒子を 1 次粒子，凝集により生じる 2 粒子の凝集体を 2 次粒子と呼ぶ．それぞれを 1 個の粒子と数えるとすると，1 次粒子同士の凝集によって系全体の粒子数は 1 つ減少する．このため，凝集粒子の再分散が存在しないと仮定すると，凝集速度は単位時間あたりの粒子数変化に関係づけられる．粒子のほとんどが 1 次粒子または 2 次粒子である凝集初期過程を考えると，あるひとつの 1 次粒子が他の 1 次粒子に衝突する確率は初期の粒子数濃度 n_0（m^{-3}）に比例し，衝突頻度は比例定数 k を用いて kn_0 と表せる．n_0 個のすべての粒子について衝突頻度関数 kn_0 を足しあわせると，1 次粒子の濃度変化速度 dn_1/dt は次式として表せる．

$$\frac{dn_1}{dt} = -k_{11}n_0^2 \tag{2.38}$$

ここで k_{11} は 1 次粒子同士の凝集過程の凝集速度係数，n_1 は 1 次粒子の粒子濃度である．1 次粒子 2 個の凝集により 2 次粒子は 1 個生成するため，生成した 2 次粒子が消失しないとすると，上式から 2 次粒子の濃度変化は次式となる．

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{2}k_{11}n_0^2 \tag{2.39}$$

凝集初期過程において，i 次粒子と j 次粒子における凝集速度係数 k_{ij} が k_{11} に近似できるとすると，すべての次数の粒子について濃度変化を足し合わせることで，全粒子濃度 $N(t) = n_1 + n_2 + \ldots$ の経時変化は次のように表される．

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{1}{2}k_{11}N(t)^2 \tag{2.40}$$

上式が凝集速度係数 k_{11} の基本的な定義式となる．

凝集速度係数 k_{11} の値はコロイド粒子にはたらく力によって決定される．コロイド系全体が静

止している場合（perikinetic condition），コロイド粒子の運動は，ブラウン運動による拡散力と，粒子間のポテンシャルエネルギー勾配に基づく駆動力によって支配される．

ブラウン運動による拡散速度は，半径 a_i および a_j（m）を持つ異粒子において，次式で示される（Elimelech *et al.*，1995）．

$$k_{11} = \frac{2k_B T}{3\eta}\frac{\left(a_i + a_j\right)^2}{a_i a_j} \tag{2.41}$$

ここで k_B はボルツマン定数（J K^{-1}），T は絶対温度（K），η は溶媒の粘性係数（Pa･s）（25℃の水で 0.000894 Pa･s）である．凝集する粒子の粒径が等しい場合，$(a_i+a_j)^2/a_i a_j$ = 4 であり，式(2.41)は $k_{11} = 8k_BT/3\mu$ に変形する．式(2.41)は粒子間に相互作用ポテンシャルエネルギーが存在しない場合の凝集速度係数を示している．

粒子間の相互作用ポテンシャルエネルギーが凝集速度に及ぼす影響については，DLVO 理論に基づいた解析がなされている（Elimelech *et al.*，1995）．DLVO 理論から計算される粒子間のポテンシャル $V(H)$を用いて駆動力が計算される．

これらに加え，粒子同士が接近した際には凝集を阻害する流体力学的相互作用が生じる（Honig *et al.*，1971）．流体力学的相互作用は粒子間距離 H（m）に対し近似的に次の関数 $\beta(H)$ として表される（Elimelech *et al.*，1995；Kihira *et al.*，1992a；Kihira *et al.*，1992b；Lin *et al.*，2005）．

$$\beta(H) = \frac{6\left(\frac{2H}{a_i + a_j}\right)^2 + 13\left(\frac{2H}{a_i + a_j}\right) + 2}{6\left(\frac{2H}{a_i + a_j}\right)^2 + 4\left(\frac{2H}{a_i + a_j}\right)} \tag{2.42}$$

以上を加味すると，凝集速度係数 k_{11} は，DLVO ポテンシャルを表す関数 $V(H)$を用いて，次式で表される（Elimelech *et al.*，1995；Lin *et al.*，2005）．

$$k_{11} = \left\{ \int_0^\infty \frac{(a_i + a_j)\beta(H)}{(a_i + a_j + H)^2} \exp\left[\frac{V(H)}{k_B T}\right] dH \right\}^{-1} \frac{2k_B T}{3\eta} \frac{(a_i + a_j)^2}{a_i a_j} \quad (2.43)$$

凝集する粒子の粒径が等しい場合上式は次のように簡略化される．

$$k_{11} = \left\{ \int_0^\infty \frac{2a\beta(H)}{(2a + H)^2} \exp\left[\frac{V(H)}{k_B T}\right] dH \right\}^{-1} \frac{8k_B T}{3\eta} \quad (2.44)$$

粒子間に静電斥力が働かない場合を急速凝集条件，その際の凝集速度を急速凝集速度と呼ぶ．急速凝集速度は静電斥力が働かない場合の凝集速度であり，実験的には定数として得られる．急速凝集速度係数 $k_{11}{}^f$（fast coagulation rate coefficient）は，式(2.43)または式(2.44)で，$V(H)$をファンデルワールス引力によるポテンシャルエネルギー$V_A(H)$とすることで計算される．

2.2.2.2　安定度比

急速凝集速度係数を凝集速度係数で除した値を安定度比 W と呼ぶ．

$$W = \frac{k_{11}^f}{k_{11}} \quad (2.45)$$

安定度比は式(2.43)を用いて次式で表される（Kihira *et al.*，1992a；Kihira *et al.*，1992b）．

$$W = \frac{\int_0^\infty \frac{\beta(H)}{(a_i + a_j + H)^2} \exp\left[\frac{V(H)}{k_B T}\right] dH}{\int_0^\infty \frac{\beta(H)}{(a_i + a_j + H)^2} \exp\left[\frac{V_A(H)}{k_B T}\right] dH} \quad (2.46)$$

安定度比は衝突した粒子の凝集確率を反映する指標である．凝集確率は安定度比を用いて $1/W$ となる．凝集速度が急速凝集速度と一致するとき（衝突した粒子がすべて凝集するとき）凝集確率は 1 であり，このとき $W = 1$ である．粒子の凝集確率が 50%のとき，凝集速度は急速凝集速度の 1/2（$k_{11} = 1/2\ k_{11}{}^f$）であり，$W = 2$ となる．安定度比は急速凝集速度を用いて凝集速度を正規化した値であり，ブラウン運動による拡散力を除いて粒子間ポテンシャルが分散凝集性に及ぼす影響を比較する際に有効な指標となる．

2.2.3　DLVO 理論と相互作用ポテンシャル

コロイド粒子間の相互作用ポテンシャルエネルギーは DLVO 理論により記述される（Elimelech *et al.*，1995；小林，2010）．DLVO 理論では粒子間に静電斥力とファンデルワールス引力という逆方向の 2 つの力が働いていると仮定する．半径 a_i および a_j（m）かつ表面電位 ψ_i および ψ_j（V）を持つ異種球粒子 i,j の分散凝集動態を考える．粒子の表面電位は表面間距離 H（m）によらず一定であること，表面電位は低電位であることを仮定すると，球粒子間の静電斥力ポテンシャル $V_R(H)$は，次の Hogg–Hearly–Fuerstenau（HHF）式によって表される（Hogg *et al.*，1966；Kihira *et al.*，1992a；大島，2017）．

$$V_R(H) = \pi\varepsilon_r\varepsilon_0 \frac{a_i a_j}{a_i + a_j}\left\{\left(\psi_i + \psi_j\right)^2 \ln\left(1 + \exp(-\kappa H)\right) + \left(\psi_i - \psi_j\right)^2 \ln\left(1 - \exp(-\kappa H)\right)\right\} \qquad (2.47)$$

ここで ε_r は媒体の比誘電率，ε_0 は真空の誘電率（F m^{-1}），κ はデバイ長の逆数（m^{-1}）である．

支持溶液が 1-1 型の電解質溶液の場合，上式が適用可能な電位は，実用的には±50 mV 以下とされる（大島，2017）．粒子の表面電位の絶対値がこれより高い場合は他の式を用いる必要がある．支持電解質が z–z 型の対称電解質であり，粒子間距離 H がデバイ長 κ^{-1} より十分大きく電位に線形重畳近似が適用できるという仮定の下では，以下の解析式が導かれている（Elimelech *et al.*，1995；大島，2017）．

$$V_R(H) = 64\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 \frac{a_i a_j}{a_i + a_j}\left(\frac{k_B T}{ze}\right)^2 \gamma_i\gamma_j \exp(-\kappa H) \qquad (2.48)$$

ここで e は電気素量（C）である．また $\gamma_{i,j}$ はおよび γ_j は表面電位の関数であり，次のように示される．

$$\gamma_i = \tanh\left(\frac{ze\psi_i}{4k_B T}\right) \qquad (2.49)$$

静電斥力はクーロン力ではなく浸透圧に基づく力である．粒子が接すると粒子表面の拡散二重層が重なりあい粒子間のイオン濃度が上昇する．このときの浸透圧変化が静電斥力の起源と

なる．静電斥力は粒子の表面電位が大きいほど，また支持電解質濃度が低い（拡散二重層が厚い）ほど大きい値を示す．

異種の球粒子間におけるファンデルワールス引力によるポテンシャルエネルギー$V_A(H)$は次式で表される（Kihira *et al*.，1992a；大島，2017）．

$$V_A(H) = -\frac{A_{ij}}{6}\left\{\frac{2a_i a_j}{R^2-\left(a_i+a_j\right)^2}+\frac{2a_i a_j}{R^2-\left(a_i-a_j\right)^2}+\ln\left[\frac{R^2-\left(a_i+a_j\right)^2}{R^2-\left(a_i-a_j\right)^2}\right]\right\} \tag{2.50}$$

ここで R は粒子の中心間距離（m）であり，$R = H+a_i+a_j$ である．また A_{ij}（J）は Hamaker 定数と呼ばれる物性値である．Hamaker 定数はファンデルワールス引力の大きさを決定する値であり，相互作用する物質とその媒体によって決定される．

同種粒子 i 間（半径 a）における引力のポテンシャルエネルギーは上式を展開し，

$$V_A(H) = -\frac{A_{ii}a}{12H} \tag{2.51}$$

と示される．

粒子 i および j の相互作用における Hamaker 定数 A_{ij} は，真空中における粒子 i の Hamaker 定数 A_i, 粒子 j の Hamaker 定数 A_j および媒体の Hamaker 定数 A_k を用いて次式により計算される．

$$A_{ij} = \left(\sqrt{A_i}-\sqrt{A_k}\right)\left(\sqrt{A_j}-\sqrt{A_k}\right) \tag{2.52}$$

水を媒体とする場合，同種粒子間の Hamaker 定数 A_{ii} は 10^{-20}～10^{-19}（J）程度の大きさとなる（Israelachvili，2011 大島訳，2013）．

粒子間の相互作用ポテンシャルエネルギー$V(H)$は $V_R(H)$と $V_A(H)$の和として求められる．DLVO 理論では粒子間に働く力として静電斥力とファンデルワールス引力の 2 つのみを仮定するが，実際のコロイド系ではこれ以外の力（非 DLVO 力）が働く場合もある．例えば粒子表面に高分子の吸着層が存在する場合，高分子の構造による立体斥力や，高分子の枯渇による浸透圧差が原因となる枯渇凝集が生じる．

2.2.4　ゼータ電位と表面電位の扱い

式(2.47)および式(2.48)では静電斥力によるポテンシャルエネルギーの計算に表面電位を用いている．粒子表面に吸着層（Stern 層）が存在する場合，ここで言う表面電位 ψ には拡散層電位 ψ_d が相当する．しかしながら表面電位（拡散層電位）を直接測定することは難しく，界面動電現象から求められる表面近傍のすべり面の電位（ゼータ電位）がしばしば計算には代用される．

ゼータ電位の測定手法には先述したとおり様々な手法がある．このうち広く用いられる方法に電気泳動法がある．電気泳動法では水溶液中のコロイド粒子に電場 E を与え，電場中での粒子の移動速度 V を測定する．移動速度 V を電場 E で除した値を電気泳動移動度 μ_m（$=V/E$）と呼ぶ．粒子半径 a がデバイ長 κ^{-1} に比べて十分に大きく（$a \gg \kappa^{-1}$），拡散二重層の変形によって生じる緩和効果が無視できる場合，ゼータ電位 ζ と電気泳動移動度 μ_m の関係は次の Smoluchowski 式により表される（大島，1995；大島，2017）．

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \mu_m \tag{2.53}$$

緩和効果を無視できない場合, ゼータ電位の計算には大島の理論式（大島, 1995；大島, 2017）などの変換公式を用いる必要がある．緩和効果はゼータ電位の絶対値が 50 mV 程度以上になると影響が大きくなる．大島は様々な条件ごとにゼータ電位から電気泳動移動度を算出する近似解析式を求めている．

z–z 型電解質溶液中において，ゼータ電位が中程度の大きさ以下（$|\zeta| < 77$ mV）の球粒子の場合，以下の近似解析式が適用できる（Ohshima，2001）．

$$\mu_m = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{3\eta} \left[f_1(\kappa a) - \left(\frac{ze\zeta}{k_B T} \right)^2 \left\{ f_3(\kappa a) + \left(\frac{m_+ + m_-}{2} \right) f_4(\kappa a) \right\} \right] \tag{2.54}$$

ここで $f_1(\kappa a)$，$f_3(\kappa a)$，$f_4(\kappa a)$はそれぞれ次式で表される関数である．

$$f_1(\kappa a) = 1 + \frac{1}{2\left[1 + 2.5/\left\{\kappa a\left(1 + 2\exp(-\kappa a)\right)\right\}\right]^3} \tag{2.55}$$

$$f_3(\kappa a) = \frac{\kappa a\{\kappa a + 1.3\exp(-0.18\kappa a) + 2.5\}}{2\{\kappa a + 1.2\exp(-7.4\kappa a) + 4.8\}^3} \tag{2.56}$$

$$f_4(\kappa a) = \frac{9\kappa a\{\kappa a + 5.2\exp(-3.9\kappa a) + 5.6\}}{8\{\kappa a - 1.55\exp(-0.32\kappa a) + 6.02\}^3} \tag{2.57}$$

またここで $m_{\pm}$は無次元化した支持電解質溶液中のカチオン・アニオンの抵抗係数である．イオン種 i について m_i は次式で表される．

$$m_i = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0 k_B T\lambda_i}{3\eta z^2 e^2} \tag{2.58}$$

ここで λ_i はイオンの抵抗係数である．イオン種 i の抵抗係数 λ_i は次式で表される．

$$\lambda_i = \frac{N_A e^2 |z_i|}{\Lambda_i^{\mathrm{O}}} \tag{2.59}$$

ここでΛ_i^Oはイオン種 i の極限モル伝導率（S m^2 mol^{-1}）である．

ゼータ電位の絶対値が 77 mV より大きい球粒子に対しては別の解析近似式を用いる必要がある．例えば，z–z 型電解質溶液中において粒子半径 a がデバイ長 κ^{-1} に比べて十分に大きい（$\kappa a \geq 30$）場合，任意のゼータ電位に対して適用できる近似解析式が求められている（Ohshima, 2005）．

すべり面とは粒子の表面近傍における流体力学的に不動の層である．すべり面の正確な位置は不明なものの, 一般的には Stern 層よりやや外側に位置すると考えられている（古澤, 1995）．このとき Stern 層末端（ETLM における d 面）からすべり面までの距離を x_S とすると，Gouy-Chapman 理論から，拡散層電位 ψ_d とゼータ電位 ζ の関係は次式となる．

$$\zeta = \frac{4k_B T}{ze}\tanh^{-1}\left[\exp(-\kappa x_S)\tanh\left(\frac{ze\psi_d}{4k_B T}\right)\right] \tag{2.60}$$

表面錯体モデルから求められた拡散層電位 ψ_d とゼータ電位 ζ の比較検討がこれまで行われている. 既往の研究では x_S の値として, カルボキシルラテックスで 0.25 nm（Behrens *et al*., 2000），シリカで 0.5 nm（Kobayashi *et al*.，2005a），ゲータイトで 0.22 nm（Antelo *et al*.，2005）という

値が報告されている．すべり面の厚さ x_S は粒子表面の構造水の厚さに相当し，数オングストローム程度と推定されている．上記の報告値はこれとオーダーとして一致する値となっている．一方 Sverjensky（2005）は ETLM により計算される拡散層電位 ψ_d は多くの条件において実験的に測定されるゼータ電位と良好な一致を示し，x_S による補正を必要としないことを報告している．

第3章 土壌粘土鉱物の分散凝集動態にリン酸吸着が及ぼす影響

3.1 背景

土壌中に含まれる粘土鉱物の分散凝集動態は，土壌懸濁液の安定性を規定するとともに，土壌の受食性にも影響を与える．土壌侵食に伴う土壌粘土鉱物の流出は，肥沃な土壌を耕地から流亡させるとともに，周辺環境に対する汚染の原因ともなる（Holý, 1980 岡村・春山訳, 1983；土壌物理学会編，2002；西村・三原，2003）．また土壌粘土鉱物の分散凝集性は，耕地土壌の透水性や膨潤性，表土における団粒形成やクラスト形成といった，多くの土壌物理特性にも影響を与える（Summer，1992；土壌物理学会編，2002；取出・西村，2003；石黒，2017）．土壌粘土鉱物は土壌中で物質の吸着保持の機能を担っている．このため土壌粘土鉱物の動態は土壌中の物質動態とも密接に関係する．近年は土壌コロイドを担体とした吸着物質のコロイド促進輸送（colloid facilitated transport）の存在が注目を集めている（Kretzschmar & Sticher，1997；土壌物理学会編，2002；末継ら，2003；長﨑，2003）．土壌環境に配慮した土壌管理を行う上で，土壌粘土鉱物の分散凝集動態の把握が重要な課題となっている．特に土壌には多種多様な粘土鉱物が含まれるが（和田，2003），土壌の分散凝集動態を正しく理解するためには，鉱物ひとつひとつの特性を把握することが求められる．

土壌粘土鉱物は農耕地に肥料として施肥されたリン酸を配位子交換反応により強く吸着固定する（南條，1989；日本粘土学会，2009；Brezonik & Arnold，2011；松中，2018）．このため土壌流亡や土壌コロイドの移動に伴い環境中でリンの移動が生じることが明らかにされてきている（谷山，2002；Sharpley et al.，2003；西村・三原，2003）．鉱物表面に形成されたリン酸

内圏錯体は，表面電位を変化させ，鉱物の分散凝集性を変化させる（Liang & Morgan，1990；Chorover *et al*.，1997；Ilg *et al*.，2008；Pham *et al*.，2014；Xu *et al*.，2017）．Pham *et al*.（2014）はフェラルソル土壌の分散凝集性にリン酸吸着が与える影響を調べ，支持電解質濃度を一定に保った場合，平衡リン酸濃度の増加に伴い土壌表面のゼータ電位が負に減少してゆくこと，粒子間の静電斥力が増加してゆくこと，これらに伴い土壌が分散的になることを報告している．農地からのリン酸の流出実態の把握，およびその抑制は，農地におけるリン資源の保全のみならず，周辺環境の保全のためにも重要な課題である．このためリン酸吸着が鉱物の分散凝集性に及ぼす影響の把握に本研究では注目した．

土壌粘土鉱物の分散凝集性についてはこれまで多くの研究の蓄積があるが，本研究では，代表的な層状ケイ酸塩鉱物であるカオリナイトと，酸化物鉱物のうち分散凝集性に関する研究が少ないゲータイトを研究対象とした．カオリナイトは Si 四面体と Al 八面体が 1:1 の比率で結合した層状ケイ酸塩粘土鉱物である．形状は一般に六角形の平板状であり，土壌中では厚さ 0.7 nm の単位層が積層した状態で発見される．長径は 0.1～1 μm，厚さはその 1/5 ないし 1/100 と報告されている（和田，2003）．ゲータイトは鉄水酸化物鉱物であり，合成した粒子は長径が 0.1～1μm の短桿状，自然環境中の粒子は長径が 5～20 nm の顆粒状の形をとることが知られている（和田，2003）．共に風化がよく進んだ土壌によく含まれる．

カオリナイトの分散凝集特性については，特に特異吸着イオンがない場合について，pH や支持電解質濃度の影響がよく研究されている（Glodberg & Glaubig，1987；Chow，1991；近藤ら，1999；Berka & Rice，2004；Ahmad & Karube，2005；Tombácz & Szekeres，2006）．カオリナイトの表面には，結晶端面に変異荷電，結晶層面に永久負荷電という 2 種類の荷電が生じる（Tombácz & Szekeres，2006）．結晶端面の変異荷電部位が正に帯電する酸性域では，塩濃度によらずカオリナイト懸濁液は凝集状態となる．このときに生じる凝集形態は，結晶端面の変異

荷電部位と結晶層面の永久負荷電部位が結合するように凝集することから，Edge-to-Face 凝集と呼ばれる．懸濁液の pH がアルカリ性になると，カオリナイト粒子は全体的に負電位を帯びるようになり，分散凝集性は支持電解質濃度の影響を受けるようになる．このときの凝集形態は，結晶層面同士の結合が優勢となることから，Face-to-Face 凝集と呼ばれる．特異吸着イオンがある場合については，フミン酸（Kretzschmar *et al*.，1998），有機酸（Nguyen *et al*.，2013），アルミニウムイオン（Rao *et al*.，2011）などの効果が報告されている．Kretzschmar *et al*.（1998）は溶液中のフミン酸濃度の増加に伴いカオリナイト粒子表面のゼータ電位が負に減少すること，この変化に伴い懸濁液の安定度比が増加することを報告している．Nguyen *et al*.（2013）は種々の pH で有機酸の吸着の影響を調べ，有機酸の吸着がフミン酸同様にカオリナイトのゼータ電位を減少させ分散性を増加させること，分散性を促進する効果はシュウ酸＞クエン酸＞酢酸の順番に大きいことを報告している．カチオンの特異吸着の影響については Rao *et al*.（2011）がアルミニウムについて報告している．Rao *et al*.（2011）はカオリナイト―$AlCl_3$ 系の pH 5 条件についてアルミニウムイオンの濃度を増加させてゆくと，2 mM 以上でアルミニウムの吸着により粒子の表面電位が負から正に反転し，凝集状態だった粒子が分散状態になることを報告している．リン酸の吸着もまたフミン酸や有機酸と同じように表面電位を負に減少させ分散性を増加させることが予想されるが，カオリナイトの分散凝集性にリン酸吸着が与える影響を調べた例はほとんどない．

ゲータイトの分散凝集特性については，カオリナイトやヘマタイトなど他の粘土鉱物と比較して，あまり研究がなされてこなかった（Herrera Ramos *et al*.，1996；Xu *et al*.，2015；Xu *et al*.，2017；Tiraferri *et al*.，2017）．その理由として，Xu *et al*.（2015）は，ゲータイト合成粒子の幾何学的形状が桿状になるため，モデル粒子として選ばれなかったことが理由ではないかと推測している．代わりに，鉄酸化物鉱物であるヘマタイトの分散凝集特性については，ヘマタイト

が球粒子に近いこともあり，これまでよく研究がなされてきた（Penners & Koopal，1987；Liang & Morgan，1990；Schudel *et al.*，1997；Chorover *et al.*，1997；He *et al.*，2008；Xu *et al.*，2015；Kobayashi *et al.*，2016；Xu *et al.*，2017）．特異吸着イオンがない場合，ヘマタイトは電荷ゼロ点（PZC）付近で凝集状態となり，それより pH が増加しても減少しても分散性が増してゆく（Liang & Morgan，1990；Schudel *et al.*，1997；Xu *et al.*，2015）．同様の結果はゲータイトについても報告されている（Xu *et al.*，2015）．ヘマタイトの分散凝集性に特異吸着イオンが及ぼす影響については特にアニオン添加の影響が調べられており，ヘマタイトが正荷電を持つ pH 域において吸着アニオンの添加量を増加させてゆくと，添加量の増加に伴い正荷電量が減少してゆきヘマタイトは凝集してゆくが，そこからさらに添加量を増加させると荷電反転が生じ，添加量の増加に伴い負荷電量が増加し再分散が生じることが報告されている（Liang & Morgan，1990；Chorover *et al.*，1997；Kobayashi *et al.*，2016；Xu *et al.*，2017）． ゲータイトへのリン酸の吸着については Xu *et al.*（2017）の報告がある．しかしながらここでは溶液の pH および支持電解質濃度の調整がなされておらず，リン酸の吸着がゲータイトに与える影響について十分明らかにされているとは言い難い．

土壌粘土鉱物の安定度比・凝集速度係数に関して，DLVO 理論を用いたモデリングに関する研究が近年取り組まれている．モデルコロイドとしてヘマタイトを用いた Schudel *et al.*（1997）では，ヘマタイトの急速凝集が生じる pH 域および支持電解質濃度について，DLVO 理論による定性的な予測に成功している．一方で凝集速度係数の定量的な予測については課題があり，特に PZC 以下の pH において，理論モデルが急速凝集速度係数を過小評価することが報告されている．この過小評価について Schudel *et al.*（1997）は，粒子表面の不均一性が影響したためであると考察し，表面電位に正規分布を仮定したモデルの適用により説明を試みている．Hiemstra & Van Riemsdijk（1999a）は Schudel *et al.*（1997）のこの測定結果について，表面錯体

モデル（SCM）の一種である MUSIC モデルを用い，ヘマタイト表面に変異荷電が生じにくい部位と変異荷電が生じやすい部位の異なる 2 部位の存在を仮定することで説明を試みている．Kobayashi *et al.*（2016）はヘマタイトの安定度比にアニオン性界面活性剤吸着が及ぼす効果を調べ，界面活性剤吸着量が少なく正電位による分散が生じる条件では DLVO 理論による安定度比予測値と実測値の差が大きくなること，吸着量が多くなり粒子表面に負電位が卓越してくると予測値と実測値が近づくことを報告し，この原因を粒子表面の電位の不均一性によるものと考察している．DLVO 理論による予測と測定値の不一致についてはこのような報告があるものの，さらなる考察が必要な課題となっている．安定度比・凝集速度係数の DLVO 理論による予測を試みた研究には，カルボキシルラテックスを用いた Behrens *et al.*（2000），微小球粒子であるシリカを用いた Kobayashi *et al.*（2005a），Kobayashi *et al.*（2005b）などがあるが，土壌粘土鉱物のうち球粒子ではないカオリナイトおよびゲータイトについては，DLVO 理論による安定度比・急速凝集速度係数の予測を試みた研究例が少ない．特に，リン酸吸着が生じる場合の DLVO 理論の適用例は見つけられない．DLVO 理論の適用にはファンデルワールス引力の大きさを示す Hamaker 定数が必要だが，カオリナイトについては Berka & Rice（2000）が，ゲータイトについては Xu *et al.*（2015）が，安定度比・急速凝集速度の実測値に DLVO 理論による予測値を対応させ, Hamaker 定数の推定を試みている. この推定値の検証もまだなされていない.

以上の背景から本研究では，代表的な層状ケイ酸塩鉱物であるカオリナイト，および典型的な鉄水酸化物鉱物でありながら分散凝集特性に関する研究の少ないゲータイトを対象に，リン酸の吸着が分散凝集特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした．具体的には，リン酸を添加しない NaCl 懸濁液中, および NaH_2PO_4 溶液と NaCl 溶液を組み合わせたリン酸溶液中において，種々の pH および支持電解質条件を設定し，吸光度法により懸濁液の濁度変化を測定し，粘土懸濁液の安定度比を算出した．また同条件でゼータ電位の測定を行った．これらによ

りリン酸の存在が各土壌粘土鉱物の分散凝集動態に与える影響を明らかにした．また DLVO 理論に基づく安定度比の予測値と安定度比の実測値を比較検討し，カオリナイトおよびゲータイトの分散凝集動態，特にリン酸吸着が与える影響について，DLVO 理論の適用性の検討を行った．特に SCM を用いた分散凝集性の予測に対する DLVO 理論の適用性を議論した．

3.2 試料

3.2.1 カオリナイト

岩本鉱産物商会より純度の高い入来カオリナイトを購入し試料として用いた．

購入した粉末状のカオリナイト試料 10 g をトールビーカーに入れ，過酸化水素水約 15 mL，純水約 50 mL とともに加熱し有機物を除去した．加熱後，試料を 1 L 容積のメスシリンダーに移し，分散剤として 1 M の NaOH 溶液を 4 mL 加え，純水により 1 L に定容してから蓋をして 2 時間以上振盪した．振盪後メスシリンダーを静置し，沈定法により粒子直径 2 μm 以下相当の画分を採取した. 分画採取したカオリナイト懸濁液を 1 M の NaCl 溶液で 3 回以上遠心洗浄し，Na^+で粒子表面を飽和させた. Na^+飽和後のカオリナイト懸濁液は粒子濃度を 40 g L^{-1} に調整し，冷蔵庫に入れ保管し，以降の実験に用いた．

Na^+飽和カオリナイト懸濁液のうち一部は乾燥粉末として保存した．まず純水を用いて繰り返し遠心洗浄を行い過剰な塩分を除いた．遠心洗浄の際は上澄み液の EC 値を測定し，測定値が一定になったときを終了の目安とした. 脱塩後の試料の一部は 60℃に設定した恒温乾燥機で乾燥させた．乾燥後のカオリナイト試料は乳鉢で粉砕し乾燥粉末として保存した．残りの一部試料は凍結乾燥装置により凍結乾燥させそのまま保存した．

3.2.2 ゲータイト

Atkinson *et al.*（1967）の方法に従いゲータイトを合成した．まず 100 g の $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 結

晶をスターラーを用い純水 1650 mL によく溶かした．次に 2.5 M KOH 溶液 400 mL を先の溶液に急激に加えすぐによく撹拌した．撹拌後の溶液は 60℃に設定したインキュベータ内で 24 時間熟成した．以上の操作でゲータイトの沈殿が生成した．

以上の方法で合成したゲータイト沈殿を 1 M NaCl 溶液で 3 回以上遠心洗浄し，Na^+で粒子表面を飽和させた．次にこの Na 型ゲータイト懸濁液を透析用のセルロースチューブに充填した．純水を用いて繰り返し透析処理し過剰な塩分を脱塩した．透析チューブ外液の EC 値が一定となり前回の透析から変化がなくなったときを透析終了の目安とした．透析後のゲータイト懸濁液のうち一部は 60℃に設定したインキュベータ内で乾燥させた．乾燥後のゲータイト試料は乳鉢で粉砕し乾燥粉末として保存した．残りの一部試料は凍結乾燥装置により凍結乾燥させそのまま保存した．

3.2.3　試料の純度・比表面積

試料の純度を確かめるため粉末 X 線回折分析（XRD）による成分解析を行った．測定には粉末 X 線回折分析装置（RINT1200，株式会社リガク）を用いた．また N_2 ガス吸着法により比表面積の測定を行った．測定には吸着測定装置（Autosorb 6AG，ユアサアイオニクス）を用いた．解析には BET 多点法を用いた．以上の測定には凍結乾燥による粉末試料を供試した．

XRD の結果，本研究で使用した入来カオリナイトはカオリナイトが 98.1%，他に微量成分としてアルナイトが 1.9%含まれていた．一方で合成ゲータイトについては純粋なゲータイトであることを確認した．比表面積はカオリナイトが 25.0 $m^2\ g^{-1}$，ゲータイトが 48.6 $m^2\ g^{-1}$ であった．

3.3　方法

3.3.1　粒径・粒子形状評価

試料の粒径および粒子形状を評価するため，動的光散乱法による粒径測定，および電子顕微

鏡写真の撮影を行った．測定には，動的光散乱法には後述する方法で調整した懸濁試料を，電子顕微鏡写真撮影では 60℃で乾燥させた乾燥粉末試料を用いた．

動的光散乱法にはゼータ電位・粒度分布測定装置（Delsa Nano HC, ベックマン・コールター）を用いた．同装置はコロイド懸濁液の散乱強度の時間的な変化を測定し，光子相関法により自己相関関数を算出する．測定された自己相関関数をキュムラント法で解析することにより平均粒子系，粒度分布および多分散指数が得られる．測定は室温（25±1℃）で行った．測定時間は 210 s，積算回数は 100 回とし，散乱角度は 165°に設定した．

動的光散乱法の測定試料は以下の手順で調整した．まず乾燥粉末試料に純水を加え濃度 200 mg L^{-1} の懸濁液を調整した．この懸濁液をよく超音波処理し分散させてから，懸濁液 10 mL に対し純水を 9 mL 添加した．さらに分散剤として，カオリナイトでは 0.1 M の NaOH，ゲータイトでは 0.1 M の HCl を 1 mL を加え分散状態にし，よく振盪して粒子濃度 100 mg L^{-1} の懸濁液を調整した．この懸濁液を測定直前によく超音波処理し，測定に供した．

電子顕微鏡写真の撮影は高分解能走査型電子顕微鏡（JSM-6301F，日本電子）を用いて行った．電子顕微鏡の加速電圧は 10 kV に設定した．観察試料は試料台に貼ったカーボンシール上に薄く散布し，上から金パラジウムコーティングを施した．

3.3.2　測定用試料の調整

以下の方法で分散凝集実験および電気泳動移動度測定に供するカオリナイト，ゲータイトの測定試料を調整した．試料の調整および分散凝集実験, 電気泳動移動度の測定は室温（25±1℃）で行った．

カオリナイトの測定懸濁液は 1 M の NaCl で飽和させた 40 g L^{-1} の懸濁液試料を元に作成した．Na 飽和カオリナイト懸濁液を 2.25 mL 採取し，32 mL 容積の遠沈管（50PP ボトル，工機ホールディングス）に添加した．そこに所定支持電解質濃度（1, 10, 50 mM）の NaCl 溶液を 27.75

mL 添加し，粒子濃度を 3 g L^{-1} に調整した．この試料について，所定支持電解質濃度の NaCl 溶液を用い，5 回以上繰り返し遠心洗浄を行い，カオリナイト懸濁液を所定支持電解質濃度に平衡させた．

ゲータイトの測定懸濁液は 60℃で乾燥させた粉末試料から作成した．ゲータイトの乾燥粉末 0.030 g を 32 mL 容積の遠沈管に入れ，所定支持電解質濃度（1, 10, 50 mM）の NaCl 溶液を 30.0 mL 添加し，粒子濃度を 1 g L^{-1} に調整した．この試料について，所定支持電解質濃度の NaCl 溶液を用いて 3 回以上繰り返し遠心洗浄を行い，懸濁液を所定支持電解質濃度に平衡させた．

以上の操作で調整したカオリナイトおよびゲータイトの試料懸濁液原液を測定時には適切な粒子濃度になるようさらに希釈して用いた．まず試料懸濁液原液を別の遠沈管に所定量添加し, 所定支持電解質濃度の NaCl 溶液を加え設定する粒子濃度まで希釈した. 希釈時には 0.01 M または 0.1 M の HCl 溶液または NaOH 溶液を少量添加し pH を調整した．設定する粒子濃度はカオリナイトでは分散凝集実験の測定結果に合わせて変化させ，急速凝集となる条件では 100 mg L^{-1}，緩速凝集となる条件では 150 または 200 mg L^{-1} とした．ゲータイトでは条件によらず 33.3 mg L^{-1} とした．

リン酸添加条件での測定では，試料懸濁液原液に対してリン酸溶液を用いて希釈操作を行い，測定試料を調整した．リン酸溶液は NaH_2PO_4 溶液と NaCl 溶液を組み合わせ，Na^+濃度を 10 mM で一定としたまま，PO_4 濃度を所定濃度（0.01，0.03，0.1，0.3，1.0，3.0 mM）に調整した溶液を用いた．32 mL 容積の遠沈管に対し，懸濁液原液をカオリナイトでは 1.5 mL，ゲータイトでは 1 mL 添加し，遠心分離後上澄み液を除去した．除去後にリン酸溶液を 30 mL 加えた．粒子濃度はそれぞれ 150 mg L^{-1}，33.3 mg L^{-1} とした．その後 24 時間振盪を行いリン酸吸着を平衡状態にした．振盪中には 0.01 M または 0.1 M の HCl 溶液を少量添加し pH を 4 または 6（±0.1）に調整した．24 時間の振盪後すぐに分散凝集実験および電気泳動移動度の測定を行った．測定

後には懸濁液を遠心分離し，上澄み液の平衡リン酸濃度をモリブデン青法により測定した．

3.3.3　分散凝集実験

調整した懸濁液を対象に，紫外可視分光光度計（UV-1280，SHIMADZU）を用いて吸光度 E の経時変化を測定した．吸光度 E は光路長 L（m）が一定の場合濁度 τ（m^{-1}）に比例する（$\tau = 2.3E/L$）．また濁度 τ は粒子の個数濃度 n（m^{-3}）とも比例関係にある．このため吸光度 E および濁度 τ の経時変化は凝集速度係数 k_{11}（$m^3\ s^{-1}$）に比例することが明らかにされている（Lichtenbelt *et al.*，1974a；Lichtenbelt *et al.*，1974b；Sun *et al.*，2006；Xu *et al.*，2006）．この関係を用いることで吸光度の経時変化から粒子の安定度比を算出することができる．

測定には UV グレード PMMA（アクリル）製のディスポセル（4.5 mL 容量；光路長 L = 1 cm, Kartell）を用いた．セルに懸濁液を注入し，1 分間の超音波処理により粒子をよく分散させた．分散処理後すぐにセルを分光光度計にセットし，吸光度の経時変化の測定を開始した．測定波長は 300 nm とした．測定時間は吸光度の経時変化に線形性が見られる時間範囲とし，カオリナイトでは分散程度に合わせ 600 s または 1500 s，ゲータイトでは 120 s とした．測定はひとつの試料に対し 3 回以上行った. 測定データから線形回帰により時間あたりの吸光度変化$(dE/dt)_0$, および初期吸光度 E_0 を求めた．急速凝集時の吸光度変化として，支持電解質濃度を 1 M とした試料懸濁液に対しても同様に測定を行った．

急速凝集速度係数 k_{11} は, 濁度の経時変化$(d\tau/dt)_0$, 凝集初期の粒子の個数濃度 n_0, 初期濁度 τ_0, 光学係数 F を用いて次式で表される（Lichtenbelt *et al.*，1974a；Lichtenbelt *et al.*，1974b；Sun *et al.*，2006；Xu *et al.*，2006）.

$$k_{11} = \frac{1}{n_0 \tau_0 F}\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_0 \tag{3.1}$$

ここで光学係数 F は 1 次粒子の吸光断面積 C_1（m^2）および 2 次粒子の吸光断面積 C_2（m^2）を用いて次式で表される．

$$F = \frac{C_2}{2C_1} - 1 \tag{3.2}$$

また初期粒子個数濃度 n_0 は，溶液中の粒子がすべて 1 次粒子である場合，初期濁度 τ_0，1 次粒子の吸光断面積 C_1 を用いて次式で表される．

$$n_0 = \frac{\tau_0}{C_1} \tag{3.3}$$

式(3.1)が示すように，粒子の急速凝集速度を絶対値として求めるためには光学係数 F および初期粒子個数濃度 n_0 を求めなければならない．しかしながら特に球粒子以外の粒子について光学係数 F の決定には複雑な計算を必要とする．一方，安定度比 W は急速凝集速度係数 $k_{11}{}^f$ を凝集速度係数 k_{11} で除した値であり，これらを求めることなく計算することができる．光路長 L が一定のとき濁度 τ は吸光度 E に比例するため，式(3.1)を用いて，安定度比 W は次式に簡略化される．

$$W = \frac{{k_{11}}^f}{k_{11}} = \frac{\left(\frac{dE}{dt}\right)_0^f / \left({E_0}^f\right)^2}{\left(\frac{dE}{dt}\right)_0 / {E_0}^2} \tag{3.4}$$

ここで添え字 f は急速凝集条件を表す．E_0 は初期吸光度である．本研究では測定吸光度に対する線形回帰の傾きを $(dE/dt)_0$，切片を E_0 とし安定度比の計算に用いた．

3.3.4　電気泳動移動度測定とゼータ電位への変換

分散凝集実験後の懸濁液は，よく撹拌および超音波処理し粒子を再び分散させてから，そのまま電気泳動移動度の測定に供した．測定はレーザー回転プリズム方式電気泳動装置（Model502，日本ルフト）を用い，顕微鏡電気泳動法により行った．測定は各試料について 5~6 回行い平均値を測定値とした．

測定された電気泳動移動度 μ_m は以下に示す Ohshima（2001）の近似解析式を用いてゼータ電位 ζ に変換した（詳細は 2.2.4　を参照）．

$$\mu_m = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{3\eta}\left[f_1(\kappa a) - \left(\frac{ze\zeta}{k_B T}\right)^2 \left\{f_3(\kappa a) + \left(\frac{m_+ + m_-}{2}\right) f_4(\kappa a)\right\}\right] \tag{3.5}$$

ここで $f_1(\kappa a)$，$f_3(\kappa a)$，$f_4(\kappa a)$はそれぞれ次式で表される関数である．

$$f_1(\kappa a) = 1 + \frac{1}{2\left[1 + 2.5/\left\{\kappa a\left(1 + 2\exp(-\kappa a)\right)\right\}\right]^3} \tag{3.6}$$

$$f_3(\kappa a) = \frac{\kappa a\{\kappa a + 1.3\exp(-0.18\kappa a) + 2.5\}}{2\{\kappa a + 1.2\exp(-7.4\kappa a) + 4.8\}^3} \tag{3.7}$$

$$f_4(\kappa a) = \frac{9\kappa a\{\kappa a + 5.2\exp(-3.9\kappa a) + 5.6\}}{8\{\kappa a - 1.55\exp(-0.32\kappa a) + 6.02\}^3} \tag{3.8}$$

また m_i は無次元化した抵抗係数であり，次式で表される．

$$m_i = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T N_A}{3\eta |z_i| \Lambda_i^O} \tag{3.9}$$

ここでΛ_i^Oはイオン種 i の極限モル伝導率である．

この式は z–z 型電解質溶液中においてゼータ電位 ζ が中程度以下の大きさ（$|\zeta| \leq 77$ mV）の球粒子に適用できる．測定されたゼータ電位はこの条件を満たした．解析においては土壌コロイド粒子を均質粒径の球粒子であると仮定した．粒径は動的光散乱法による測定値を参考に決定した．また解析では，リン酸濃度は支持電解質濃度に対して微量であるとみなし，溶液を 1:1 型と想定した．式を解くために必要な数値計算は Python 言語を用いて自作したコードを用いて行った．支持電解質の極限モル伝導率には，Na^+，Cl^-それぞれについて，50.10 および 76.35（S cm^2 mol^{-1}）を用いた（花井，1978）．

3.4 DLVO 理論による安定度比モデリング

3.4.1 モデリングの概要

土壌コロイド粒子の安定度比 W と表面電位 ψ の関係を DLVO 理論に基づきモデリングした．モデリングにあたって土壌コロイド粒子を均質粒径の球粒子であると仮定した．粒径にはゼータ電位の変換と同じく動的光散乱法から求めた値を用いた．粒子の表面電位の不均一性を評価

するため，均一表面電位を仮定したモデリングと，粒子の表面電位に正規分布に基づく分布を仮定したモデリングの 2 つを実行した. モデリングに必要な数値計算は Python 言語により自作したコードを用いた.

本論文 2.2.2 および 2.2.3 で述べた凝集速度理論に基づき，モデリングに使用した理論式を以下にまとめる（式の詳細は上記の章を参照）.

3.4.2 DLVO 理論：均一電位

粒径が等しい球粒子（半径 a）の凝集過程では，凝集速度係数 k_{11} と DLVO 理論による相互作用ポテンシャル $V(H)$の関係は次式で表される（Elimelech *et al.*，1995）.

$$k_{11} = \left\{ \int_0^\infty \frac{2a\beta(H)}{(2a+H)^2} \exp\left[\frac{V(H)}{k_B T}\right] dH \right\}^{-1} \frac{8k_B T}{3\eta} \tag{3.10}$$

上記を用いると安定度比は以下の式で示される（Kihira *et al.*，1992a；Kihira *et al.*，1992b）.

$$W = \frac{\int_0^\infty \frac{\beta(H)}{(2a+H)^2} \exp\left[\frac{V(H)}{k_B T}\right] dH}{\int_0^\infty \frac{\beta(H)}{(2a+H)^2} \exp\left[\frac{V_A(H)}{k_B T}\right] dH} \tag{3.11}$$

相互作用ポテンシャル $V(H)$は静電斥力ポテンシャル $V_R(H)$とファンデルワールス引力ポテンシャル $V_A(H)$の和として求められる．それぞれ半径 a の球粒子では以下の式で計算できる（Elimelech *et al.*，1995；大島，2017）.

$$V_R(H) = 32\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 a \left(\frac{k_B T}{ze}\right)^2 \gamma^2 \exp(-\kappa H) \tag{3.12}$$

$$V_A(H) = -\frac{A_{ii} a}{12H} \tag{3.13}$$

ただしここで,

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi_d}{4k_B T}\right) \tag{3.14}$$

である.

Hamaker 定数 A_{ii} は分散凝集性に対するフィッティングパラメータとして扱うことができる.

フィッティグによる Hamaker 定数値として，Berka & Rice（2004）ではカオリナイトに対して $(4.7\pm0.2)\times10^{-20}$ （J），Xu *et al.*（2015）ではゲータイトに対して 2.29×10^{-20}（J）が報告されている．

3.4.3 DLVO 理論：不均一電位

上記のモデルでは粒子の表面電位を均一の一定値として仮定しているが，このモデルには緩速凝集領域で実験値との不一致が大きいことが知られている（Kihira *et al.*, 1992b；Schudel *et al.*, 1997；Huang *et al.*，2018）．Kihira *et al.*（1992b）はこれを表面電荷の離散性から生じる表面電位の不均一性が原因と考え，表面電位に正規分布を仮定する以下のモデルを提唱している．

表面電位分布を持つ球粒子の凝集過程において，凝集系全体の凝集速度係数 k_{11} は，表面電位 ψ_i および ψ_j を持つ表面 i および j の間の凝集過程を考え，これらを ψ_i と ψ_j に対して積分することで求められる．全体の凝集速度係数 k_{11} は以下の式で与えられる（Kihira *et al.*, 1992b；Schudel *et al.*，1997；Huang *et al.*，2018）．

$$k_{11} = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} p(\psi_i,\psi_j)k(\psi_i,\psi_j)\,d\psi_i d\psi_j \tag{3.15}$$

ここで $p(\psi_i, \psi_j)$は表面電位 ψ_i を持つ表面が表面電位 ψ_j を持つ表面と衝突する確率を表す確率密度関数，$k(\psi_i, \psi_j)$は表面電位 ψ_i および ψ_j を持つ球粒子の凝集に対する凝集速度係数である．確率密度関数 $p(\psi_i, \psi_j)$は表面 i および表面 j 双方の電位に正規分布を仮定して以下の式で表される．

$$p(\psi_i,\psi_j) = \frac{1}{\gamma_{SD}\sqrt{2\pi}}\exp\left[\frac{-(\psi_i-\bar{\psi})^2}{2{\gamma_{SD}}^2}\right]\times\frac{1}{\gamma_{SD}\sqrt{2\pi}}\exp\left[\frac{-(\psi_j-\bar{\psi})^2}{2{\gamma_{SD}}^2}\right] \tag{3.16}$$

ここで γ_{SD} は表面電位の標準偏差，$\bar{\psi}$は表面電位の平均値である．不均一電位モデルにおける平均表面電位$\bar{\psi}$は均一電位モデルにおける表面電位に相当する．モデル計算では γ_{SD} について変動係数 CV を用いて$\gamma_{SD}=CV|\bar{\psi}|$と定め，$CV$ をパラメータとして扱う．

凝集速度係数 $k(\psi_i, \psi_j)$は，式(3.10)に対し，異なる電位を持つ表面間における相互作用ポテン

シャル $V(H)$を適用することで計算される．このときファンデルワールス引力ポテンシャル $V_A(H)$は式(3.13)で計算される．静電斥力ポテンシャル $V_R(H)$の計算には以下の HHF 式を用いる（Hogg *et al*.，1966；Schudel *et al*.，1997；Huang *et al*.，2018）．

$$V_R(H) = \frac{\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 a}{2}\left\{\left(\psi_i + \psi_j\right)^2 \ln\left(1 + \exp(-\kappa H)\right) + \left(\psi_i - \psi_j\right)^2 \ln\left(1 - \exp(-\kappa H)\right)\right\} \qquad (3.17)$$

上式が適用可能な電位は±50 mV 以下とされる（大島，2017）．表面電位に正規分布を仮定すると分布の一部でこの電位範囲を超えることになるが，不均一電位モデルでは一般に上式が用いられる（Schudel *et al*.，1997；Huang *et al*.，2018）．電位の中心部は通常この電位範囲内にあり，また高電位の緩速凝集領域は凝集速度係数の計算に対し及ぼす影響が小さいことから，上式の適用が可能であると考えられる．

3.5 実験結果

3.5.1 試料の粒径特性および形状特性

動的光散乱法による測定データをキュムラント法で解析した結果を次の Table 3.1 に示す．

Table 3.1. キュムラント法解析によるカオリナイト・ゲータイトの粒度分布

	Cumulant Diameter (nm)	Polydispersity Index: PI	D10	D50	D90
Kaolinite	364.1	0.164	211.1	378.2	670.4
Goethite	297.6	0.086	179.1	299.2	505.7

カオリナイト，ゲータイトの平均直径としてそれぞれ 364.1 nm，297.6 nm という値が得られた．キュムラント平均直径は流体力学的直径に相当する．本研究ではこの値を元に粒子の直径をそれぞれ 360 nm，300 nm と定めた．カオリナイト，ゲータイトともに粒径には多分散性が認められた．多分散性指数（PI）はカオリナイトが 0.164，ゲータイトが 0.086 であり，カオリナイトの方がより多分散性が顕著であった．

走査型電子顕微鏡による撮影写真のうち代表的なものを次の Figure 3.1 および Figure 3.2 に示す．

撮影写真から，カオリナイトは平板粒子であり，乾燥試料では複数の平板が相互に結合する形をとっていることが確認された．平板一枚の大きさは長軸方向に 100~500 nm 程度であり，大きさには動的光散乱法による測定結果と同じく多分散性が認められた．ゲータイトは長軸方向の長さが 300~800 nm 程度の棹状の粒子であり，写真では複数の粒子が相互に結合している形で観察された．ゲータイトの単位粒子の粒径にも動的光散乱法による測定結果と同じく多分散性が認められた．撮影写真により確認された粒子の見かけの大きさは，カオリナイト，ゲータイトともに動的光散乱法で得られたキュムラント平均粒子直径とオーダー的に近い値となった．それぞれ粒子形状は球形ではなく，両者の値を厳密に比較することは難しいが，大きな相違がないことから，キュムラント平均粒子直径は粒子径として妥当な値であると考えられた．

3.5.2 カオリナイト・ゲータイトのゼータ電位

NaCl 溶液中におけるカオリナイトのゼータ電位の測定結果を次の Figure 3.3 に示す．

カオリナイトのゼータ電位は pH の増加に伴い負に減少し，pH 3 から pH 11 の間に－2.9 mV から－50.2 mV の範囲で変化した．pH によるゼータ電位の変化は変異荷電量の変化を反映している．今回実験を行った pH 範囲では等電点（isoelectric point: IEP）の存在は確認できず，カオリナイトは常に負に帯電していた．同様の報告に Tombácz & Szekeres（2006）や Williams & Williams（1978）がある．支持電解質濃度の影響をみると，pH 4 から pH 10 の範囲内において，支持電解質濃度の増加に伴いゼータ電位が減少した．これは静電遮蔽効果による電位の遮蔽が原因と考えられる．pH 4 以下でこの関係は逆転した．Williams & Williams（1978）も pH 5 前後で同様の逆転現象を報告している．

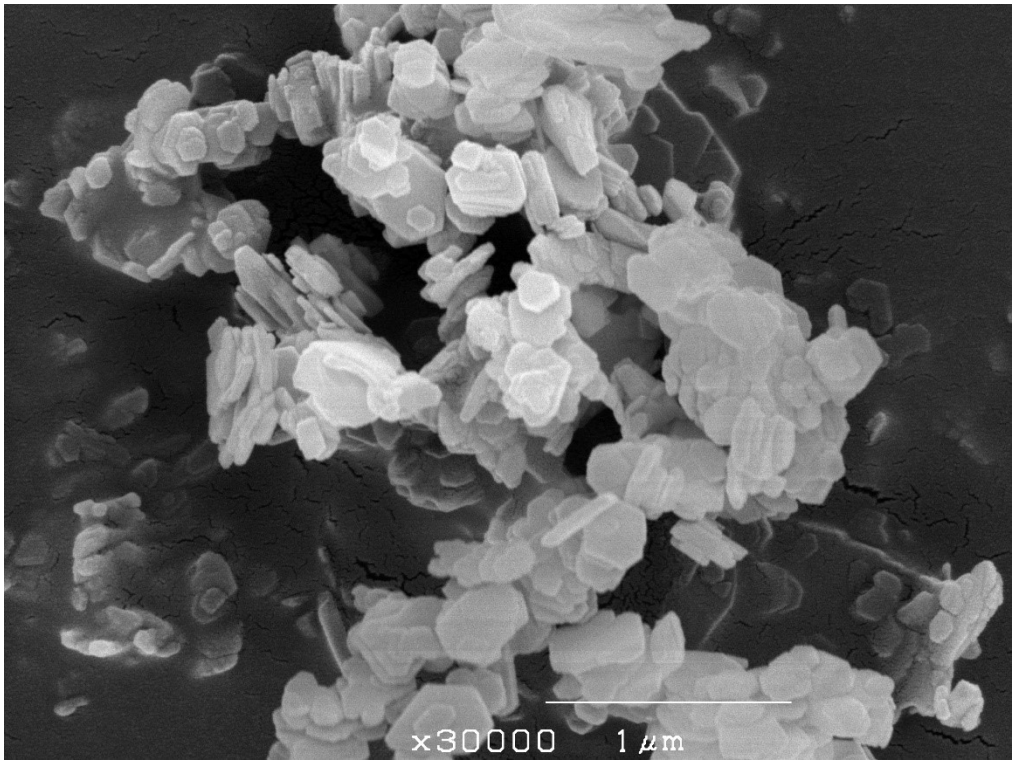


Figure 3.1 カオリナイトの電子顕微鏡写真

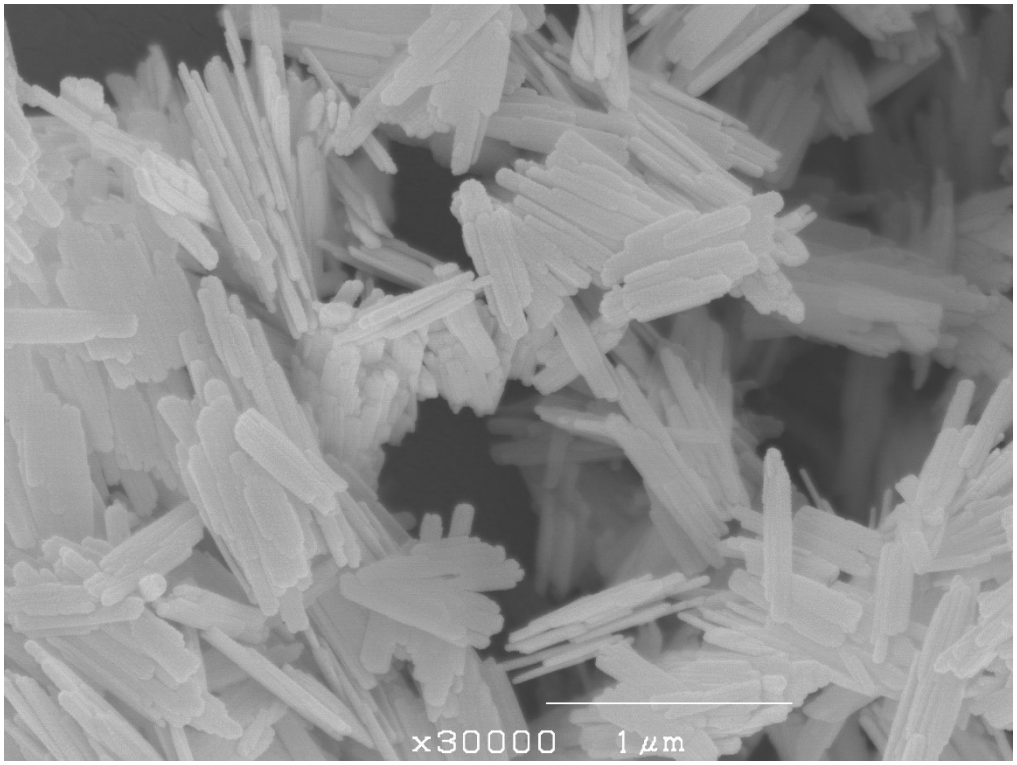


Figure 3.2 ゲータイトの電子顕微鏡写真

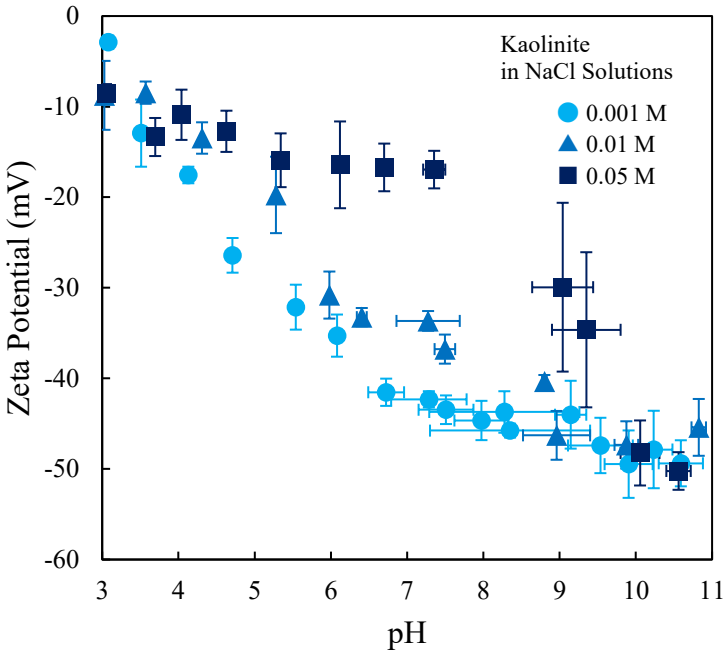


Figure 3.3 NaCl 溶液におけるカオリナイトのゼータ電位
（エラーバーは標準偏差）

変異荷電を持つコロイド粒子では通常, 静電遮蔽効果の影響が逆転する pH は電荷ゼロ点（PZC）の一種とみなされ，共通交差点（common intersection point: CIP）と呼ばれている．しかしながらカオリナイトでは多くの場合，電気泳動移動度から測定される IEP と，電位差滴定などで得られる CIP，および交換性イオン吸着量から調べた PZC である PZNC が一致しないことが知られている．これはカオリナイトの電位形成機構に変異荷電のみならず永久負荷電が寄与することが原因と考えられるが，詳しくは明らかとなっていない．pH 10 以上で支持電解質濃度によるゼータ電位の差はあまり見られなくなったが，ここにも 2 種類の荷電による電位形成機構の複雑さが影響を与えている可能性が考えられる．

NaCl 溶液中におけるゲータイトのゼータ電位の測定結果を Figure 3.4 に示す．

ゲータイトのゼータ電位もまた, 変異荷電量の変化を反映し, pH の増加に伴い負に減少した．ゼータ電位は pH 3 から pH 11 の間に 70.1 mV から−52.0 mV の範囲で変化した．

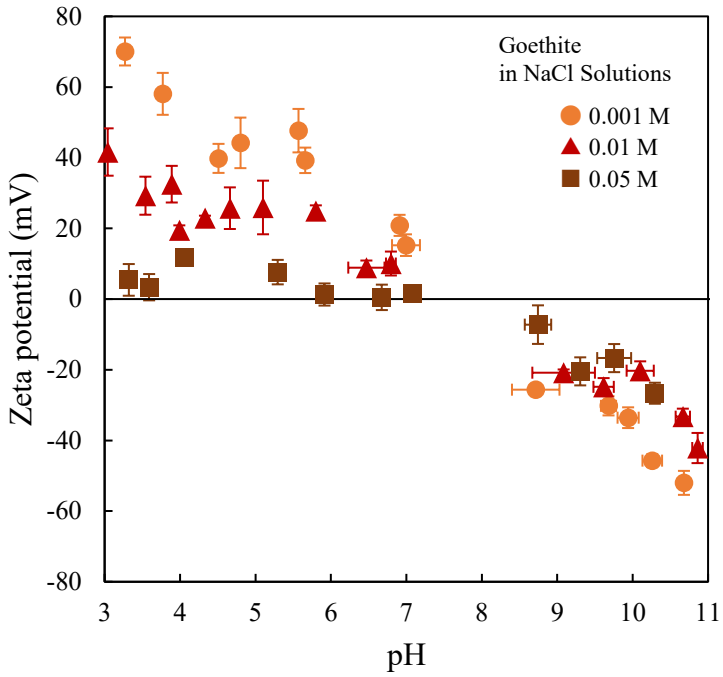


Figure 3.4 NaCl 溶液におけるゲータイトのゼータ電位
（エラーバーは標準偏差）

ゲータイトの IEP は pH 7.1~8.7 の範囲内に存在した．Xu *et al.*（2015）も同様の IEP を報告している．一方，炭酸ガスを系から除去した閉鎖系での測定では，ゲータイトの IEP として pH 9.0~9.5 程度という高い値が報告されている（Boily *et al.*，2001；Antelo *et al.*，2005）．大気への開放系での IEP の減少は，懸濁液に溶解した炭酸イオンがゲータイトの表面に内圏錯体を形成し，鉱物表面に負電位を与えることで，PZC を変化させることが原因と考えられている（Gaboriaus & Ehrhardt，2003）．本研究の実験は開放系で行ったため炭酸ガスの影響を受け上記の IEP となったと考えられる．支持電解質濃度の影響をみると，特に IEP 以下の pH において，静電遮蔽効果による電位の遮蔽が見受けられた．ゲータイトにおいて IEP と CIP は一致する結果となった．

3.5.3　カオリナイト・ゲータイトの安定度比

吸光度の測定例として測定結果の一部を次の Figure 3.5 に示す．

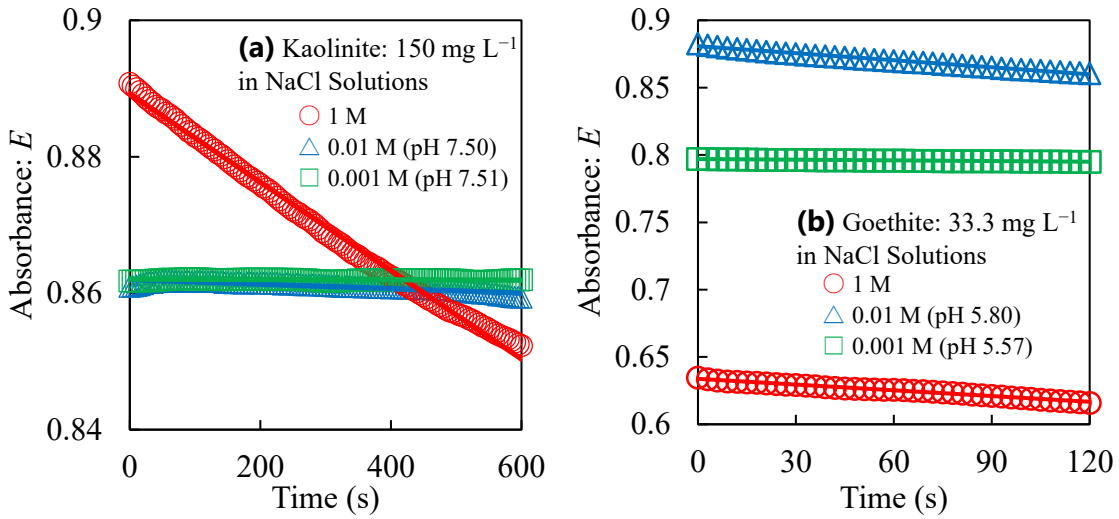


Figure 3.5 吸光度測定例（NaCl 溶液中）
（マーカーは 3 回測定の平均値．直線は線形回帰直線）

Figure 3.5 には急速凝集条件（NaCl: 1 M）および緩速凝集条件時（NaCl: 10 mM, 1 mM）の測定結果を示している．緩速凝集条件時の安定度比 W(10 mM, 1 mM)は，カオリナイトでは(16.78, 40.85)，ゲータイトでは（1.54，13.03）に相当する．吸光度 E は測定時間の経過に伴い減少した．安定度比の計算時にはこのようなグラフから線形回帰を行い，回帰式の傾きを式(3.4)の $(dE/dt)_0$ に，切片を E_0 に用いた．Figure 3.5 から見て取れる通り E_0 値は測定により前後した．これは測定時の初期粒子濃度に多少の変動があることを示している． Figure 3.5 ではデータの比較のためカオリナイトについて粒子濃度を 150 mg L^{-1} としたデータを示している．このとき急速凝集条件についてはわずかながら測定値に線形性が見られなくなっている．このためカオリナイトの急速凝集条件については粒子濃度を 100 mg L^{-1} として別に測定を行い測定値とした．

NaCl 溶液中におけるカオリナイトの安定度比の測定結果を Figure 3.6 に示す（これ以降のグラフでは安定度比について常用対数をとり表記・議論する．$\log W = 0$ のとき $W = 1$ であり急速凝集状態を示す）．pH が増加するほどカオリナイトの安定度比は増加する傾向がみられた．これは負電位の増加に伴い分散性が増加することに対応している．また支持電解質濃度の増加に伴いカオリナイトの安定度比は減少し凝集性が増した．

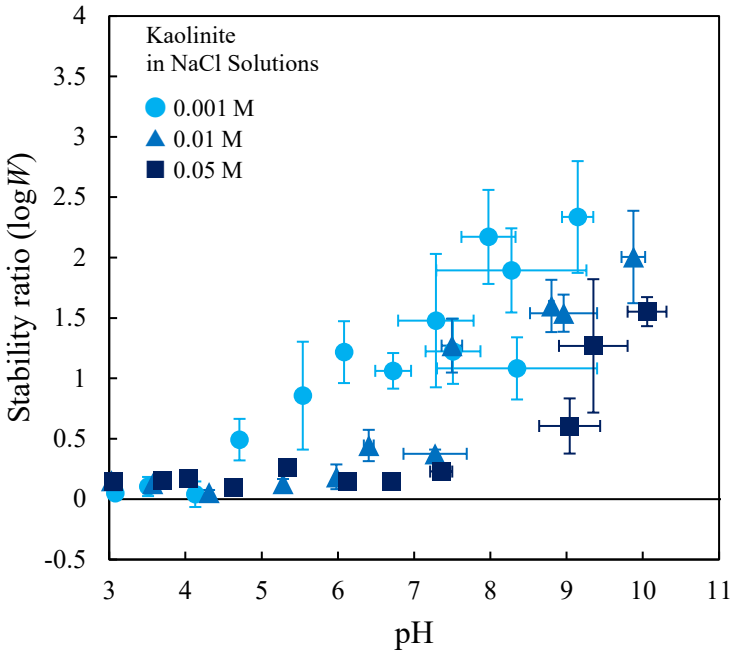


Figure 3.6 NaCl 溶液におけるカオリナイトの安定度比
（エラーバーは標準偏差）

pH 4 以下でカオリナイトは支持電解質濃度によらず急速凝集状態となった．このとき，カオリナイトの結晶端面の変異荷電部位は正荷電を，結晶層面の永久負荷電部位は負荷電を持ち，両者の相互作用により凝集体が形成されていると考えられる（Tombácz & Szekeres，2006）．pH 4 以下という値は　Figure 3.3 にみたゼータ電位の CIP 値とも一致し，この前後でカオリナイトの電位形成機構に変化が生じていることを支持する結果となっている．pH 4 より高 pH ではカオリナイトの分散凝集性は支持電解質濃度により変化した．この pH 域では結晶端面においても負電位が形成され始めると考えられる．このときカオリナイト粒子の凝集は支持電解質濃度の増加に伴う静電斥力の減少が原因となって生じる．分散凝集の境界となる pH は支持電解質濃度によって異なり，支持電解質濃度 1 mM では pH 4 前後，10 mM では pH 6 前後，50 mM では pH 7 前後であった．

NaCl 溶液中におけるゲータイトの安定度比の測定結果を Figure 3.7 に示す．

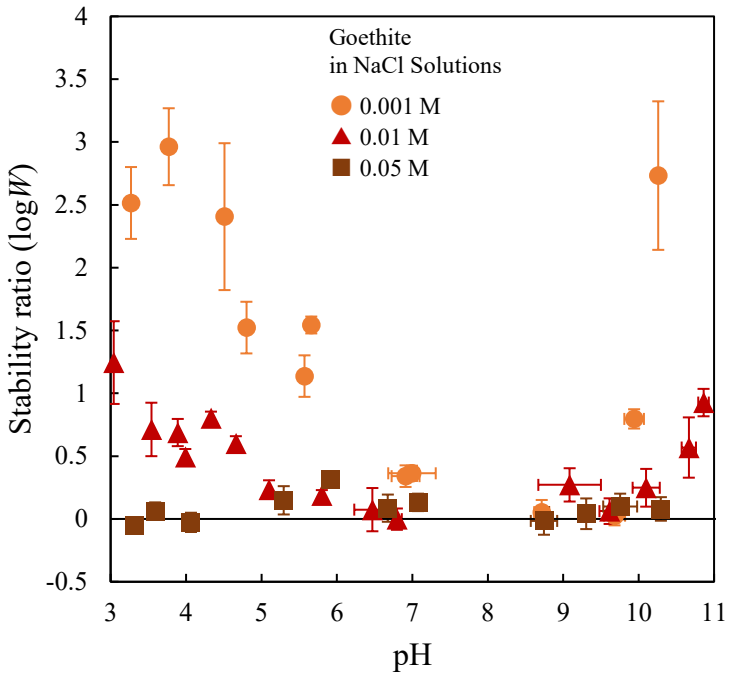


Figure 3.7 NaCl 溶液におけるゲータイトの安定度比
（エラーバーは標準偏差）

ゲータイトの安定度比は IEP 近傍である pH 7~9 前後を境に対称的な変化を示し，これより pH が増加しても減少しても増加する傾向が見られた．同様の結果はヘマタイトを用いた Schudel *et al.*（1997）でも確認されている．ゲータイトはヘマタイトと定性的に近い分散凝集動態を示した．pH の変化に伴い，IEP より低い pH では正電位の増加により，IEP より高い pH では負電位の増加によりそれぞれ静電斥力が増加し，粒子の分散性が増加した．支持電解質濃度の影響をみると，電解質濃度の増加に伴いゲータイトの安定度比は減少した．支持電解質濃度 50 mM では pH によらずゲータイトは常に急速凝集状態にあった. 分散凝集の境界となる pH は pH 7 前後および pH 9 前後であり，支持電解質濃度によらずおおむね一致した.

3.5.4　カオリナイト・ゲータイトのゼータ電位および安定度比にリン酸が与える影響

NaCl 溶液と NaH_2PO_4 溶液を組み合わせたリン酸溶液内（支持電解質濃度 10 mM）におけるカオリナイト・ゲータイトの安定度比の測定結果を Figure 3.8 に示す.

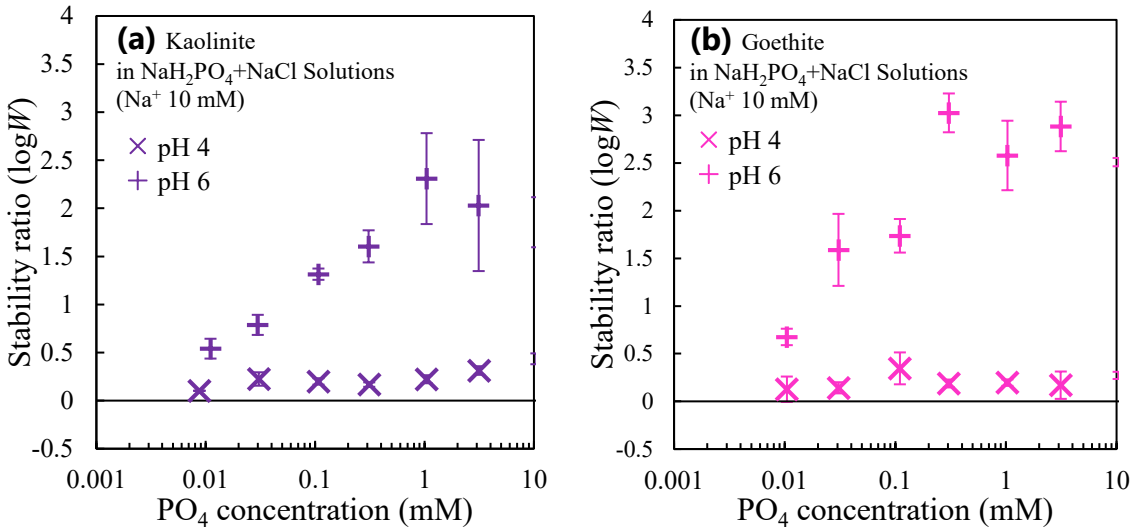


Figure 3.8 リン酸溶液におけるカオリナイト(a)およびゲータイト(b)の安定度比
（エラーバーは標準偏差）

上図は平衡リン酸濃度による安定度比の変化を示す．カオリナイト，ゲータイトともに特に pH 6 において平衡リン酸濃度の増加に伴い安定度比が増加した．この結果は pH 6 においてリン酸に分散性増加の効果があることを示している．先に Figure 3.6 でカオリナイトについて，NaCl 溶液 10 mM では pH 4 および pH 6 の両条件において，急速凝集状態にあることを示した．pH 6 で平衡リン酸濃度の増加に伴い急速凝集状態から分散性が増加した．一方で pH 4 では，平衡リン酸濃度が増加してもカオリナイト粒子は急速凝集状態からほとんど変化しなかった．Figure 3.7 ではゲータイトについて，NaCl 溶液 10 mM 条件では，pH 6 で粒子は急速凝集状態にあるが，pH 4 では log $W = 0.5$ 前後の緩速凝集状態にあることを示した．Figure 3.8 はゲータイトの pH 4 条件において，平衡リン酸濃度の増加がこの状態から安定度比を減少させ，粒子を急速凝集状態（log $W = 0$）にしたことを示している．このようにゲータイトでは pH によりリン酸の添加が分散凝集性に与える影響は異なった．同様の観察はゲータイトおよびヘマタイトに対してすでになされている（Xu *et al.*，2017）．

この結果を詳しくみるため，次にリン酸溶液内におけるカオリナイト・ゲータイトのゼータ電位の測定結果を示す．

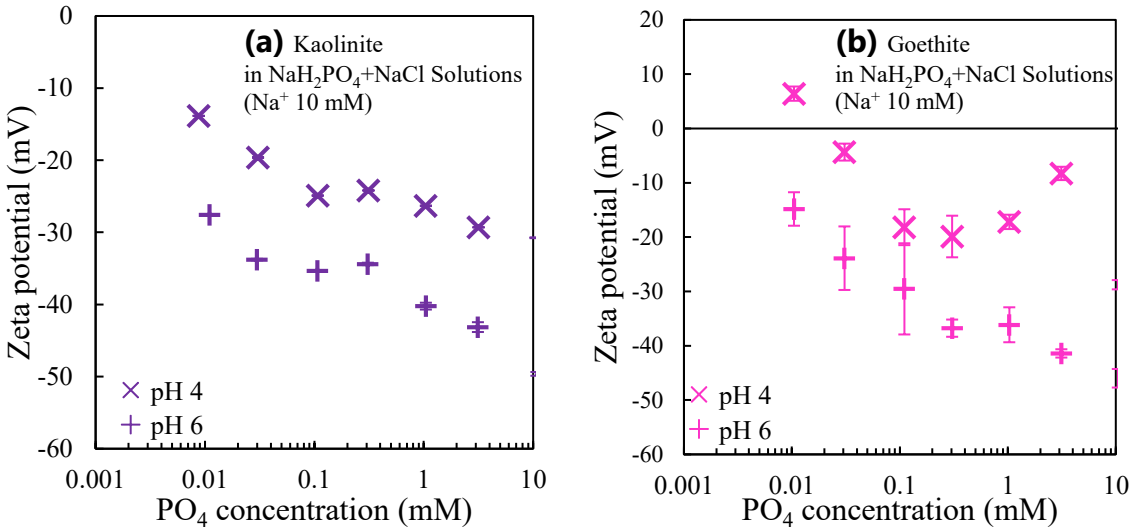


Figure 3.9 リン酸溶液におけるカオリナイト(a)およびゲータイト(b)のゼータ電位
（エラーバーは標準偏差）

カオリナイト・ゲータイト共に平衡リン酸濃度の増加に伴いゼータ電位が負に減少する傾向が見られた．これはリン酸の吸着により粒子表面の負荷電が高められたためと考えられる（Xu *et al.*, 2017）. カオリナイトでは pH 4, 6 条件共に平衡リン酸濃度の増加が負電位を増加させた．この負電位の増加が平衡リン酸濃度の増加に伴う安定度比の増加の原因であると考えられる．常に急速凝集に近い状態にあった pH 4 条件でも, 平衡リン酸濃度の増加に伴い負電位が増加する傾向が観察された．しかしながら，このとき負電位の大きさの絶対値は最大でも 28.2 mV であり，粒子の分散性を増加させるほどには至らなかったと考えられる．ゲータイトの pH 6 条件でも同様に分散性の増加の要因は負電位の増加であると考えられた．一方でゲータイトの pH 4 条件をみると，平衡リン酸濃度約 0.02 mM を境として，平衡リン酸濃度の増加によりゼータ電位の符号が正から負に反転する結果が観察された．Figure 3.4 は，NaCl 溶液中において，pH4, 支持電解質濃度 10 mM におけるゲータイトのゼータ電位が約 30 mV であったことを示している．リン酸の添加はこの正電位を打ち消すことで粒子を凝集させたと考えられる．ゲータイトの pH 4 条件において，平衡リン酸濃度が 0.3 mM 以上になるとゼータ電位の変化が減少から増加に転じる傾向が観察された．同様の結果は Xu *et al.*（2017）でも報告されている．このメカ

ニズムは詳しくは明らかではないが，粒子の表面における沈殿現象などの化学反応が影響した可能性が考えられる．

3.6 考察

3.6.1 DLVO 理論による分散凝集性評価：均一電位モデルの適用

NaCl 溶液中におけるカオリナイトおよびゲータイトの安定度比・ゼータ電位の測定結果を次の Figure 3.10 に整理した．Figure 3.10 には均一電位モデルに基づき計算した DLVO 理論による安定度比の予測曲線も示している．ただしここでモデル計算に用いる拡散層電位 ψ_d はゼータ電位に等しいとみなしている．

測定値をみると，カオリナイトの分散凝集性が変化するゼータ電位値は支持電解質濃度によって異なり，1 mM では−20 mV 前後，10 mM では−30 mV 前後となった．50 mM では，測定値のばらつきが大きいものの，おおよそ−30 mV 前後と見積もられた．一方ゲータイトでは支持電解質濃度 1 mM，10 mM ともに±20 mV 前後が分散凝集の境界となった（50 mM では粒子の分散は生じなかった）．安定度比はゼータ電位の絶対値がこの値の絶対値を上回ると徐々に増加していった．

次に均一電位モデルによる DLVO 理論の予測曲線をみる．DLVO 理論の予測曲線は測定値に比較して急激な傾きを有し，ある境界電位を境に急激に安定度比が増大するという，測定値とは大きく異なる挙動を示した．このような理論と実測値の不一致は均一電位モデルの問題点として広く知られている（Kihira *et al.*，1992b；Schudel *et al.*，1997；Kobayashi *et al.*，2016；Huang *et al.*，2018）．一方で分散凝集の境界となるゼータ電位値は，測定値のばらつきが大きいカオリナイトの 50 mM 条件を除き，測定値と予測曲線とで近い値をとった．このことは，カオリナイトの 50 mM 条件を除き，均一電位モデルに基づく DLVO 理論も，急速凝集条件となる電位

範囲の予測には十分な精度で適用できることを示している．

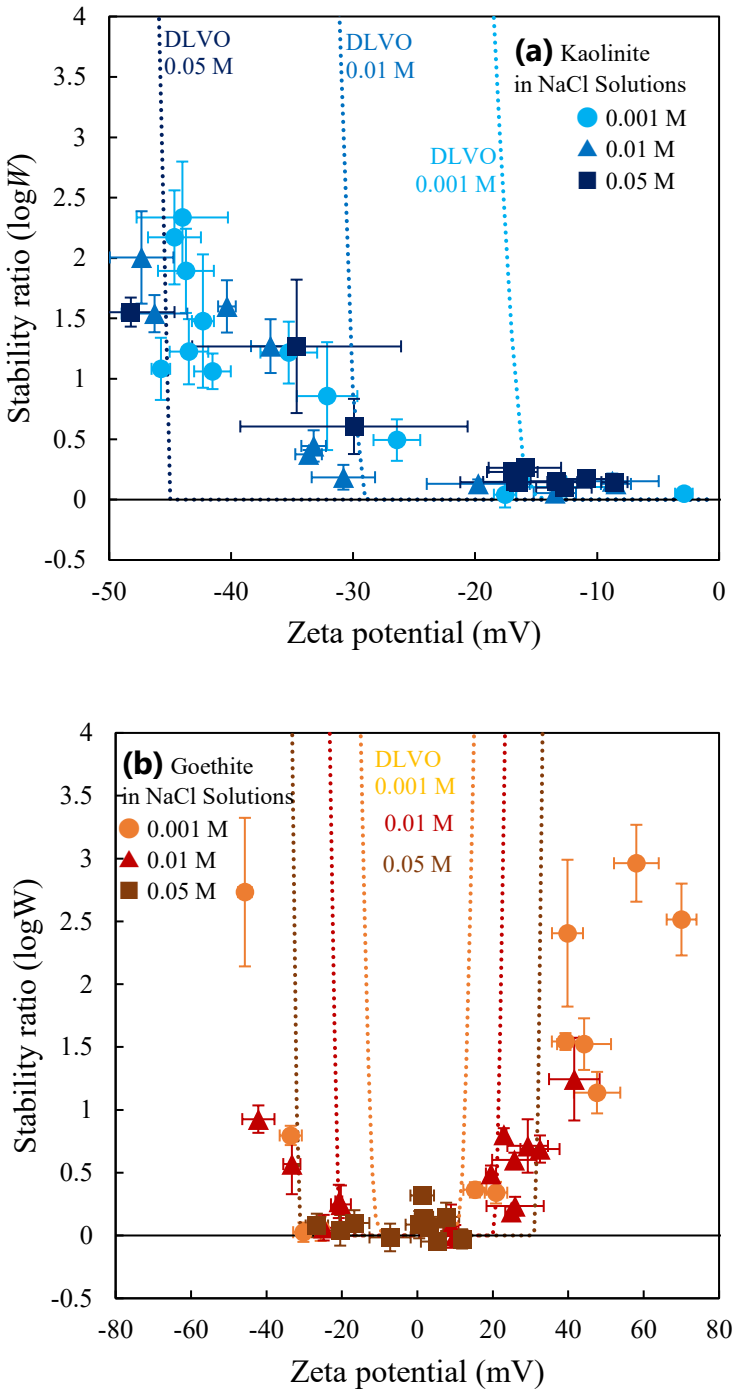


Figure 3.10 NaCl 溶液におけるカオリナイト(a)およびゲータイト(b)の安定度比・ゼータ電位：均一電位モデルの適用

（点線は均一電位モデル基づいた DLVO 理論による予測曲線．エラーバーは標準偏差）

今回モデル計算に適用したHamaker定数は先行研究の中で分散凝集実験結果に対するフィッティングにより得られた値を用い，カオリナイトでは 4.7×10^{-20} （J）（Berka & Rice，2004），ゲータイトでは 2.29×10^{-20}（J）（Xu *et al*. 2015）とした．上記のモデリング結果は，この値が本研究で用いたカオリナイト・ゲータイト試料にも適用できる普遍的な値であることを明らかとした．カオリナイトの 50 mM 条件では予測値と測定値の差が大きく表れた．Figure 3.3 で明らかなように，この条件下ではゼータ電位の pH に対する挙動もまた他の電解質濃度条件とは異なっていた．この原因は明らかではないが，支持電解質濃度が高まると拡散電気二重層が圧縮され，拡散電気二重層が粒子全体を覆えなくなることで，表面の荷電構造の複雑さが強調されることが知られている（Tombácz & Szekeres，2006）．このような効果が生み出した複雑性のために，50 mM 条件ではゼータ電位が分散凝集性に関わる表面電位を代表できなくなった可能性が考えられる．

次にリン酸溶液中における測定値を比較する．リン酸溶液中および支持電解質濃度を等しくする NaCl 溶液 10 mM 条件時の安定度比・ゼータ電位の測定値を次の Figure 3.11 に示す．

Figure 3.11 では特にリン酸溶液中の pH 6 条件における測定値に注目する．NaCl 溶液中の測定値と比較すると，緩速凝集領域について，ゼータ電位の絶対値が同じ場合，リン酸溶液中の測定値の方が安定度比が大きくなり，DLVO 理論による理論曲線に測定値が近づく傾向がみられた．特にゲータイトでこの傾向は顕著であった．このことは，リン酸には表面電位を変化させる以外に，付加的な分散促進効果があることを示している．リン酸による付加的な分散促進効果の理由として，リン酸の吸着が粒子の表面電位の不均一性を変化させた可能性が考えられる．Kobayashi *et al*.（2016）はヘマタイトの安定度比にアニオン性界面活性剤の吸着が与える影響を調べ，アニオン性界面活性剤の吸着量が多く粒子が負電位によって分散する場合に，吸着量が少なく粒子が正電位によって分散する場合に比べ，安定度比の測定値と理論値が近づく

ことを報告している．同様の効果がリン酸の吸着によっても生じた可能性が考えられる．

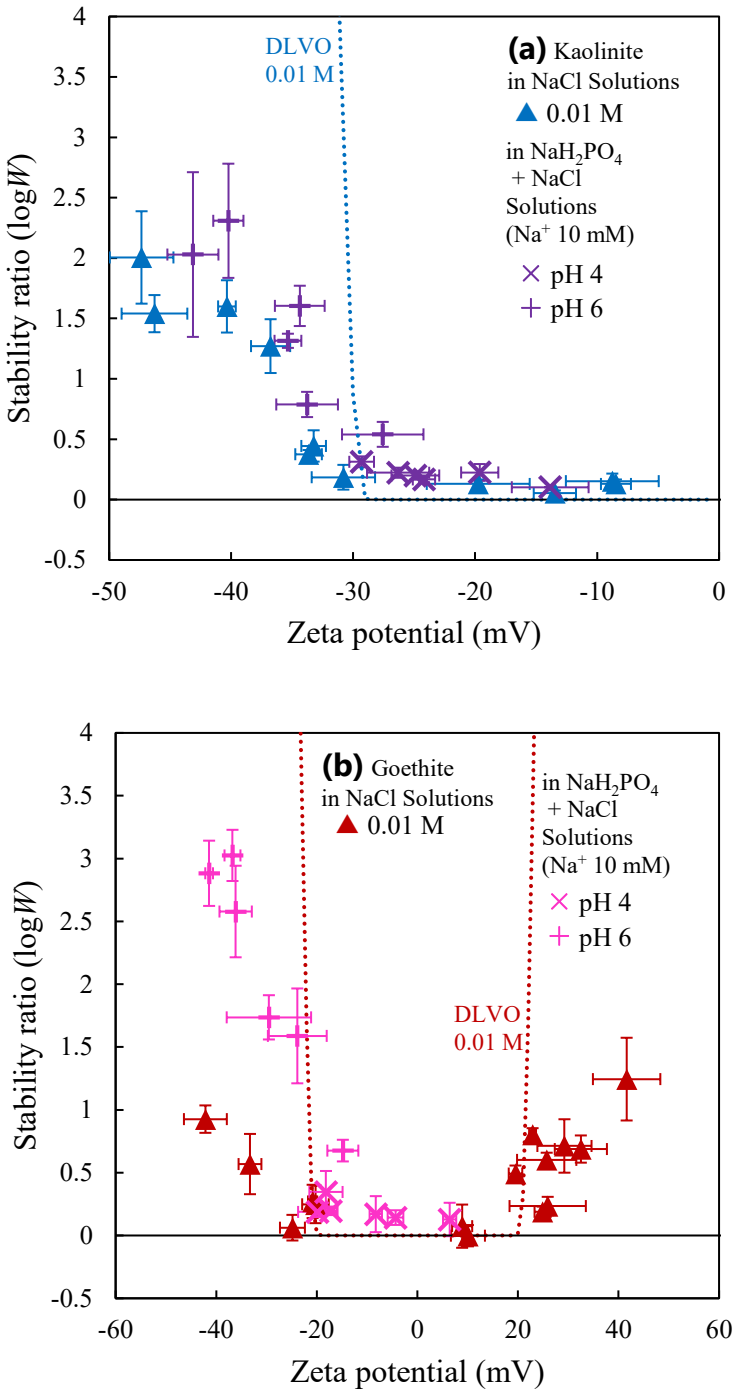


Figure 3.11　リン酸溶液および NaCl 溶液（10 mM）におけるカオリナイト(a)およびゲーサイト(b)の安定度比・ゼータ電位：均一電位モデルの適用
（点線は均質電位モデル基づいた DLVO 理論による予測曲線．エラーバーは標準偏差）

ゲータイトとカオリナイトではゲータイトの方が付加的な分散促進効果が顕著であった．上記の考察に基づくならば，この理由として，ゲータイトのほうが一般にカオリナイトに比べリン酸の吸着量が大きいこと，ゲータイトのリン酸吸着部位は鉱物の表面全体に分布するがカオリナイトは結晶端面に限られること，という 2 点が挙げられる．つまりゲータイトでは粒子全体に多量のリン酸が吸着することで，表面荷電の不均一性を和らげる効果がカオリナイトよりも強く働いた可能性が考えられる．

分散凝集の境界となるゼータ電位については，リン酸溶液中の測定値と NaCl 溶液中の測定値を比較して，両者にほとんど変化はなかった．このことは，リン酸の添加条件において，静電斥力以外の新たな斥力が生じているわけではないということを示しており，上記の考察を支持する結果となっている．

3.6.2 DLVO 理論による分散凝集性評価：不均一電位モデルの適用

以上の考察を深めるため，不均一電位モデルに基づく DLVO 理論を用いた予測を行った．次の Figure 3.12 に，粘土鉱物種，支持電解質濃度ごとの安定度比・ゼータ電位の測定値と，均一電位モデルおよび不均一電位モデルに基づく DLVO 理論による予測曲線を示す．Figure 内に示した数値（*CV* 値）は表面電位の変動係数であり，値が大きいほど表面電位のばらつき（標準偏差）が大きいことを示す．*CV* = 0 は均一電位モデルを意味する．予測曲線を比較すると，*CV* 値が大きいほど曲線の傾斜は増加した．

NaCl 溶液中で支持電解質濃度が 1 mM のとき，カオリナイト・ゲータイト共に測定値は均一電位モデル（*CV* = 0）の予測曲線を大きく離れ，*CV* = 0.3~0.4 の範囲内に収まった（Figure 3.12(a)(b)）．測定値は低電位では *CV* = 0.4 の予測曲線に近く，電位の絶対値が一定程度を上回ると *CV* = 0.3 の予測曲線に近づいた．このことは，支持電解質濃度 1 mM のとき，表面電位のばらつき（不均一性の程度）は電位の大きさにより変化することを示唆している．

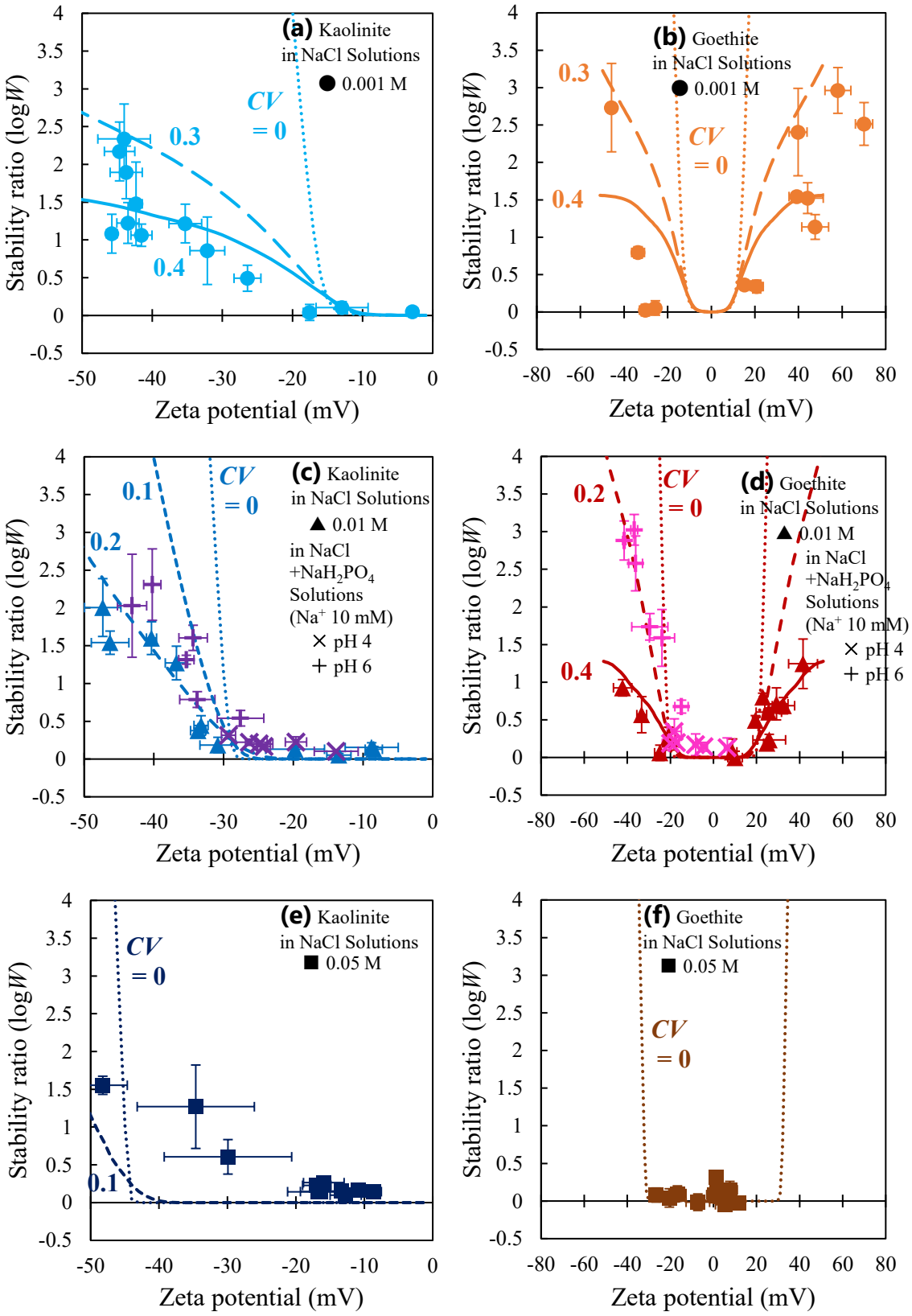


Figure 3.12 リン酸溶液および NaCl 溶液におけるカオリナイト(a,c,e)およびゲーサイト(b,d,f)の安定度比・ゼータ電位：不均一電位モデルの適用

（曲線は DLVO 理論による予測曲線．*CV*は変動係数．エラーバーは標準偏差）

一方，NaCl 溶液中で支持電解質濃度 10 mM のとき，カオリナイトの測定値はおおよそ CV = 0.2 の予測曲線上に乗った（Figure 3.12(c)）．対してゲータイトをみると，NaCl 溶液中で支持電解質濃度 10 mM のとき，測定値は CV = 0.4 の予測曲線上にあった（Figure 3.12(d)）．両者ともに測定範囲内で対応する CV 値に変化はなかった．カオリナイトで支持電解質濃度が 50 mM のときは，先述の理由によりゼータ電位は表面電位を代表できず，測定値は予測曲線とは定量的に大きく離れていたが，定性的には CV = 0.1 の予測曲線に近い傾きの変化を示した（Figure 3.12(e)）．ゲータイトで支持電解質濃度 50 mM の場合は粒子の分散は見られなかった（Figure 3.12(f)）．

以上の支持電解質濃度に関する結果をまとめる．カオリナイトでは NaCl 溶液中において，支持電解質濃度の増加により CV 値が減少し，表面電位の不均一性が減少する傾向が見られた．カルボキシルラテックス（半径 155 nm の球粒子）を用いて安定度比を測定した Behrens *et al.*（2000）では，支持電解質（KCl）濃度が 2 mM または 10 mM の場合には安定度比の測定値が均一電位モデルによる予測曲線と一致するのに対し，支持電解質濃度を 10 mM から 300 mM まで増加させてゆくと測定値が予測曲線から外れていく，という本研究とは逆の結果が報告されている．Behrens *et al.*（2000）はこの実験結果について，支持電解質濃度の増加に伴い電気二重層が圧縮されることで，粒子の表面の凹凸など構造的な不均一性が与える影響が強く現れるようになり，DLVO 理論が適用できなくなった，と考察している．また支持電解質濃度の増加に伴い不均一性が減少するという本研究の結果は，3.6.1 で Tombácz & Szekeres（2006）に基づき考察した，支持電解質濃度の増加による表面の荷電構造の複雑さの強調，という考察とも矛盾するように見受けられる．この結果は，カオリナイトの電位形成機構の複雑さおよびその分散凝集性への影響について，特に電位形成のメカニズムについてさらなる考察が必要であることを示している．一方でゲータイトについては支持電解質濃度の増加が表面電位の不均一性

に与える影響は少なかった．ゲータイトでは支持電解質濃度 1~10 mM の範囲において *CV* = 0.3~0.4 という高い不均一性が観察された．

次にリン酸溶液中における結果をみる．カオリナイトでは 3.6.1 で考察したようにリン酸が表面電位の不均一性に与える影響は大きくなく，pH 6 条件において *CV* 値は 0.2~0.1 の範囲内にあった（Figure 3.12(c)）．リン酸による付加的な分散促進効果はわずかに認められるにとどまった．一方ゲータイトをみると，リン酸溶液中における測定値は，特に pH 6 条件において，*CV* = 0.2 の予測曲線上に乗った（Figure 3.12(d)）．ゲータイトではリン酸溶液中において *CV* 値は NaCl 溶液中の 0.4 から 0.2 に減少した．この結果はリン酸吸着により表面電位の不均一性が大きく減少したことを示唆している．

3.6.3 DLVO 理論の適用性の検討

3.6.1 では，均一電位モデルに基づく DLVO 理論を用いることで，急速凝集となる表面電位範囲を予測できることを示した．特にゲータイトで予測は正確であり，カオリナイトでも支持電解質濃度 1 mM または 10 mM で予測可能であった．SCM 等の技術により表面電位の予測を正確に行うことができれば，均一電位モデルによる DLVO 理論と組み合わせることで，急速凝集となる溶液条件を予測することが可能となると考えられる．一方で 3.6.2 では，不均一電位モデルに基づく DLVO 理論を用いることで，緩速凝集領域も含め，安定度比を予測できる可能性があることを示した．特に支持電解質濃度 10 mM では，カオリナイト，ゲータイトともに単一の *CV* 値を用いて安定度比の予測が可能であった．このことは安定度比・凝集速度係数の予測に不均一電位モデルの適用が有効であることを示している．ただし不均一電位モデルに必要な *CV* 値は現状では測定値に対するフィッティングパラメータとしての扱いにとどまっている．特に支持電解質濃度 1 mM では電位の大きさに応じて *CV* 値を変更する必要がある．pH や支持電解質濃度，吸着物質の有無といった溶液条件が分散凝集性に及ぼす影響を正確に予測するモ

デルを確立するためには， SCM などを元に，変動係数 *CV* を推測するモデルを確立する必要がある．類似の研究は Hiemstra & Van Riemsdijk（1999a）などで取り組まれているが，研究の数はまだ十分ではなく，今後の課題といえる．

土壌粘土鉱物のような多分散性の大きい粒子では特に，不均一電位モデルの適用が効果を示すと考えられる．Behrens *et al.*（2000）は球形かつ均質のモデルコロイドであるカルボキシルラテックス（半径 52 nm または 152 nm）について，支持電解質（KCl）濃度 1~10mM の範囲内で，安定度比の測定値が均一電位モデルによる予測曲線と一致するという結果を報告した．一方で本研究で用いたカオリナイト・ゲータイトという土壌粘土鉱物では，支持電解質濃度 1 mM においても均一電位モデルの再現性は高くなく，不均一電位モデルによる予測曲線が測定値をよく再現した．形状・粒径が均質でない土壌粘土鉱物では，モデルコロイドとは理論的に異なる挙動が観察されることを，本研究は特にカオリナイトとゲータイトという 2 種類の粘土鉱物について明らかにした．

リン酸の吸着が分散凝集動態に与える影響については，これまで表面電位の変化の影響がよく議論されていた．本研究ではこれに加えて，表面電位の不均一性の減少の結果として説明できる付加的な分散促進効果がリン酸吸着にあることを明らかにした．しかしながらこの付加的な分散促進効果の実態は本研究の成果からはいまだ明らかではなく，今後追究するべき課題となっている．特に鉱物種の違いが及ぼす影響や，表面との反応の種類（内圏錯体形成反応か表面沈殿反応か）が与える影響を詳細に明らかにすることで，土壌粘土鉱物の分散凝集性の予測技術の向上に資すると共に，環境中におけるリン動態の解明に寄与することが期待される．

3.7 結論

本章では，土壌粘土鉱物のうち代表的な層状ケイ酸塩鉱物であるカオリナイト，および鉄水

酸化物鉱物であるゲータイトを対象に，リン酸の吸着が分散凝集特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし，吸光度法による安定度比の測定，および電気泳動法によるゼータ電位の測定を行った．また均一電位モデルおよび不均一電位モデルに基づく安定度比モデリングを行い，DLVO 理論の適用性を検証した．

カオリナイト，ゲータイトの安定度比はゼータ電位の増減に対応するようにして変化した．リン酸溶液中においては，カオリナイト，ゲータイトの双方について，平衡リン酸濃度の増加に伴いゼータ電位が負に減少する様子が観察された．リン酸の吸着がもともと存在した負電位をさらに減少させるとき（特にカオリナイト，ゲータイトの pH 6 条件），粒子の安定度比は増加した．一方でリン酸の吸着がもともと存在した正電位を打ち消すとき（ゲータイトの pH 4 条件），粒子の安定度比は減少した．このように，リン酸が土壌粘土鉱物の分散凝集性に与える影響は，粘土鉱物の種類，および pH によって異なった．

均一電位モデルに基づく DLVO 理論は，特にゲータイトについて，粒子の急速凝集が生じる表面電位範囲の十分な推測値を示した. このことは表面電位を正確に計算できる SCM と DLVO 理論を組み合わせることで，急速凝集となる溶液条件が予測可能になることを示している．一方で均一電位モデルには緩速凝集領域の安定度比を過剰に見積もるという問題がみられた．本研究ではこれを粒子の表面電位の不均一性の影響と考え，不均一電位モデルを用いてさらなる解析を行った．不均一電位モデルは緩速凝集領域における安定度比の予測に一部で有効であった．土壌粘土鉱物のような多分散性のある粒子には特に不均一電位モデルによるアプローチが有効であると考えられた．ただし，不均一電位モデルに必要な変動係数 CV は本研究ではフィッティングパラメータとして扱われており，不均一電位モデルを分散凝集性の予測に用いるには，この検証が今後の課題となっている．

リン酸溶液中と NaCl 溶液中とにおける安定度比の測定値を比較すると，特にゲータイトの

pH 6 条件において，リン酸が存在する場合に同じゼータ電位値であっても安定度比がより大きくなる傾向が観察された．この結果はリン酸の吸着に，表面電位の変化による分散凝集性の変化以外に，付加的な分散促進効果が存在することを示唆している．本研究では不均一電位モデルによる解析結果と比較し，リン酸吸着の持つこの付加的な分散促進効果を，表面電位の不均一性を減少させるためではないかと考察した．このメカニズムのさらなる検討は今後の課題となっている．

第4章 Extended triple layer model を用いたゲータイトのリン酸吸着量および表面電位のモデリング

4.1　背景

前章では土壌粘土鉱物の分散凝集動態と表面電位（ゼータ電位）の関係を議論した．鉱物粒子の表面電位の正確な値を得ることができれば，均一電位を仮定する古典的な DLVO 理論の適用により，粒子の急速凝集の有無が判定可能となることを示した．

土壌粘土鉱物の表面電位は pH や支持電解質濃度，吸着物質の有無といった溶液条件の影響を受け変化する．土壌粘土鉱物の表面電位に溶液条件が及ぼす影響のモデリングには，表面錯体モデル（surface complexation model: SCM）の適用が有効である．本章では前章で扱った粘土鉱物のうち，電位形成機構が比較的単純な鉱物であるゲータイトに注目し，特にリン酸吸着が表面電位に及ぼす影響について，SCM による表面電位モデリング方法を議論する．

ゲータイトはさまざまな土壌に広く分布する鉄水酸化物鉱物である（Liu *et al.*，2014）．熱力学的に安定な鉱物であり，風化が進んだ土壌によく含まれることが知られている．比表面積は 10～130 $m^2\ g^{-1}$ 程度と幅広い値をとり，土壌中では無機陰イオンや有機酸など多くの物質の吸着媒体として機能する．合成が容易なことから，吸着実験の試料としてもよく用いられる．

ゲータイトのリン酸吸着特性についてはこれまで非常に多くの研究がなされてきた．その中でも本研究では Extended Triple Layer Model（ETLM）を用いたモデリングに注目した（Sverjensky, 2005；Fukushi & Sverjensky，2007a；Kanematsu *et al.*，2010；Kanematsu *et al.*，2011）．ETLM はジョンズ・ホプキンス大学の Sverjensky らのグループにより開発された SCM のサブモデルで

ある．2p*K* 荷電モデルと独自の標準状態定義に基づいて各種パラメータが定義されており，モデルに高い統一性があるため，モデルパラメータの予測が可能であることに特徴がある．ゲータイト様物質に対するリン酸の吸着については ETLM の適用例があり, Kanematsu *et al.*（2010）および Kanematsu *et al.*（2011）では分光学的考察に基づき，二核二座配位（Protonated Binuclear Bidentate：PBB）型，脱プロトン二核二座配位（Deprotonated Binuclear Bidentate：DBB）型，脱プロトン一座配位（Deprotonated Monodentate Mononuclear：DMM）型の 3 種類の吸着反応を仮定して反応モデリングを行っている．リン酸と同様の吸着反応を示す物質にヒ酸がある．ゲータイトに対するヒ酸の吸着に対しても同様の方法で ETLM によるモデリングが試みられている（Fukushi & Sverjensky，2007a）．しかしながらここでは，鉱物の表面電位特性，特にヒ酸の吸着による鉱物の IEP 変化をモデルが再現できないという課題が明らかになっており，モデルの改良が必要となっている．

ゲータイトに対するリン酸吸着のモデリング方法のひとつに CD-MUSIC モデルを用いたモデリングがある．CD-MUSIC によって予測される拡散層電位 ψ_d は，リン酸のような特異吸着イオンがある場合であっても，ゼータ電位の実測値に対して近い値を示すことが報告されている（Hiemstra & Van Riemsdijk，1996；Antelo *et al.*，2005；Rahnemaie *et al.*，2007a；Rahnemaie *et al.*，2007b）．CD-MUSIC はパラメータの多さゆえに ETLM に比べてフィッティング性能が高い．しかしながら CD-MUSIC はそのフィッティング性能の強力さゆえに, かえってモデルの恣意性が強いという指摘もなされている（Kitadai *et al.*，2018）．実際，同じ鉱物・吸着物質に対して様々な報告で独自のパラメータが用いられており，その統一がなされていないという問題がある．

以上の背景から本研究では，ゲータイトのリン酸吸着動態に対する ETLM を用いたモデリング技術に注目し，そのモデルの改良を試みた．特にゲータイトの分散凝集性モデリングという目的から表面電位の再現性に重点をおき，CD-MUSIC モデルの電位再現性能を反映しつつ，

ETLM の特徴であるモデルの統一性を維持した 1p*K*-ETLM および 1p*K*-CD-ETLM の開発を行った．開発したモデルのリン酸吸着量および表面電位の再現能力について，様々な条件で吸着実験を行った文献報告値を用いて検討を行った．また開発されたモデルによるゲータイトの分散凝集動態の予測可能性について考察した．

4.2 方法

ETLM の基礎事項は本論文 2.1.3 にまとめている．以下には本章に適用した理論式を要約する．また文献報告値に対するモデリング方法を述べる．

4.2.1 ETLM（2p*K*-ETLM）によるリン酸吸着モデリング

ETLM では表面水酸基に 2p*K* モデルを仮定する（Sverjensky，2005；Fukushi & Sverjensky, 2007a）．以下ではこの 2p*K* モデルに基づくモデルを 2p*K*-ETLM と呼称する．このとき表面水酸基に対するプロトンの吸脱着反応は，

$$> \mathrm{SOH} + \mathrm{H^+} \leftrightarrow > \mathrm{SOH_2^+} \tag{4.1}$$

$$> \mathrm{SO^-} + \mathrm{H^+} \leftrightarrow > \mathrm{SOH} \tag{4.2}$$

と記述される．反応固有の吸着平衡定数 K^θ は，サイト占有度標準状態（site-occupancy standard state）および拡張 Debye-Hückel 式に基づく活動度 α を使用して，

$$K_1^\theta = \frac{a_{>\mathrm{SOH_2^+}}}{a_{>\mathrm{SOH}} a_{\mathrm{H^+}}} \exp\left(\frac{e\psi_0}{k_B T}\right) \tag{4.3}$$

$$K_2^\theta = \frac{a_{>\mathrm{SOH}}}{a_{>\mathrm{SO^-}} a_{\mathrm{H^+}}} \exp\left(\frac{e\psi_0}{k_B T}\right) \tag{4.4}$$

と定義される．$K_1{}^\theta$ および $K_2{}^\theta$ は次の式から計算することができる．

$$\log K_1^\theta = \mathrm{pH_{PZC}} - \frac{\Delta pK_n^\theta}{2} \tag{4.5}$$

$$\log K_2^\theta = \mathrm{pH_{PZC}} + \frac{\Delta pK_n^\theta}{2} \tag{4.6}$$

ここで $\mathrm{pH_{PZC}}$ は鉱物の PZC 値，$\Delta pK_n{}^\theta$ は鉱物に固有の定数である．Sverjensky（2005）はそれぞ

れについて鉱物ごとに理論値および実験値へのフィッティングにより得られた推定値を整理している．

鉱物表面に対するカチオン（M^+）およびアニオン（L^-）の吸着反応は，

$$> SO^- + M^+ \leftrightarrow > SO^-_M^+ \tag{4.7}$$

$$> SOH_2^+ + L^- \leftrightarrow > SOH_2^+_L^- \tag{4.8}$$

と記述される．ETLM ではそれぞれ吸着層の β 面に吸着し外圏錯体を形成すると想定する．反応固有の吸着平衡定数 K^θ は以下のように示される（Sverjensky，2005）．

$$K_{2M}^\theta = \frac{a_{>SO^-_M^+}}{a_{>SO^-} a_{M^+}} \exp\left(\frac{e\psi_\beta}{k_B T}\right) \tag{4.9}$$

$$K_{2L}^\theta = \frac{a_{>SOH_2^+_L^-}}{a_{>SOH_2^+} a_{L^-}} \exp\left(\frac{-e\psi_\beta}{k_B T}\right) \tag{4.10}$$

ここで K^θ に対する添え字 2 は 2pK モデルに基づくことを示す．Sverjensky（2005）は $K_{2M}{}^\theta$ および $K_{2L}{}^\theta$ それぞれについて鉱物種およびイオン種ごとに理論値の整理を行っている．

鉱物表面に対するリン酸の吸着形態には様々な形態を考えることができるが，Kanematsu *et al*.（2010）および Kanematsu *et al*.（2011）では，分光学的考察に基づき PBB 型，DBB 型，DMM 型の 3 種類の内圏錯体を仮定している．それぞれ，

$$2 > SOH_2^+ + PO_4^{3-} + H^+ \leftrightarrow (> SO)_2POOH + 2H_2O \tag{4.11}$$

$$2 > SOH_2^+ + PO_4^{3-} \leftrightarrow (> SO)_2PO_2^- + 2H_2O \tag{4.12}$$

$$> SOH_2^+ + PO_4^{3-} \leftrightarrow > SOPO_3^{2-} + H_2O \tag{4.13}$$

と記述される．反応固有の吸着平衡定数は，

$$K_{2PBB}^\theta = \frac{\alpha_{(>SO)_2POOH} a_{H_2O}{}^2}{a_{>SOH_2^+}{}^2 a_{H^+} \alpha_{PO_4^{3-}}} \exp\left(\frac{-2e\psi_0}{k_B T}\right) \tag{4.14}$$

$$K_{2DBB}^\theta = \frac{\alpha_{(>SO)_2PO_2^-} a_{H_2O}{}^2}{a_{>SOH_2^+}{}^2 \alpha_{PO_4^{3-}}} \exp\left(\frac{-2e\psi_0 - e\psi_\beta}{k_B T}\right) \tag{4.15}$$

$$K_{2DMM}^\theta = \frac{\alpha_{>SOPO_2^{2-}} a_{H_2O}}{a_{>SOH_2^+} \alpha_{PO_4^{3-}}} \exp\left(\frac{-e\psi_0 - 2e\psi_\beta}{k_B T}\right) \tag{4.16}$$

と表される．ここで ψ ファクターは Table 2.1 を元に計算している．

4.2.2 1p*K*-ETLM および 1p*K*-CD-ETLM への拡張

Hiemstra *et al.*（1989a）および Hiemstra *et al.*（1989b）では，Pauling 則に基づく MUSIC モデルを用いた考察により，ゲータイトの表面水酸基の 1 段階解離および 2 段階解離の p*K* 値は 14 近く離れており，現実の pH 範囲では 2 段階解離は生じないとしている．このため CD-MUSIC モデルは表面水酸基に対し 1p*K* モデルを適用する（Hiemstra & Van Riemsdijk, 1996）．ゲータイトの表面水酸基のうちリン酸の内圏錯体形成反応が生じる>FeOH では，$>FeOH^{0.5-}+H^+ \leftrightarrow >FeOH_2^{0.5+}$ という反応が生じるとされる．本研究ではこの 1p*K* モデルを ETLM に組み込む形で，新しく 1p*K*-ETLM の枠組みを開発し，そのフィッティング性能の評価を行った．

1p*K* モデルでは表面水酸基に対するプロトンの吸脱着反応は，

$$> \mathrm{SOH}^{0.5-} + \mathrm{H}^+ \leftrightarrow > \mathrm{SOH}_2^{0.5+} \tag{4.17}$$

と記述される．このとき反応固有の吸着平衡定数数 K_H^θ は，

$$K_H^\theta = \frac{a_{>\mathrm{SOH}_2^{0.5+}}}{a_{>\mathrm{SOH}^{0.5-}} a_{\mathrm{H}^+}} \exp\left(\frac{e\psi_0}{k_B T}\right) \tag{4.18}$$

となる．pH = PZC のとき $\psi_0 = 0$ であり，また PZC の定義から pH = PZC のとき $a_{>\mathrm{SOH}^{0.5-}} = a_{>\mathrm{SOH}_2^{0.5+}}$ が成り立つので，この式から次の関係式が導かれる．

$$\log K_H^\theta = -\log a_{\mathrm{H}^+} = \mathrm{pH}_{\mathrm{PZC}} \tag{4.19}$$

このため K_H^θ は鉱物の PZC 値から求めることができる．

1p*K* モデルを用いるときカチオン（M^+）およびアニオン（L^-）の吸着反応は，

$$> \mathrm{SOH}^{0.5-} + \mathrm{M}^+ \leftrightarrow > \mathrm{SOH}^{0.5-}_\mathrm{M}^+ \tag{4.20}$$

$$> \mathrm{SOH}_2^{0.5+} + \mathrm{L}^- \leftrightarrow > \mathrm{SOH}_2^{0.5+}_\mathrm{L}^- \tag{4.21}$$

と記述される．形成される外圏錯体は 2p*K*-ETLM では無荷電になるが，1p*K*-ETLM ではそれぞれ±0.5 の荷電を持つ．反応固有の吸着平衡定数 K^θ は以下のように示される．

$$K_{1M}^{\theta} = \frac{a_{>\mathrm{SOH}^{0.5-}_\mathrm{M}^{+}}}{a_{>\mathrm{SOH}^{0.5-}} a_{\mathrm{M}^{+}}} \exp\left(\frac{e\psi_{\beta}}{k_B T}\right) \tag{4.22}$$

$$K_{1\mathrm{L}}^{\theta} = \frac{a_{>\mathrm{SOH}_2^{0.5+}_\mathrm{L}^{-}}}{a_{>\mathrm{SOH}_2^{0.5+}} a_{\mathrm{L}^{-}}} \exp\left(\frac{-e\psi_{\beta}}{k_B T}\right) \tag{4.23}$$

ここで K^{θ} に対する添え字 1 は 1pK モデルに基づくことを示す.

同様にして，リン酸吸着反応式と，その平衡定数は以下の式で示される.

吸着反応式：

$$2 > \mathrm{SOH}_2^{0.5+} + \mathrm{PO}_4^{3-} + \mathrm{H}^{+} \leftrightarrow (> \mathrm{SO})_2\mathrm{POOH}^{-} + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{4.24}$$

$$2 > \mathrm{SOH}_2^{0.5+} + \mathrm{PO}_4^{3-} \leftrightarrow (> \mathrm{SO})_2\mathrm{PO}_2^{2-} + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{4.25}$$

$$> \mathrm{SOH}_2^{0.5+} + \mathrm{PO}_4^{3-} \leftrightarrow > \mathrm{SOPO}_3^{2.5-} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{4.26}$$

吸着平衡定数：

$$K_{1PBB}^{\theta} = \frac{\alpha_{(>\mathrm{SO})_2\mathrm{POOH}^{-}} a_{\mathrm{H}_2\mathrm{O}}{}^2}{a_{>\mathrm{SOH}_2^{0.5+}}{}^2 a_{\mathrm{H}^{+}} \alpha_{\mathrm{PO}_4^{3-}}} \exp\left(\frac{-2e\psi_0}{k_B T}\right) \tag{4.27}$$

$$K_{1DBB}^{\theta} = \frac{\alpha_{(>\mathrm{SO})_2\mathrm{PO}_2^{2-}} a_{\mathrm{H}_2\mathrm{O}}{}^2}{a_{>\mathrm{SOH}_2^{0.5+}}{}^2 \alpha_{\mathrm{PO}_4^{3-}}} \exp\left(\frac{-2e\psi_0 - e\psi_{\beta}}{k_B T}\right) \tag{4.28}$$

$$K_{1DMM}^{\theta} = \frac{\alpha_{>\mathrm{SOPO}_3^{2.5-}} a_{\mathrm{H}_2\mathrm{O}}}{a_{>\mathrm{SOH}_2^{0.5+}} \alpha_{\mathrm{PO}_4^{3-}}} \exp\left(\frac{-e\psi_0 - 2e\psi_{\beta}}{k_B T}\right) \tag{4.29}$$

このとき形成されるリン酸錯体の持つ荷電量は，カチオン・アニオンの外圏錯体形成反応の場合と同様に，2pK-ETLM とは異なる値となる.

本研究ではリン酸吸着反応式の ψ ファクターについて，そのフィッティング性能を比較・改善するため，CD-MUSIC と同じ CD アプローチに基づき計算したモデリングもまた試みた．以下ではこれを 1pK-CD-ETLM と呼称する．1pK-CD-ETLM においてリン酸吸着反応式以外の扱いは 1pK-ETLM と変わらない．リン酸吸着反応式については ψ ファクターの扱いのみが変化する．このとき吸着平衡式は以下の式で表される.

$$K_{1CD_PBB}^{\theta} = \frac{\alpha_{(>\mathrm{SO})_2\mathrm{POOH}^{-}} a_{\mathrm{H}_2\mathrm{O}}{}^2}{a_{>\mathrm{SOH}_2^{0.5+}}{}^2 a_{\mathrm{H}^{+}} \alpha_{\mathrm{PO}_4^{3-}}} \exp\left(\frac{-1.5e\psi_0 - 0.5e\psi_{\beta}}{k_B T}\right) \tag{4.30}$$

$$K^{\theta}_{1CD_DBB} = \frac{\alpha_{(>\mathrm{SO})_2\mathrm{PO}_2^{2-}} {a_{\mathrm{H_2O}}}^2}{a_{>\mathrm{SOH}_2^{0.5+}}{}^2 \alpha_{\mathrm{PO}_4^{3-}}} \exp\left(\frac{-1.5e\psi_0 - 1.5e\psi_\beta}{k_B T}\right) \quad (4.31)$$

$$K^{\theta}_{1CD_DMM} = \frac{\alpha_{>\mathrm{SOPO}_3^{2.5-}} a_{\mathrm{H_2O}}}{a_{>\mathrm{SOH}_2^{0.5+}} \alpha_{\mathrm{PO}_4^{3-}}} \exp\left(\frac{-0.75e\psi_0 - 2.25e\psi_\beta}{k_B T}\right) \quad (4.32)$$

ここで使用した ψ ファクター値は，DBB 型および DMM 型では，Table 2.2 と同様に f = 0.5 および 0.25 として計算したものを用いた（計算の詳細は 2.1.3.3　を参照）．PBB 型の ψ ファクター値については，Table 2.2 では f= 0.6 とされているが，ここでは PO_4^{-3} の f 値を 0.5 とした上で，プロトン化反応による H^+を β 面に吸着すると仮定して計算した．これは CD-MUSIC モデルにおける f 値の恣意性を取り除き，ETLM の枠組みに近づけるために行った処理である．

ETLM では CD アプローチの代わりに，内圏錯体形成時の水分子脱離による水双極子効果を考慮し，水分子 1 分子の脱離につき o 面では−1e，β 面では+1e の荷電変化が生じるとする（Sverjensky & Fukushi，2006b）．このとき Sverjensky & Fukushi（2006b）では水双極子効果の推定のため Stern 層の内層キャパシタンス C_1 について 1.0(F m^{-2})の定数を仮定している(2.1.3.2 を参照)．しかしながら，C_1 値は実際には 0.4~1.6 程度の幅広い値をとる（Sverjensky，2001；Sverjensky，2005）．これを反映すると，水双極子効果は Sverjensky & Fukushi（2006b）の推定から－40%～+60%の範囲で変化することになる．このように ETLM における水双極子効果の扱いには不十分な仮定が含まれている．また Hiemstra & Van Riemsdijk（2006）は CD-MUSIC の立場から水双極子効果は限定的であると考察している．Sverjensky & Fukushi（2006b）は表面水の脱離に際して Stern 層の内層の電位勾配が影響を与えるとしているが, Hiemstra & Van Riemsdijk（2006）は，表面水は金属原子の持つ電場により化学的に強く結合しており，その影響は Stern 層の内層の電位勾配よりもはるかに強いとしている．このとき表面水の脱離における水双極子効果は，反応固有の吸着平衡定数 K_{int} に含まれていると解釈される．Hiemstra & Van Riemsdijk（2006）は表面水ではなく Stern 層内層に存在する水分子の双極子効果の推定も行っており，

その大きさは最大でも ETLM の仮定の 17%程度に限定されるとしている．CD-MUSIC には CD ファクターfの恣意性の問題があるものの，以上の考察から，CD アプローチの方が物理的な実態を反映したモデルであると考えられる．

1pK-CD-ETLM と CD-MUSIC 相違点は表面水酸基の表現方法に絞られる．CD-MUSIC では表面水酸基の多様性をモデル内に組み込み複数の吸着サイトの存在を仮定する（MUSIC モデル）．一方で 1pK-CD-ETLM は，表面水酸基を平均化し，>SOH の 1 種類のみと仮定する．これにより 1pK-CD-ETLM は，MUSIC モデルにおけるモデルの複雑さを回避し，ETLM の特徴である高い統一性を保つモデルとなっている．

4.2.3　モデルの適用方法

SCM に必要な数値計算にはフリーソフトウェアである Visual MINTEQ（ver.3.1, by Gustafsson, J.P.，https://vminteq.lwr.kth.se/）を用いた．Visual MINTEQ では内部の吸着平衡計算にサイト占有度標準状態に基づく活動度 α ではなく吸着分率 θ を適用する．このため Visual MINTEQ 内部の吸着平衡定数 K^{VM} は ETLM における吸着平衡定数 K^{θ} とは異なる値となり，変換が必要となる．本研究ではこの変換をフリーのエクセルソフトウェアである ETL(MIN)$_2$（ver.Beta-1.0.0, by Kosugi, S. & Fukushi, K.，http://earth.s.kanazawa-u.ac.jp/fukushi/ ETLMIN2.html）を用いて行った．平衡定数の変換公式は以下の手順により求められる．サイト占有度標準状態における活動度の定義に基づくと，2pK-ETLM では>SOH およびその他の吸着サイト>SO–X について，

$$\alpha_{>\mathrm{SOH}} = \theta_{>\mathrm{SOH}} \tag{4.33}$$

$$\alpha_{>\mathrm{SO-X}} = \theta_{>\mathrm{SO-X}}\left(\frac{N_S A_S}{N^{\ddagger} A^{\ddagger}}\right) \tag{4.34}$$

の関係が成立する（2.1.3.2　を参照）．この式を用いることで吸着平衡定数 K^{θ} を K^{VM} に変換することができる．一方 1pK-ETLM および 1pK-CD-ETLM では，表面水酸基>SOH$^{0.5-}$も>SOH$_2^{0.5+}$も共に荷電を持つため，両者ともに式(4.34)を適用する．このため 1pK-ETLM および 1pK-CD-ETLM

では 2p*K*-ETLM と平衡定数の変換方法が異なる．

SCM の平衡計算に必要な熱力学データベースには Visual MINTEQ デフォルトのデータベースを使用した．溶質の活動度計算に用いる拡張 Debye-Hückel 式（式(2.34)）に必要なパラメータは以下の方法で決定した．温度依存パラメータ A_γ，B_γ は Visual MINTEQ に搭載のデフォルト値（25℃でそれぞれ A_γ=0.5108 および B_γ=0.3286）を用いた．支持電解質種依存パラメータ a，b は ETL(MIN)$_2$ にまとめられている文献値（Helgeson *et al.*，1981；Criscenti & Sverjensky，1999）を用いた．拡散層電位 ψ_d と拡散層電荷密度 σ_d の計算では Graham 式に基づく非対称電解質を仮定した式を利用した（式(2.17)）．

モデリングに必要なパラメータのうち反応固有の吸着平衡定数 K^θ は以下の方法で決定した．まず K_1^θ および K_2^θ は式(4.5)および式(4.6)から計算した．その際 pH_{PZC} には解析に使用した文献ごとの実験値を用いた．値には主として酸塩基滴定実験の共通交差点（CIP）を用いた．ΔK_n^θ にはゲータイトの理論値である 5.6 を用いた．支持電解質イオンの吸着平衡定数（K_{2M}^θ，K_{2L}^θ，K_{1M}^θ，K_{1L}^θ）は酸塩基滴定実験の測定値に対するフィッティングにより求めた．リン酸イオンの吸着平衡定数はリン酸吸着実験値に対するフィッティングにより求めた．

その他のパラメータのうち，比表面積 A_S（$m^2\ g^{-1}$）は文献で報告されている比表面積を用いた．サイト密度 N_S（nm^{-2}）は 2p*K*-ETLM では Fukushi & Sverjensky（2007a）で報告されているゲータイトに関する次の経験式を基準に決定した．

$$N_S = -0.0321A_S + 5.38 \tag{4.35}$$

ゲータイトはその産出条件により多様な比表面積をとることが知られている．特に Atkinson *et al.*（1967）の合成方法に基づく場合，硝酸鉄溶液に対するアルカリ溶液の混合速度が比表面積に強く影響を与えることが知られており，Boily *et al.*（2001）ではアルカリ溶液を急速混合する場合には比較的小さな比表面積（23 $m^2\ g^{-1}$ または 37 $m^2\ g^{-1}$），アルカリ溶液を 10 mL

min^{-1} の速さで徐々に滴下する場合には比較的大きな比表面積（85 m^2 g^{-1}）のゲータイトが合成されることが報告されている. 2p*K*-ETLM ではこのようにして生じる比表面積の違いを上式によりサイト密度の違いにも反映させる必要がある．一方 1p*K*-ETLM および 1p*K*-CD-ETLM ではこのような補正を行うことなくモデリングを行うことが可能であった. 1p*K*-ETLM および 1p*K*-CD-ETLM のサイト密度は，表面水酸基が持つことのできる荷電量が 1p*K* モデルでは 2p*K* モデルの 1/2 になることから, 鉱物の最大荷電密度が等しくなるように 2p*K*-ETLM の 2 倍を目安とし，N_S = 7 に設定した．これは CD-MUSIC モデルで用いられる 2 種類のサイトのサイト密度合計値（3.45+2.7=6.15）にほぼ対応する値となっている（Hiemstra *et al.*, 1996）. 2p*K*-ETLM では最大リン酸吸着量に対しサイト密度が小さく，吸着量が飽和状態に近くなるため上記の補正が必要になるが, 1p*K*-ETLM および 1p*K*-CD-ETLM ではサイト密度に余裕があるため補正を必要としなかったと考えられる（詳しくは 4.3.2　で述べる）.

吸着層のキャパシタンスのうち内層キャパシタンス C_1 は酸塩基滴定実験値に対するフィッティングパラメータとして求めた．Sverjensky（2005）ではサイト密度同様に C_1 もまた比表面積に依存して変化することが報告されている．Sverjensky（2005）はゲータイトの比表面積から内層キャパシタンス C_1 を求める経験式（$C_1 = -0.0163A_S+2.09$）を提唱している．本研究ではこの経験式の再検証を行った．外層キャパシタンス C_2 は Kitadai *et al.*（2018）と同じく $C_2 = C_1$ として求めた.

4.3　結果と考察

4.3.1　酸塩基滴定結果の再解釈

リン酸吸着モデリングを試みる前に，モデリングに必要なパラメータの推定を行った．具体的には文献で報告されている酸塩基滴定曲線の実験値に，モデルから得られる表面電荷密度 σ_0

（C m^{-2}）をフィッティングし，支持電解質（カチオン・アニオン）の吸着平衡定数と吸着層キャパシタンスを推定した．使用する文献にはモデリングを前提として炭酸ガスの影響を十分除去して滴定が行われている文献を選定した．また，ゲータイトの比表面積が他の文献と異なる（Boily *et al*.，2001；Gao & Mucci，2001；Antelo *et al*，2005；Kanematsu *et al*.，2010），支持電解質種の比較が行われている（Rietra *et al*.，2000；Rahnemaie *et al*.，2006），のどちらかの条件を満たす文献を優先的に採用した．なお，取り上げた文献のうち Kanematsu *et al*.（2010）はゲータイトではなく多孔質吸着材 Bayoxide E33 を試料として用いている．Bayoxide E33 はその成分にゲータイトが 90%以上含まれるため，Kanematsu *et al*.（2010）ではゲータイトとみなして解析がなされている．

次の Table 4.1 に，使用した文献と，文献で報告されているゲータイトの特性値，およびフィッティングから得られた各種パラメータを示した．モデルに使用したゲータイトの pH_{PZC} は 8.5~9.4 の範囲内にある．ゲータイトの比表面積は合成方法の違いにより 27.7~98.6（$m^2\ g^{-1}$）という幅広い値をとっている．Kanematsu *et al*.（2010）の Bayoxide E33 の比表面積は 158.1（$m^2\ g^{-1}$）であり，合成ゲータイトに比して高い値をとっている．Table 4.1 には酸塩基滴定実験を行っていない Tejedor-Tejedor & Anderson（1990）および本研究について，後のモデリングに使用した推定パラメータも示した．

フィッティングによって得られた吸着層キャパシタンス C_1=C_2 は，2pK モデル，1pK モデルによらず共通の値となった．比表面積 A_S と吸着層キャパシタンス C_1=C_2 には，Sverjensky（2005）の報告と同様に，比例関係が見られた（次の Figure 4.1 を参照）．ただし Kanematsu *et al*.（2010）の Bayoxide E33 のみ異なる傾向が観察された．Kanematsu *et al*.（2010）を除いた他のフィッティング結果について，比表面積と吸着層キャパシタンスに対して線形回帰を行い，得られた回帰式を元に比表面積から Tejedor-Tejedor & Anderson（1990）および本研究における吸着層キャ

パシタンス値を決定した（回帰式は Figure 4.1 内に示している）．

フィッティングによって得られた吸着平衡定数 K^{θ} は，2pK モデルと 1pK モデルを比較して，平衡定数の定義が異なるため相互に異なる値となった（Table 4.1 参照）．同一モデル内で同一イオン種に対する吸着平衡定数 K_M^{θ} および K_L^{θ} を比較すると，値は文献によらず相互に近しい値をとった（Bayoxide E33 を用いた Kanematsu *et al.*（2010）はわずかに高い値を示した）．Kanematsu *et al.*（2010）を除いてカチオン種の log K^{θ} 値を比較すると，2pK-ETLM では Na^+で 2.7~3.1，K^+では 2.2~2.4 であり，Na^+>K^+という傾向がみられた．一方アニオン種では，Cl^-で 2.7~3.1，NO_3^-で 2.5~2.8，ClO_4^-で 2.2 であり，Cl^->NO_3^->ClO_4^-という傾向が見られた．1pK-ETLM でも同様の傾向がみられ，log K^{θ} 値の範囲は，Na^+で−0.4~0.0，K^+で−1.4~−1.0，Cl^-で−0.4~0.0，NO_3^-で−0.8~−0.4，ClO_4^-で−1.3 であった．

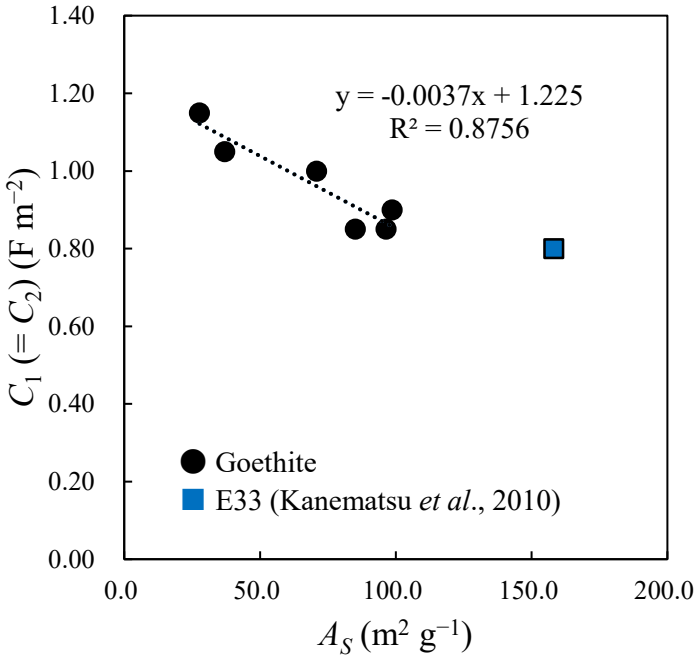


Figure 4.1 ゲータイトの吸着層キャパシタンスと比表面積の関係
解析データ：Rietra *et al.*（2000），Rahnemaie *et al.*（2006），Boily *et al.*（2001），Antelo *et al.*（2005），Gao & Mucci（2001），Kanematsu *et al.*（2010）

Table 4.1. 解析に使用したゲータイトの特性値およびプロトン・支持電解質イオンの吸着平衡定数

	General Property					2p*K* -ETLM						1p*K* -ETLM			Note
Data Source	Salt (ML)	A_S ($m^2\ g^{-1}$)	pH_{ZPC}	Cs ($g\ L^{-1}$)	C_1=C_2 ($F\ m^{-2}$)	N_S (nm^{-2})	$\Delta\ pK_n^{\theta}$	$logK_1^{\theta}$	$logK_2^{\theta}$	$logK_{2M}^{\theta}$	$logK_{2L}^{\theta}$	N_S (nm^{-2})	$logK_{1M}^{\theta}$	$logK_{1L}^{\theta}$	
Rietra et al. (2000; 2001)	NaCl	96.4	9.4	13.0	0.85	2.3	5.6	6.6	12.2	3.1	3.1	7.0	-0.4	-0.4	(a)
Rietra et al. (2000; 2001)	$NaNO_3$	96.4	9.4	13.0	0.85	2.3	5.6	6.6	12.2	3.1	2.7	7.0	-0.4	-0.8	(a)
Rietra et al. (2000; 2001)	$NaClO_4$	96.4	9.4	13.0	0.85	2.3	5.6	6.6	12.2	3.1	2.2	7.0	-0.4	-1.3	(a)
Rahnemaie et al. (2006; 2007a)	NaCl	98.6	9.0	16.5	0.90	2.5	5.6	6.2	11.8	3.1	3.1	7.0	-0.4	-0.4	(a)
Rahnemaie et al. (2006; 2007a)	$NaNO_3$	98.6	9.0	16.5	0.90	2.5	5.6	6.2	11.8	3.1	2.8	7.0	-0.4	-0.7	(a)
Rahnemaie et al. (2006; 2007a)	KNO_3	98.6	9.0	16.5	0.90	2.5	5.6	6.2	11.8	2.2	2.8	7.0	-1.4	-0.7	(a)
Boily et al. (2001)	$NaNO_3$	85.0	9.4	15.0	0.85	2.7	5.6	6.6	12.2	3.2	2.8	7.0	-0.4	-0.7	(a)
Boily et al. (2001)	$NaNO_3$	37.0	9.4	10.0	1.05	4.2	5.6	6.6	12.2	3.0	2.5	7.0	0.0	-0.4	(a)
Antelo et al.(2005)	KNO_3	70.8	9.3	14.0	1.00	3.5	5.6	6.5	12.1	2.4	2.6	7.0	-1.0	-0.7	(a)
Gao & Mucci (2001)	NaCl	27.7	8.5	7.9	1.15	4.5	5.6	5.7	11.3	2.7	2.7	7.0	-0.1	0.0	(a)
Kanematsu et al. (2010)	$NaNO_3$	158.1	8.5	10.0	0.80	4.0	5.6	5.7	11.3	3.4	3.1	7.0	0.2	-0.3	(a)(b)
Tejedor-Tejedor & Anderson (1990)	NaCl	81.0	9.0	—	0.90	3.0	5.6	6.2	11.8	3.1	3.1	7.0	-0.4	-0.4	(c)
Kosugi (This Study)	NaCl	48.6	8.0	—	1.10	—	—	—	—	—	—	7.0	-0.1	-0.1	(c)

Note

(a): 支持電解質イオンの吸着平衡定数（$K_{M,L}^{\theta}$）および吸着層キャパシタンス（C_1=C_2）を酸塩基滴定曲線へのフィッティングにより決定した.

(b): 実験試料は多孔質吸着材 Bayoxide E33（成分にゲータイトを 90%以上含む）である.

(c): 支持電解質イオンの吸着平衡定数および吸着層キャパシタンスを類似条件のモデリング結果から推定した.

Figure 4.2 にフィッティングに使用した酸塩基滴定曲線の測定値および ETLM によるモデル曲線を示した．酸塩基滴定曲線の交差点（共通交差点：CIP）は PZC を示す．表面電荷密度の絶対値は同じ pH 値において支持電解質濃度の増加に伴い増加する．モデル曲線は支持電解質濃度 2.0 M から 0.003 M まで支持電解質濃度に関わらず高い再現性を示した．測定値の再現性には 1p*K*-ETLM と 2p*K*-ETLM でほとんど違いはなく，共に高い再現性を示した（Figure 4.2(k)の Kanematsu *et al*.（2010）のみわずかに両モデルに違いがみられた）． Figure 4.2(g)(h)の Boily *et al*.（2001）の結果にみられるように，比表面積が小さいほど表面電荷密度は高くなる傾向がみられた．モデルではこの差を内層キャパシタンス C_1 の値により評価しており，比表面積が小さいほど内層キャパシタンス C_1 の値が高くなる傾向はここから生じているものと推察された．

4.3.2 リン酸吸着モデリング

Table 4.1 に整理したパラメータを元にリン酸吸着モデリングを行った．具体的には文献で報告されているリン酸吸着実験値に，モデルから得られるリン酸吸着量をフィッティングし，リン酸吸着反応の吸着平衡定数 K^{θ} を推定した. 使用する文献には酸塩基滴定曲線のモデリングに用いた文献に加え，Tejedor-Tejedor & Anderson（1990）を追加した．文献で報告されているリン酸吸着実験値には，横軸を pH，縦軸をリン酸の吸着％（鉱物に吸着されたリン酸量／系へのリン酸投入量×100）として整理した吸着エッジ（adsorption edge），および横軸を平衡リン酸濃度，縦軸を鉱物へのリン酸吸着量として整理した吸着等温線（adsorption isotherm）の 2 種類がある．本研究ではこの両者それぞれへのフィッティングを行った．

フィッティングにより得られたリン酸吸着反応の吸着平衡定数 K^{θ} を次の Table 4.2 に示す．吸着平衡定数 K^{θ} はモデルにより異なる値をとった. 同一モデル内について同じ反応の吸着平衡定数 K^{θ} を比較すると，支持電解質イオンの場合と同様に，値は文献によらず相互に近しい値をとった（Gao & Mucci（2001）の PBB 型反応の吸着平衡定数は後述の理由により他の文献とは

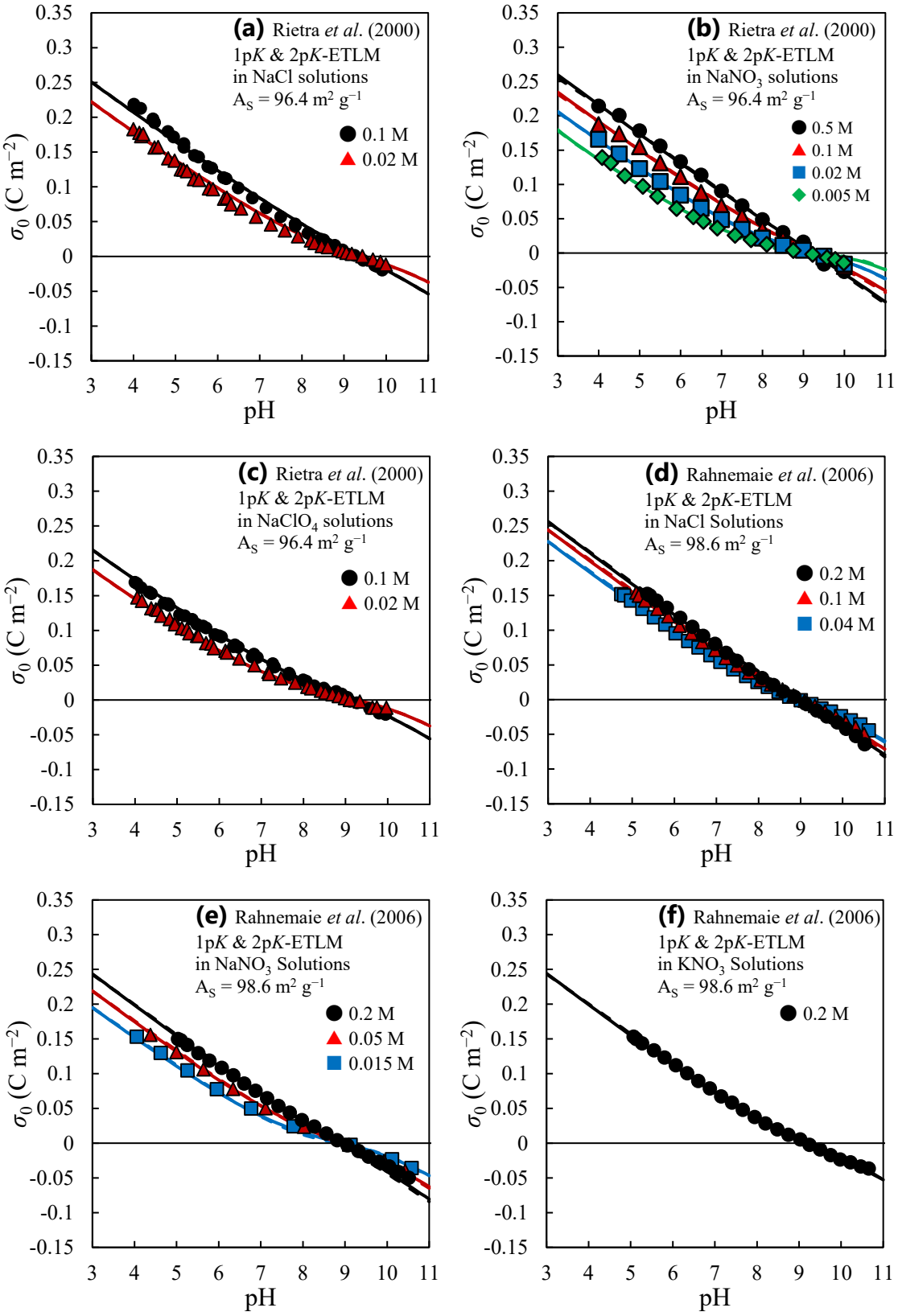


Figure 4.2 ETLM によるゲータイトの酸塩基滴定曲線(a)~(k)

実線は 1p*K*-ETLM，破線は 2p*K*-ETLM によるモデル曲線．マーカーは文献値．

（次ページに続く）

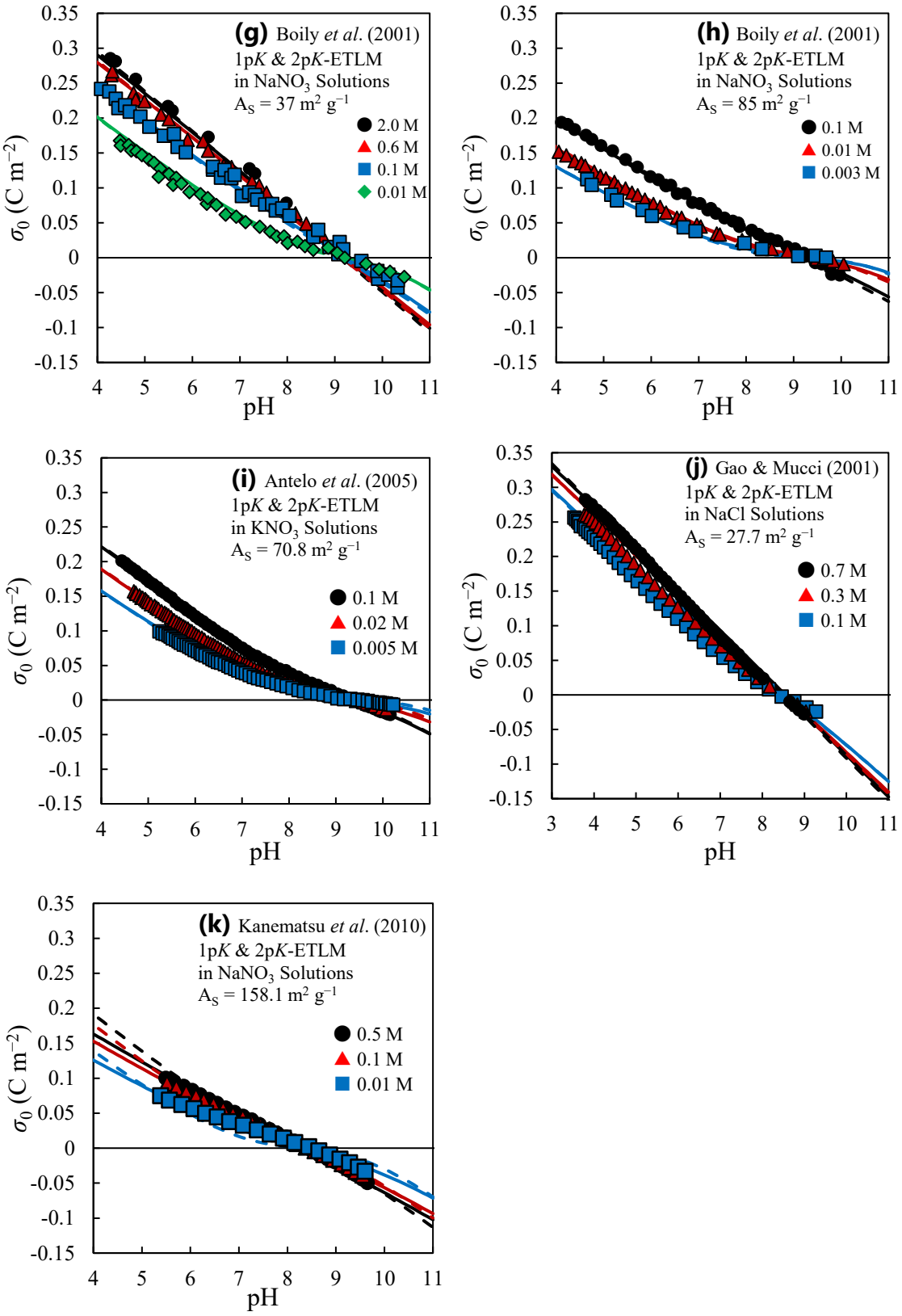


Figure 4.2　（続き）

実線は 1p*K*-ETLM，破線は 2p*K*-ETLM によるモデル曲線．マーカーは文献値．

異なる値を示す傾向が見られた）．本研究で仮定した 3 種類のリン酸吸着反応は pH の影響を強く受け，低 pH 条件では PBB 型が，pH が上昇するに従い DBB 型，DMM 型がそれぞれ優勢の反応となった．同様の結果はヒ酸に対する ETLM のモデリング（Fukushi & Sverjensky，2007a）およびリン酸に対する分光学的研究（Tejedor-Tejedor & Anderson，1990）でも報告されている．ただし本研究で 1p*K*-CD-ETLM では DMM 型の吸着反応の有無はモデリング結果にほとんど影響を与えなかった．このため 1p*K*-CD-ETLM では PBB 型および DBB 型の 2 種類の反応のみを仮定した．

次の Figure 4.3 に文献で報告されている吸着エッジと本研究でのモデル計算結果を示した．ゲータイトに対するリン酸吸着量は pH の影響を受け，pH の減少に伴い増加する傾向がある．また支持電解質濃度や，初期リン酸濃度と初期粒子濃度の比といった測定条件もリン酸吸着量に影響を与える．Figure 4.3(a)~(b)に示した Rahnemaie *et al.*（2007a）はこれらの条件について網羅的に測定を行っている．用いるモデルにより測定値の再現性は異なった．粒子濃度および初期リン酸濃度を変数とした Figure 4.3(a)では，2p*K*-ETLM において，pH 5 以下でモデル計算値が吸着量を過小評価する傾向がみられたが，1p*K*-ETLM および 1p*K*-CD-ETLM では測定値とモデル計算値がよく一致した．支持電解質（$NaNO_3$）濃度を変数とした Figure 4.3(b)では，2p*K*-ETLM および 1p*K*-ETLM において，支持電解質濃度 0.001 M の pH 7 以下でモデル計算値が吸着量を過大評価する傾向がみられた．一方で 1p*K*-CD-ETLM では測定値とモデル計算値がよく一致した．

以上のように，Rahnemaie *et al.*（2007a）の測定条件に対しては，1p*K*-CD-ETLM がもっともよく測定値を再現した. 条件のことなる他の文献に対しても総じて 1p*K*-CD-ETLM がもっともよく吸着エッジを再現する傾向がみられた．Figure 4.3(c)に Rietra *et al.*（2001），(d)に Gao & Mucci（2001），(e)(f)に Kanematsu *et al.*（2010）に対するモデル計算結果を示す．Rietra *et al.*

（2001）に対するモデリング結果は Rahnemaie *et al.*（2007a）に対する Figure 4.3(a)の結果と同様の傾向を示した．Gao & Mucci（2001）ではモデル間に差はほとんど表れなかった．Gao & Mucci（2001）では 1p*K*-ETLM および 1p*K*-CD-ETLM について PBB 型反応の吸着平衡定数が他の文献の推定値より大きい値を示した（Table 4.2 参照）が，これは文献報告の吸着量測定値（特に pH 4.5 以下）に表面沈殿反応による吸着量も含まれているためではないかと推察される．モデルに仮定されていない表面沈殿反応による吸着量もモデルの評価に含まれたため，吸着平衡定数が過大に評価されたのではないかと推察される．Kanematsu *et al.*（2010）に対しては，特に支持電解質濃度 0.001 M または 0.1 M の条件について，2p*K*-ETLM は酸性域で，1p*K*-ETLM はアルカリ性域で，測定値と計算値の差が開く傾向がみられた．

Rahnemaie *et al.*（2007a）に対する Figure 4.3(a)と Rietra *et al.*（2001）に対する Figure 4.3(c)のモデリング結果をみると，2p*K*-ETLM では pH-5~6 前後を境に pH の減少に伴いリン酸吸着量が減少してゆくが，1p*K*-ETLM および 1p*K*-CD-ETLM ではこのような減少が生じず，モデル曲線はリン酸吸着量の測定値を正確に再現した．ここに 1p*K*-ETLM および 1p*K*-CD-ETLM の優位性が確認できる．この再現性には 4.2.3 で述べたサイト密度の扱い方の違いが影響を与えていると考えられる．2p*K*-ETLM を用いた Fukushi & Sverjensky（2007a）では，ヒ酸の吸着について，表面被覆率が 2.5 μmol m^{-2}（≃1.51 nm^{-2}）を超えると内圏錯体形成反応以外の表面沈殿等の影響が顕著になるとしている．これは 2p*K*-ETLM で想定されているゲータイトの表面水酸基の半数相当を占める表面被覆率である．Rahnemaie *et al.*（2007a）および Rietra *et al.*（2001）の文献値をみると，それぞれ最大の表面被覆率は 2.2 および 2.1 μmol m^{-2} であり，上記の報告に相当する値となっている．このとき 2p*K*-ETLM では，表面水酸基の半数相当がリン酸によって被覆されているため，リン酸による表面負荷電密度および表面負電位が高くなっており，溶液中のリン酸イオンに対する表面との強い反発力が生じる．このため 2p*K*-

Table 4.2. 解析に使用したゲータイトのリン酸吸着反応の吸着平衡定数およびリン酸吸着実験条件

Data Source	Data type	Salt (ML)	Cs ($g\ L^{-1}$)	2p*K* -ETLM			1p*K* -ETLM			1p*K* -CD-ETLM			Note
				$logK^{\theta}$ (PBB)	$logK^{\theta}$ (DBB)	$logK^{\theta}$ (DMM)	$logK^{\theta}$ (PBB)	$logK^{\theta}$ (DBB)	$logK^{\theta}$ (DMM)	$logK^{\theta}$ (PBB)	$logK^{\theta}$ (DBB)	$logK^{\theta}$ (DMM)	
Rietra et al. (2000; 2001)	Edge	$NaNO_3$	10, 5, 2.5	22.7	18.1	18.4	11.7	8.3	10.4	13.4	9.4	—	(a)
Rahnemaie et al. (2006; 2007a)	Edge	$NaNO_3$	9, 3	22.9	18.7	17.8	12.5	9.3	9.5	13.1	9.7	—	(a)
Gao & Mucci (2001)	Edge	NaCl	0.234	18.3	17.5	—	16.5	10.8	10.2	16.5	11.0	—	(a)
Kanematsu et al. (2010)	Edge & Isotherm	$NaNO_3$	1, 0.025	—	18.6	19.5	12.0	9.1	10.6	13.7	10.2	—	(a)
Antelo et al.(2005)	Isotherm	KNO_3	1.0 (assumed)	19.4	16.8	18.0	12.8	8.7	11.4	14.0	10.5	—	(b)
Tejedor-Tejedor & Anderson (1990)	Isotherm	NaCl	30.0	20.2	16.7	13.3	13.1	8.6	9.8	13.9	10.1	—	(b)
Kosugi (This Study)	—	NaCl	0.033	—	—	—	—	—	—	13.8	10.0	—	(c)

Note

(a): 吸着エッジに対するフィッティングから吸着平衡定数（K^{θ}）を求めた.

(b): 吸着等温線に対するフィッティングから吸着平衡定数（K^{θ}）を求めた.

Antelo *et al.*（2005）では文献に粒子濃度の報告がないため値を $1\ g\ L^{-1}$ と仮定した.

(c): 吸着平衡定数を類似条件のモデリング結果から推定した.

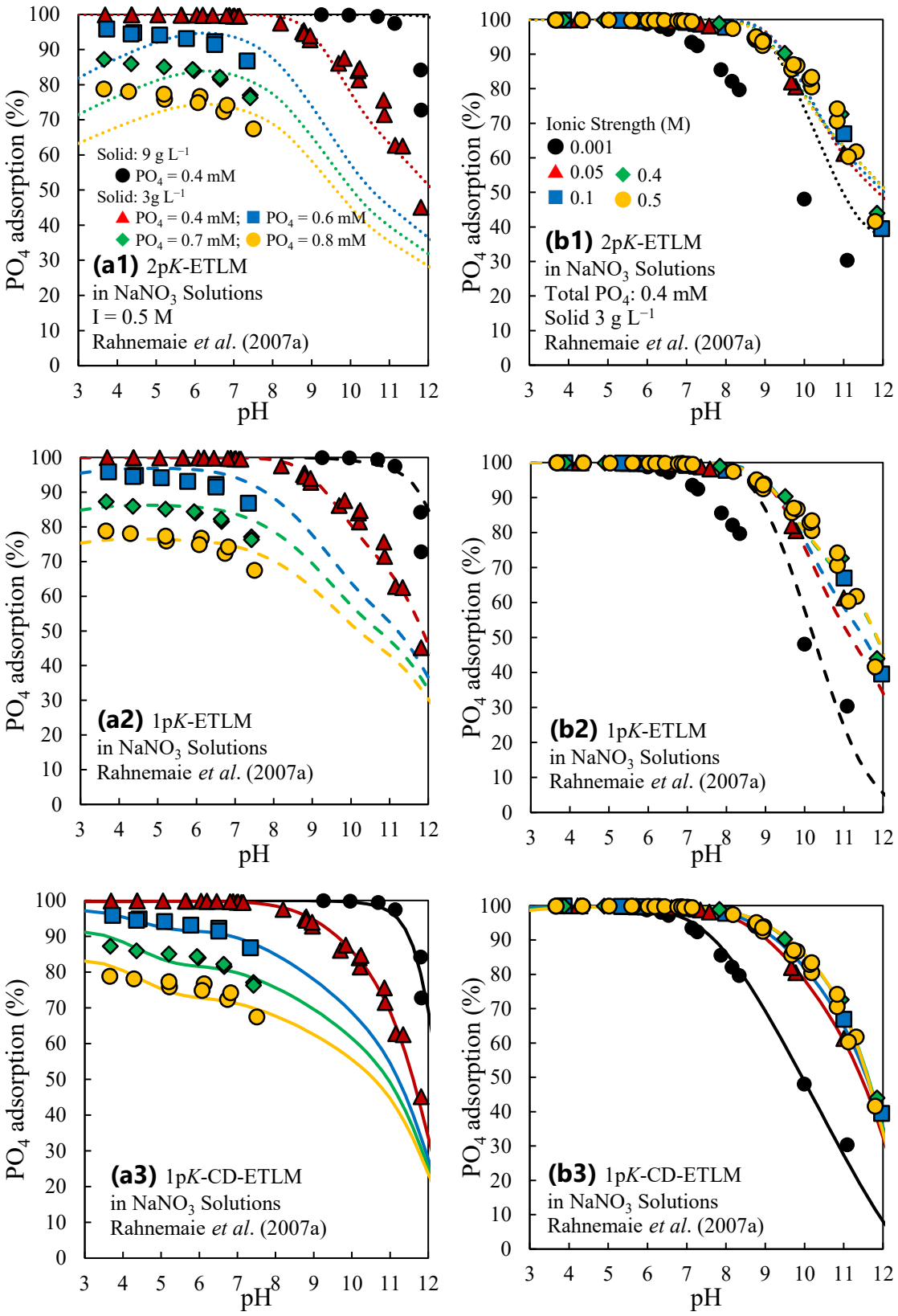


Figure 4.3 ETLM によるゲータイトのリン酸吸着エッジ(a)~(f)

点線は 2p*K*-ETLM，破線は 1p*K*-ETLM，実線は 1p*K*-CD-ETLM によるモデル曲線．マーカーは文献値．（次ページに続く）

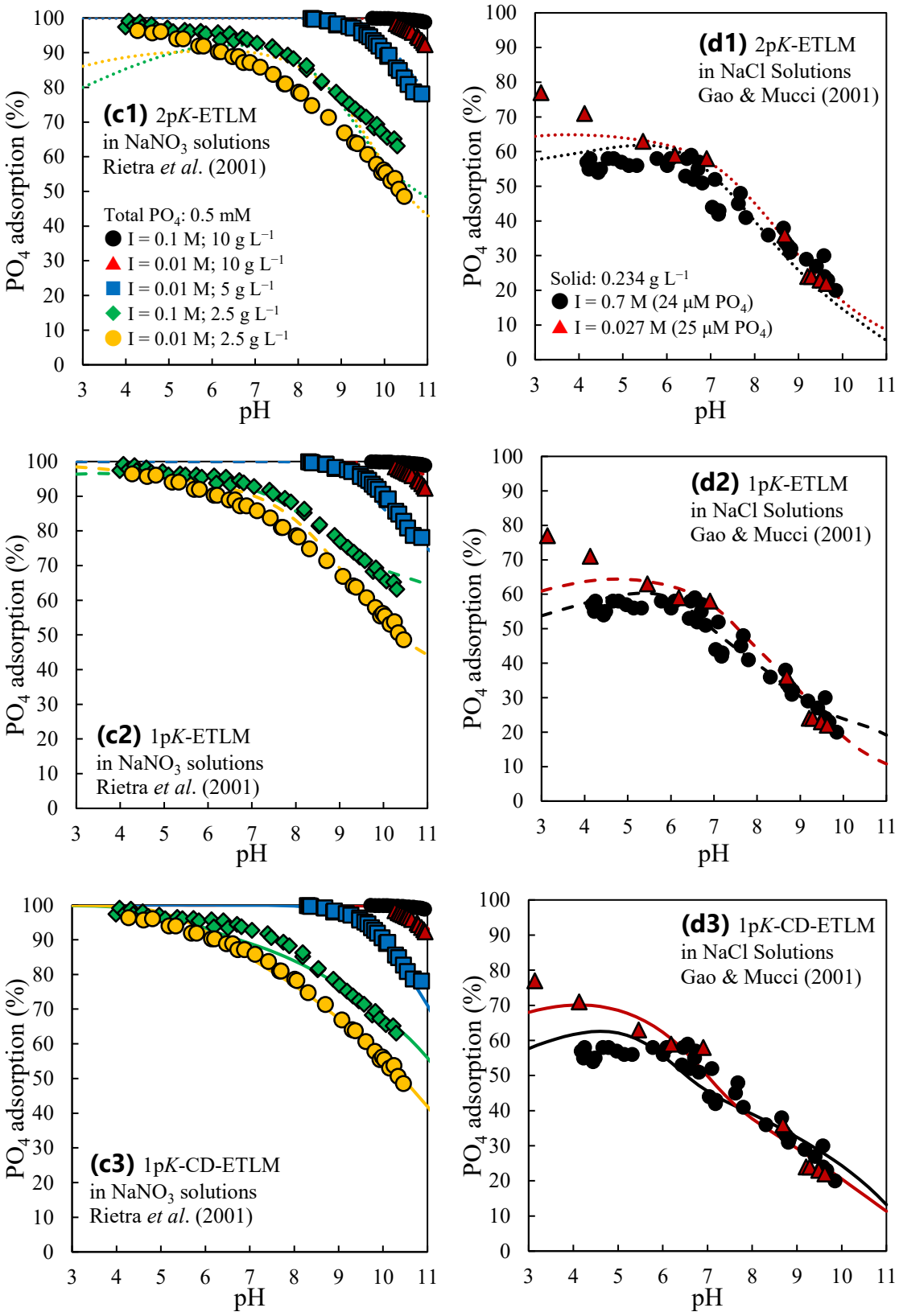


Figure 4.3　（続き）

点線は 2p*K*-ETLM，破線は 1p*K*-ETLM，実線は 1p*K*-CD-ETLM によるモデル曲線．マーカーは文献値．（次ページに続く）

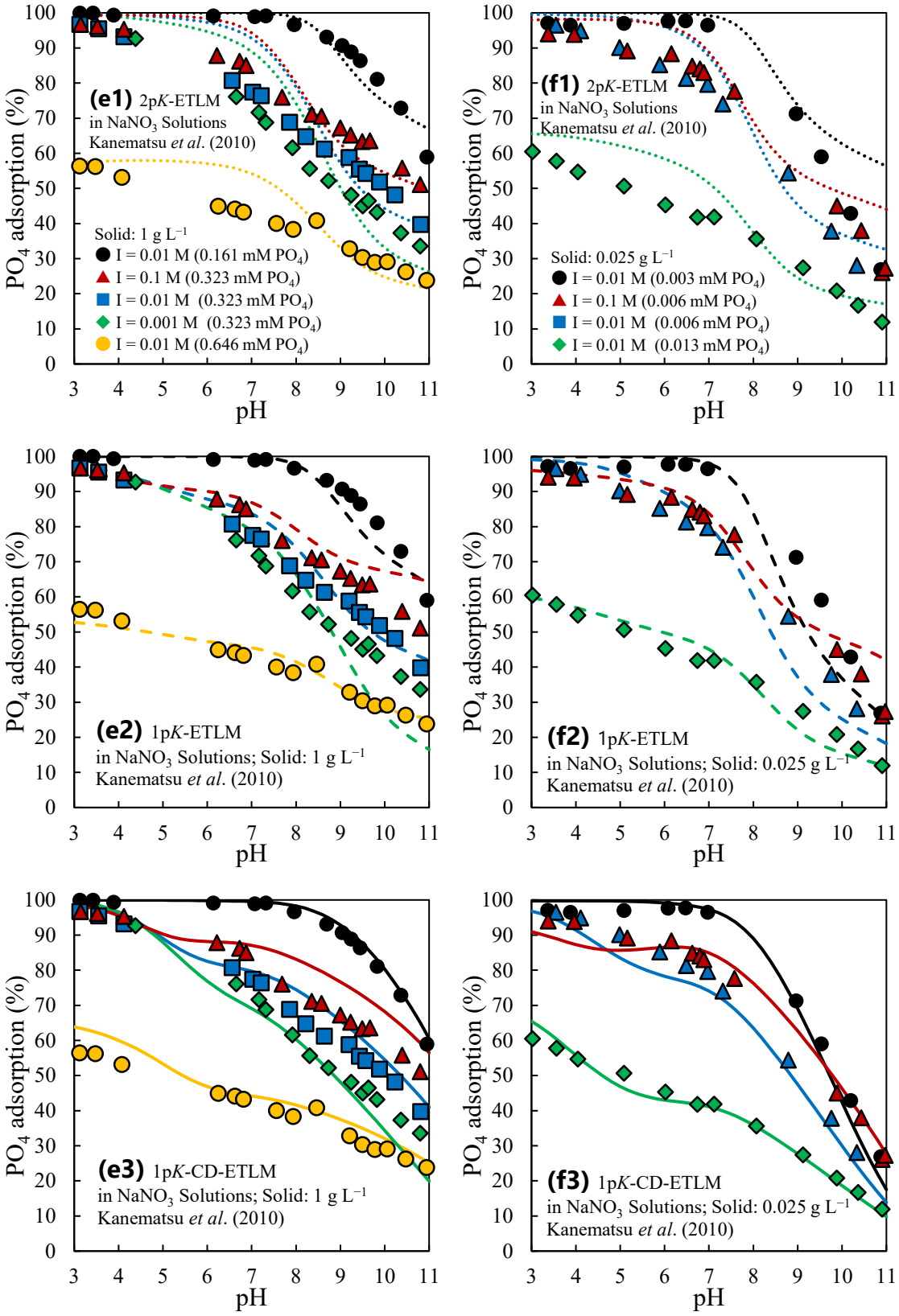


Figure 4.3　（続き）

点線は 2p*K*-ETLM，破線は 1p*K*-ETLM，実線は 1p*K*-CD-ETLM によるモデル曲線．マーカーは文献値．

ETLM ではリン酸吸着量が頭打ちになったと想定される．このときモデルで再現できない部分は表面沈殿等の影響とされる．一方 1p*K*-ETLM および 1p*K*-CD-ETLM では，表面水酸基に占めるリン酸内圏錯体の比率は低く，負電位の発現が 2p*K*-ETLM よりも抑えられる．このため吸着量を再現したと考えられる．各モデルにおける表面負電位の発現程度については次項で議論する．

1p*K*-ETLM と 1p*K*-CD-ETLM を比較すると後者がよりリン酸吸着量の再現性に優れることを確認した．これは 1p*K*-ETLM における水双極子効果の考慮に対して，1p*K*-CD-ETLM が依拠する CD アプローチにより物理的なリアリティがある，という考察に適合する結果となった．

次の Figure 4.4 には Antelo *et al.*（2005）および Tejedor-Tejedor & Anderson（1990）で報告されている吸着等温線と，それに対する本研究でのモデル計算結果を示した（Kanematsu *et al.*（2010）でも吸着等温線が報告されているが，測定結果が上記ふたつと同様のためここでは議論を省略する）．なお Antelo *et al.*（2005）については支持電解質濃度 10 mM および 1 mM の場合の測定結果が報告されているが，結果が同様のため，前者に対するモデリング結果のみ示した．また Antelo *et al.*（2005）では粒子濃度 C_S が報告されていないため，仮の値として $C_S = 1$ g L^{-1} として計算を行った．

文献で報告されている吸着等温線の測定値を確認すると，リン酸吸着量は平衡リン酸濃度の増加に伴い速やかに増加し，すぐに頭打ちとなる傾向がみられる．またリン酸吸着量の最大値は pH の影響を受け，低 pH ほど増加する．ただし pH 4.5 以下（特に Antelo *et al.*（2005）の pH 4.5 条件）では，等温線の急激な上昇が終了したあとも，平衡リン酸濃度の増加に伴い吸着量が徐々に増加する傾向が確認できる．ここには Gao & Mucci（2001）のモデリング結果に対して説明したような表面沈殿反応の影響が予想される．

ETLM によるモデル計算の結果，吸着エッジに対する結果と同様に，1p*K*-CD-ETLM がもっとも吸着量の再現性に優れていることが確認された．特に pH によるリン酸の最大吸着量変化

の予測に 1p*K*-CD-ETLM は優れていた．一方で 1p*K*-CD-ETLM においても，Antelo *et al*.（2005）の pH 4.5 条件における平衡リン酸濃度 100 μM 前後からの吸着量の緩やかな増加は再現されなかった．このことからも，pH 4.5 以下の低 pH 域で内圏錯体形成型以外の表面沈殿等のリン酸吸着が生じている可能性が推察された．Tejedor-Tejedor & Anderson（1990）への 1p*K*-CD-ETLM では，pH 4.0 の測定値に優先してフィッティングを行ったため，pH 5.0 では測定値とモデル計算値が離れる結果となった．これについては，pH 4.0 の測定値に表面沈殿による吸着が含まれていると考えて, pH 5.0 に優先してフィッティングを行うことで減少させることが可能である．

4.3.3　表面電位モデリング

本研究で用いたモデルの中では 1p*K*-CD-ETLM がもっとも吸着量の再現性に優れていることを確認した．次に文献で報告されているゼータ電位と ETLM から計算される拡散層電位 ψ_d の比較を行った．用いた文献における電気泳動移動度の測定機器は，Malvern Zetamaster 5002（Antelo *et al*.，2005）および Penkem system 3000 electrokinetics analyzer（Tejedor-Tejedor & Anderson，1990）である．測定原理はどちらもレーザードップラー電気泳動法に基づく．Antelo *et al*.（2005）ではゼータ電位のみが報告されていて，電気泳動移動度のゼータ電位への変換方法については言及がない．このため Antelo *et al*.（2005）については文献で報告されているゼータ電位をそのままモデル計算値との比較に用いた．一方 Tejedor-Tejedor & Anderson（1990）では電気泳動移動度の測定値が報告されているため，Ohshima（2001）の近似式を用いて電気泳動移動度をゼータ電位に変換した（方法は 2.2.4　参照）．その際，粒子半径は文献で計算に採用されている流体力学半径に基づき 39 nm とした．各モデル計算に必要なパラメータは Table 4.1 および Table 4.2 にまとめてあるものを用いた．

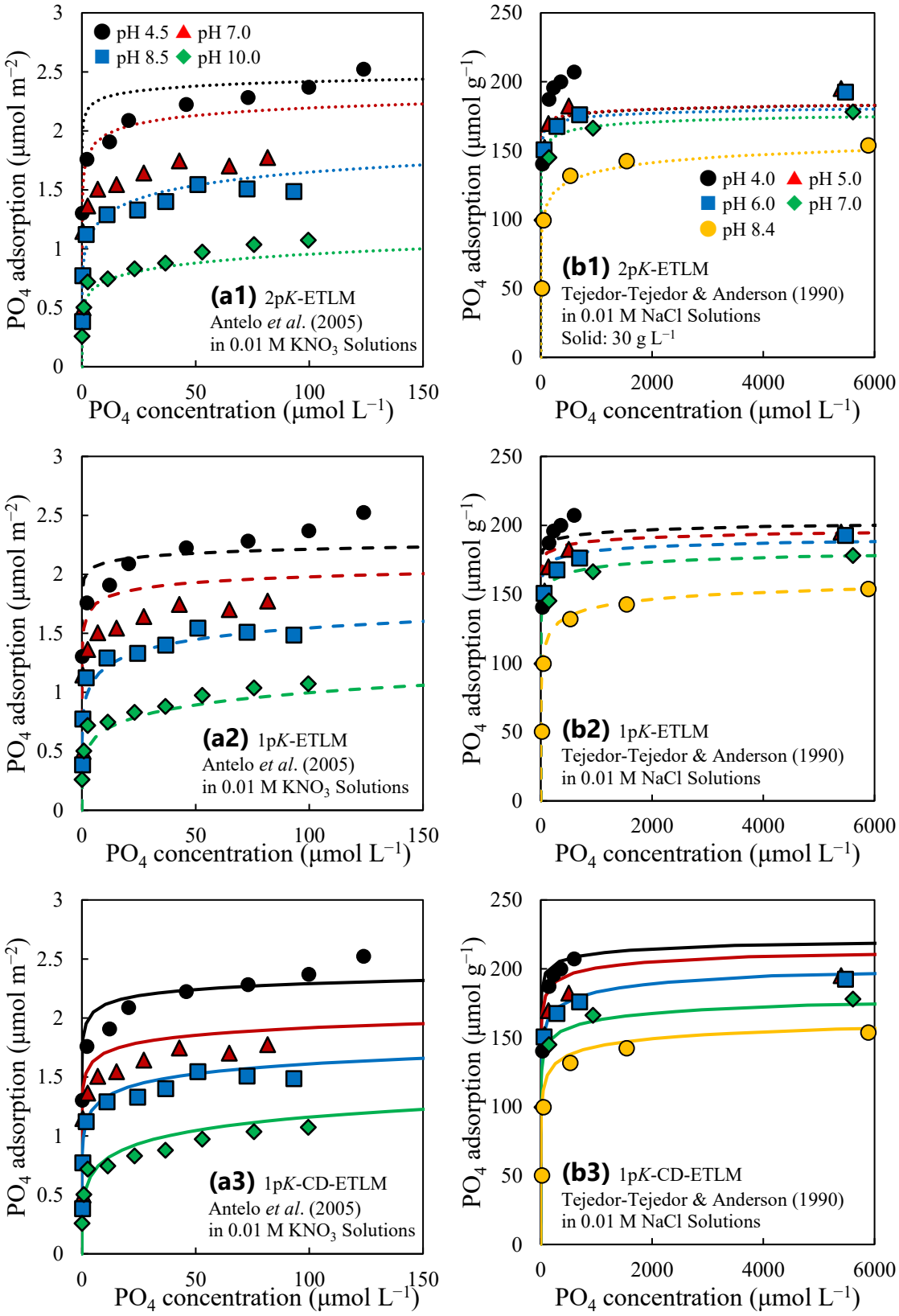


Figure 4.4 ETLM によるゲータイトのリン酸吸着等温線(a)(b)

点線は 2p*K*-ETLM，破線は 1p*K*-ETLM，実線は 1p*K*-CD-ETLM によるモデル曲線．マーカーは文献値．

次の Figure 4.5(a)(b)に Antelo *et al*.（2005）および Tejedor-Tejedor & Anderson（1990）の測定値に対するモデリング結果を示す．先に各文献での測定値をみると，リン酸の添加量の増加に伴いゲータイトのゼータ電位は負に減少してゆく．またこの変化に伴い IEP は酸性にスライドしてゆく．これらはリン酸の特異吸着が表面に負荷電を与えたためである．

電位のモデル計算結果を比較すると，2p*K*-ETLM では，Fukushi & Sverjensky（2007a）でヒ酸について報告されているように，リン酸が存在する場合について測定ゼータ電位とモデル拡散層電位 ψ_d は定量的に大きく異なり，モデルは負電位を過大評価する結果となった．特に 2p*K*-ETLM ではモデル計算の範囲内において IEP の存在が確認されなかった．この結果は 2p*K*-ETLM における表面荷電量計算方法に修正が必要であることを示している．

2p*K*-ETLM に対して 1p*K*-ETLM および 1p*K*-CD-ETLM では定量的なフィッティング状況が大きく改善された．特に IEP について測定値とモデル計算値は比較的近い値をとった．このことは，1p*K* モデルの導入が表面電位の計算精度を大きく改善したことを示している．1p*K* モデルと 2p*K* モデルの大きな違いに，表面リン酸種 1 分子の持つ荷電量の違いがある．この差異が上記の結果を生んだと考えられる．2p*K* モデルに対して 1p*K*-ETLM と 1p*K*-CD-ETLM でモデル計算結果は類似するが, IEP については 1p*K*-CD-ETLM の方がより測定値の再現性に優れていた．これは 1p*K*-CD-ETLM がよりリン酸吸着量の再現性に優れていることに起因すると考えられる．このことから，測定電位の再現性についても 1p*K*-CD-ETLM が本研究で用いたモデルのなかではもっとも優れていると考えた．

1p*K*-CD-ETLM において，IEP 周辺における電位には定量的な再現性が認められるものの，電位の絶対値が増加してゆくとモデル計算値は電位を過大評価するという傾向が観察された．これにはいくつかの理由が考えられる．まずモデル計算で得られる拡散層電位 ψ_d と実測されるゼータ電位は定義的に異なる電位であることが挙げられる．ゼータ電位は粒子表面から数オン

グストローム離れたすべり面の電位として定義される．このすべり面の位置が SCM で仮定する d 面の位置とは一致しない可能性が考えられる．Antelo *et al.*（2005）では CD-MUSIC を用いたモデリングを行っているが，その際にすべり面の位置をモデルの d 面から 2.2 Å 外側に設定している．この距離の違いを拡散層電位 ψ_d に対して補正することで，拡散層電位の絶対値は減少し，ゼータ電位の測定値に近づく．またゼータ電位および拡散層電位の計算方法についても検討が必要である．ゲータイトは微小な桿状粒子である．このため電気泳動移動度をゼータ電位に変換する際に球粒子を仮定することは厳密には正しくない．大島（2017）はナノチューブのような円筒粒子に対するゼータ電位の変換公式を示している．同様にして，ゲータイト粒子のゼータ電位の計算にも粒子の幾何学的特性を考慮する必要が考えられる．特に電気泳動移動度の変換方法が示されていない Antelo *et al.*（2005）ではゼータ電位を過小評価している可能性がある．また SCM では粒子表面を平面に近似して表面電位計算を行うが，この近似に問題がある可能性も考えられる．

第 3 章で報告した本研究におけるゲータイトのゼータ電位値について 1p*K*-CD-ETLM によるモデル計算値との比較を行った．モデル計算結果を次の Figure 4.6(a)(b)に示す．モデル計算に用いたパラメータは Table 4.1 および Table 4.2 にまとめてある．必要なパラメータのうち PZC と比表面積以外は類似条件のフィッティング結果から類推して決定した．NaCl 溶液中での測定値（Figure 4.6(a)）についてはモデル計算値が電位を過大評価した．ここには先述したものと同じ課題が表れていると考えられる．リン酸溶液（NaCl と NaH_2PO_4 の混合溶液）中での測定値（Figure 4.6(b)）については，モデル計算値と測定値は厳密には一致しないが，定量的に近い値が確認された．モデル計算に用いたパラメータは他の文献で用いたパラメータから類推して決定したものだが，上記のように表面電位について比較的精度ある予測を可能にし，モデルの強力さを示す結果となっている．

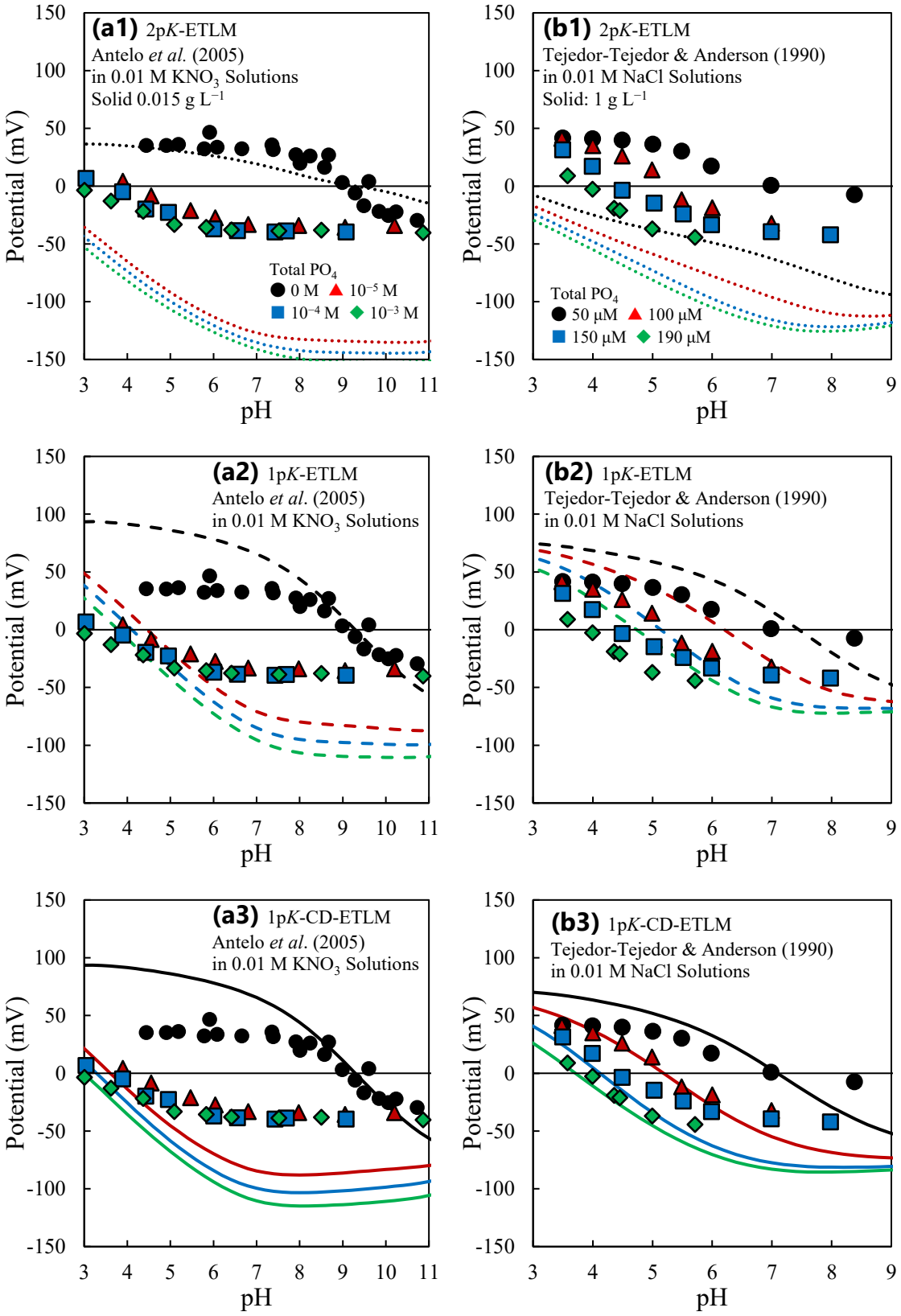


Figure 4.5 ETLM によるゲータイトの拡散層電位と測定ゼータ電位の比較(a)(b)

点線は 2p*K*-ETLM，破線は 1p*K*-ETLM，実線は 1p*K*-CD-ETLM による拡散層電位 ψ_d のモデル計算値．マーカーは文献で報告されているゼータ電位の測定値．

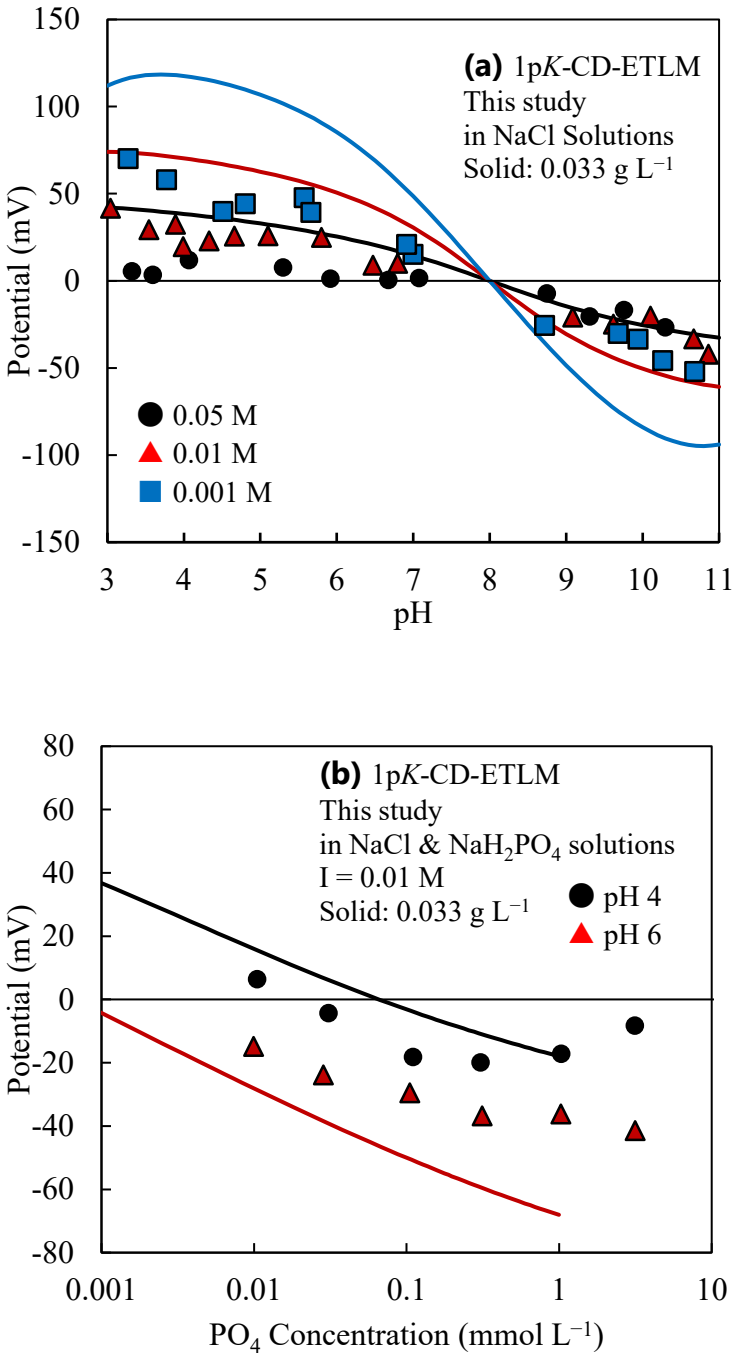


Figure 4.6 ETLM によるゲータイトの拡散層電位と本研究での測定ゼータ電位の比較．NaCl 溶液中(a)，およびリン酸溶液中(b).

実線は 1p*K*-CD-ETLM による拡散層電位 ψ_d のモデル計算値．マーカーは顕微鏡電気泳動法によるゼータ電位の測定値.

4.3.4　ETLM による分散凝集性モデリングの検討

本研究では従来用いられていた 2p*K*-ETLM に対し 1p*K*-CD-ETLM を用いることでリン酸吸着量のモデリング性能が向上することを示した．また 1p*K*-CD-ETLM は他のモデルに比較してゼータ電位，特に IEP の再現性にも優れていることを確認した．しかしながら 1p*K*-CD-ETLM においてもゼータ電位の定量的な予測には課題が残る結果となった．ここにはモデルの問題のみならず，ゲータイトのような桿状粒子に対するゼータ電位の評価方法という問題も同時に含まれていると考えられる．実測されるゼータ電位はどのように表面電位を代表するのか，モデルから得られる拡散層電位 ψ_d とどのように比較することができるのか, そのすべり面の位置の推定や幾何学的特性の反映方法などは，今後の課題と考えられる．

このような課題はあるものの，1p*K*-CD-ETLM は電位の絶対値が小さい±30 mV 程度の範囲では，測定値と定量的にもよい一致を示した．第 3 章ではゲータイトの急速凝集が生じるゼータ電位がこの範囲内に収まることを示した．また第 3 章ではこの電位範囲の予測に均質表面電位を仮定した古典的な DLVO 理論が適用可能なことを示している．以上の結果から，1p*K*-CD-ETLM と DLVO 理論を組み合わせることで，ゲータイトの急速凝集が生じる溶液条件（pH，支持電解質濃度，投入リン酸濃度）の推定が可能となることが示された．ただし推定精度の検証については，様々な溶液条件について今後検討を行う必要がある．

本研究ではゲータイトのリン酸吸着モデリングについて，従来の 2p*K*-ETLM 以上に 1p*K*-ETLM や 1p*K*-CD-ETLM が優れていることを示した．2p*K* モデルと 1p*K* モデルの主な違いは，表面サイト 1 つが持つ荷電量の違いと，サイト密度の違いである．特に 1p*K* モデルは表面サイト 1 つが持つ荷電量に Pauling 則と MUSIC モデルに基づいた物理的な考察を反映する．また 1p*K*-CD-ETLM では ψ ファクターの計算に際し，仮定に問題のある ETLM における水双極子効果の扱いを排し，CD アプローチを適用する．本研究のモデリング結果は，これら異なるモ

デルのなかで，1p*K*-CD-ETLM がもっとも物理的にリアリティのあるモデルであるということを示唆している．また CD-MUSIC では表面サイトの多様性を考慮するためモデルが複雑になるが，本研究は，単一の表面水酸基のみを仮定する 1p*K*-CD-ETLM でも十分な精度が確保できることを示した．1p*K*-CD-ETLM は，表面水酸基が>SOH のみになることで，ETLM の特徴である鉱物間の比較を可能にする統一性を維持している．

ETLM はゲータイトのみならずギブサイトやアルミナなど様々な鉱物に対して適用が可能である（Sverjensky，2005；Fukushi & Sverjensky，2007a）．本研究で開発した 1p*K*-CD-ETLM のフレームワークは，他の鉱物や他の溶質（特にヒ酸や亜ヒ酸，硫酸などのオキシ酸）の吸着量モデリングについても，より優れた結果を示すことが期待される．ETLM ではこれまで多種多様な系についてデータベースの整理が行われている（Sverjensky，2005；Sverjensky，2006；Fukushi & Sverjensky，2007a；Sverjensky & Fukushi，2006a； Fukushi & Sverjensky，2007b；Kitadai *et al.*, 2018；Usiyama & Fukushi，2016；Nagata *et al.*，2009；Nagata & Fukushi，2010）．今後の課題として，本研究で開発した 1p*K*-CD-ETLM を用いたデータベースの再整理が挙げられる．再整理したデータベースはリン酸―ゲータイト系以外の様々な系に対する表面電位および分散凝集性モデリングにも利用でき，環境中における物質動態予測技術の開発に大きく寄与することが期待される．

4.4　結論

本研究ではゲータイトの分散凝集性モデリングの観点から，ゲータイトのリン酸吸着動態に対する ETLM を用いたモデリング技術に注目し，そのモデルの改良を試みた．特に表面電位の再現性に重点をおき，従来の 2p*K*-ETLM に対する 1p*K*-ETLM および 1p*K*-CD-ETLM の開発を行った．様々な支持電解質種，支持電解質濃度，初期リン酸濃度および粒子濃度条件で吸着実

験を行った文献を対象に，モデル計算値の検討を行った結果，1p*K*-CD-ETLM は他のモデルに比較してリン酸吸着モデリング性能に優れていることが明らかになった．またモデルから計算される拡散層電位と文献で報告されているゼータ電位を比較検討した結果，1p*K*-CD-ETLM は電位の再現性についても他のモデルに比べ優れていることが明らかになった．2p*K* モデルと 1p*K* モデルの違いに，表面サイト 1 つが持つ荷電量と，サイト密度の扱いの違いがある．また 1p*K*-CD-ETLM では内圏錯体形成反応に対し，従来の ETLM における水双極子効果の考慮に対して，CD-MUSIC モデルと同様に CD アプローチを適用する．本研究により，これらのうち 1p*K*-CD-ETLM における仮定がもっとも現実に即したものであることを示す結果が得られた．一方でゲータイトのゼータ電位解釈の難しさもあり，1p*K*-CD-ETLM においてもゼータ電位の定量的な予測には不十分な結果となった．ただし電位の絶対値が小さい場合（±30 mV 程度以下）には測定値とモデル計算値が定量的にもよい一致を示した．この範囲にはゲータイトの急速凝集が生じるゼータ電位範囲が含まれており，1p*K*-CD-ETLM と DLVO 理論を組み合わせることで，ゲータイトの急速凝集が生じる溶液条件の推定が可能となると考えられた．

第5章 入来カオリナイトのリン酸吸着特性とそのモデリング

本章は「入来カオリナイトのリン酸吸着特性とそのモデリング」（小杉重順・石黒宗秀（2018）：農業農村工学会論文集，86(1)，I_63−I_70）に基づき構成した．

5.1 背景

本章では代表的な層状ケイ酸塩鉱物であるカオリナイトを対象に，リン酸吸着特性とそのモデリング方法について議論する．

農耕地に肥料として施肥されたリン酸は土壌中の粘土鉱物，酸化物鉱物，アルミ腐植複合体などに化学的に強く吸着され，作物に利用されにくくなる（南條，1989）．近年は世界的なリン資源の枯渇危機が不安視されるほか（Cordell *et al.*，2009），耕地土壌に吸着されたリン酸が周辺環境へのリン負荷の発生源と指摘されるなど（鈴木ら，2005；Sharpley *et al.*，2013），土壌へのリン酸固定現象への注目はますます高まっている．従来層状ケイ酸塩鉱物は酸化物鉱物などに比べるとリン酸吸着容量が小さく，土壌へのリン酸吸着への寄与はあまり大きくないと考えられてきた．Gérard（2016）はこの従来説に対し，土壌のリン酸吸着における粘土鉱物の寄与は決して無視できないことを指摘している．Gérard（2016）は，カオリナイトとゲータイトを含むフェラルソル土壌の粘土質の層では，カオリナイトの寄与は最大で 85%（最小でも 5%）におよぶと見積もっている．

カオリナイトは熱帯土壌など風化の進んだ土壌に多く含まれる 1:1 型の層状ケイ酸塩鉱物であり，典型的な粘土鉱物としてこれまでリン酸吸着現象について多くの研究がなされてきた

（Chen *et al*.，1973a，1973b；Edzwald *et al*.，1976；今井，1981；Bar-Yosef *et al*.，1988；He *et al*.，1997；Ioannou & Dimirkou，1997；Devau *et al*.，2011，2014）．カオリナイトのリン酸吸着特性は pH や支持電解質濃度によって変化し，ある特定の pH において，吸着量は極大値を示すことが報告されている（Gérard，2016）．その pH は，カオリナイトの産地による表面構造や不純物の有無の違い，また支持電解質濃度やリン酸濃度の違いにより，pH 4 から pH 7 程度まで変化する．しかしながら，ある pH で吸着量が極大となるその機構は十分明らかにはなっていない．

リン酸吸着反応に pH や支持電解質濃度が与える影響について，特にゲータイトのような酸化物鉱物では，表面錯体モデル（SCM）を用いた研究が盛んに行われてきた（Hiemstra & Van Riemsdijk，1996；Kanematsu *et al*.，2010）．カオリナイトについても同様のアプローチが試みられており，Triple Layer Model を用いた He *et al*.（1997）は，低 pH でのリン酸吸着量減少の理由を，低 pH で優占的なリン酸種となる $H_3PO_4^0$ や $H_2PO_4^-$が，高 pH で優占種となる HPO_4^{2-}や PO_4^{3-}に比べて反応性に劣るからではないかと考察推察している．しかし，He *et al*.（1997）のモデルはリン酸吸着量が極大となる pH 値を定量的には再現できていない．Devau *et al*.（2011，2014）は CD-MUSIC モデルに基づくより多くのパラメータを仮定したモデルを用いているが，表面水酸基のプロトン解離定数をはじめ種々のパラメータについて Lumsdon（2012）では別の値が提案されるなど，モデルには議論の余地が残されている．また Devau *et al*.（2011，2014）はカオリナイトのリン酸吸着特性に pH や支持電解質濃度が及ぼす影響を十分に議論していない．

粘土鉱物の界面電気現象に関わる種々の現象をモデリングするためには，ETLM や CD-MUSIC のような発展的なモデルの適用が不可欠である．しかしながら，複雑なモデルの適用は，現象の解釈のためには必ずしも有用であるとは限らない．そこで本研究では pH や支持電解質濃度がカオリナイトへのリン酸吸着量におよぼす影響を明らかにするために，競合ラン

グミュア吸着式によって表される簡略化した SCM を用いて解析を行なうこととした．カオリナイトへのリン酸吸着量の pH や支持電解質濃度による変化について，日本の代表的なカオリナイトである入来カオリナイトを用いて実験を行い，そのリン酸吸着特性を明らかにした．さらに SCM を用い，カオリナイトに対するリン酸吸着に pH や支持電解質濃度が及ぼす影響について考察した．

5.2　リン酸吸着理論

5.2.1　カオリナイトへのリン酸吸着

カオリナイトへのリン酸吸着反応には，Al 八面体層端面のアルミノール基に対する配位子交換反応による吸着と，表面への沈殿反応の 2 種類の反応があると考えられる．このうち前者は比較的短い時間のうちに起こるのに対し，後者は数日から数週間かけて起こる反応と考えられている（Chen *et al*.，1973b）．既往の研究の多くは前者の反応を扱っており，本章でも前者の反応を対象とした．

カオリナイトの結晶端面に分布しているアルミノール基は模式的に$>AlOH^{0.5-}$と表される．Van Emmerik *et al*.（2007）は固体 NMR による解析を行い，7 日間かけてカオリナイトにリン酸を吸着をさせた場合，一座配位型の内圏錯体形成と，$AlPO_4$ や $AlPO_4 \cdot nH_2O$ のような表面沈殿が生じることを報告している．Huang *et al*.（2009）はアルミナに対するリン酸の吸着形態を一座配位とし，$>Me\text{-}OPO_3H^-$と$>Me\text{-}OPO_3H_2$ の 2 つの吸着形態を仮定して吸着反応をモデル化している（Me は Metal を意味する）．本研究ではモデルの簡略化のため以下の一座配位の反応のみを仮定してモデルを作成した．

$$>AlOH^{0.5-}+H_2PO_4^- \leftrightarrow >AlOPO_3H^{1.5-}+H_2O \qquad (5.1)$$

この反応と同時に，$>AlOH_2^{0.5+}$へのリン酸吸着や，HPO_4^{2-}の吸着なども生じる．例えば

$>AlOH_2^{0.5+}$への吸着は，式(5.1)と次の$>AlOH^{0.5-}$のプロトン化反応（式(5.2)）の両辺を加えて，式(5.3)として導くことができる．

$$>AlOH_2^{0.5+} \leftrightarrow >AlOH^{0.5-} + H^+ \tag{5.2}$$

$$>AlOH_2^{0.5+} + H_2PO_4^- \leftrightarrow >AlOPO_3H^{1.5-} + H^+ + H_2O \tag{5.3}$$

HPO_4^{2-}の吸着反応も同様に，式(5.1)と，反応式 $HPO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow H_2PO_4^-$から，次の式(5.4)として導ける．

$$>AlOH^{0.5-} + HPO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow >AlOPO_3H^{1.5-} + H_2O \tag{5.4}$$

式(5.3)および式(5.4)の反応は式(5.1)の反応と同時に平衡状態にある．このため$>AlOPO_3H^{1.5-}$の表面被覆率 θ_P は式(5.1)の平衡反応のみから求めることができる．

5.2.2 吸着理論式

式(5.1)から質量作用の法則により以下の式(5.4)を導くことができる．

$$\frac{\theta_P}{\theta_R \{H_2PO_4^-\}_S} = K_P \tag{5.5}$$

ここで K_P はリン酸の吸着平衡定数，θ_R，θ_P はそれぞれ$>AlOH^{0.5-}$と$>AlOPO_3H^{1.5-}$の吸着分率である．イオン種 i の表面被覆率 θ_i は i の吸着量 Q_i と吸着サイトの容量 Q_{MAX} により $\theta_i = Q_i / Q_{MAX}$ と表される．また$\{H_2PO_4^-\}_S$ は吸着面における $H_2PO_4^-$ の活量を示している（添字 S は Surface を意味する）．吸着面における活量は溶液中の活量と吸着面の電位 Ψ_S を通じて次のボルツマン式(5.6)により結び付けられる．

$$\{H_2PO_4^-\}_S = \{H_2PO_4^-\} \times \exp\left(\frac{-ze\Psi_S}{k_B T}\right) \tag{5.6}$$

ここで，$\{H_2PO_4^-\}$は溶液中における $H_2PO_4^-$ の活量，z はイオンの価数（$z = -1$），e は電気素量，k_B はボルツマン定数，T は絶対温度である．溶液中ではアルミノール基やシラノール基に対し，リン酸吸着反応のみならず，pH の変化に応じたプロトンの吸脱着反応もまた生じる．これがカオリナイト端面における変異荷電の起源となる．アルミノール基に対するプロトンの

吸着反応式（式(5.2)）から，次の化学平衡式が導かれる．

$$\frac{\theta_H}{\theta_R\{\mathrm{H^+}\}_S}=K_H \tag{5.7}$$

ここで K_H はプロトンの吸着平衡定数，θ_H は>$\mathrm{AlOH_2^{0.5+}}$の表面被覆率である．$\{\mathrm{H^+}\}_S$ は式(5.6)と同様にボルツマン式により{$\mathrm{H^+}$}から求められる．カオリナイトの端面における反応を式(5.1)と式(5.2)の 2 つとすると，表面被覆率の総和は $\theta_R + \theta_H + \theta_P = 1$ となるため，これと式(5.4)，式(5.7)から次式が成り立つ．

$$\theta_P=\frac{K_P\{\mathrm{H_2PO_4^-}\}_S}{1+K_H\{\mathrm{H^+}\}_S+K_P\{\mathrm{H_2PO_4^-}\}_S} \tag{5.8}$$

本研究ではこの式(5.8)を吸着モデル式として用いた．これは吸着サイト>$\mathrm{AlOH^{0.5-}}$に対する $\mathrm{H^+}$と $\mathrm{H_2PO_4^-}$の競合吸着をラングミュア吸着式で表したものと同一である（2.1　吸着理論　を参照）．この式を用いてリン酸の吸着量 Q_P を計算するには，吸着面の電位 Ψ_S，アルミノール基の吸着容量 Q_{MAX}，吸着平衡定数 K_P，K_H を求める必要がある．

5.3　試料と方法

5.3.1　実験試料

岩本鉱産物商会より純度の高い入来カオリナイトを購入し試料として用いた．$\mathrm{N_2}$-BET 法による試料の比表面積は 25.0 $\mathrm{m^2\ g^{-1}}$ であった．また中石ら（2008）は入来カオリナイトを 3 μm 以下に分画して粘度の測定と電子顕微鏡観察を行い，その形態について，軸比 $f = 10.95$，長軸 219 nm，短軸 20 nm の平板状であると推定している．

5.3.2　前処理

購入した粉末状のカオリナイト試料を過酸化水素水，蒸留水とともに加熱し有機物を除去した. 加熱後, 試料を 1 L 容積のメスシリンダーに移し, 分散剤として 1 M の NaOH 溶液を加え, 沈降法により 2 μm 以下の画分を採取した．この 2 μm 以下の画分を実験に用いた．

pH および支持電解質濃度がリン酸吸着に及ぼす影響をみるため pH を 3，4，5，6，7 の 5 条件，支持電解質濃度を Na^+で 1 mM または 10 mM の 2 条件で平衡させたカオリナイト懸濁液を調整した．

まず 2 μm 以下に分画したカオリナイト懸濁液を 1 M の NaCl 溶液で 3 回遠心洗浄した．その後 1 mM または 10 mM の NaCl 溶液で 5 回以上遠心洗浄し所定の支持電解質濃度で平衡させた．以上の遠心洗浄の際には HCl または NaOH 溶液で pH を所定の pH ± 0.1 に調整した．pH 3 の場合 1 mM 相当の HCl が添加されるため支持電解質濃度は所定 Na^+濃度+1 mM となった．遠心洗浄ではカオリナイト懸濁液を十分に振とうした後，3,600 rpm 以上で 5 分以上遠心分離にかけ，上澄み液の pH を測定し，pH が所定 pH ± 0.1 にあれば上澄み液を除去，なければ酸または塩基を加え再び振とうする，という操作を繰り返した．以上により所定 pH，所定支持電解質濃度の Na 型カオリナイト懸濁液を調整した．懸濁液の粒子濃度は全条件で 40 g L^{-1} とした．

5.3.3　リン酸吸着実験

バッチ法によりリン酸吸着実験を行った．添加するリン酸溶液は NaCl 溶液と NaH_2PO_4 溶液を組み合わせ，Na^+濃度を一定に保ったまま，種々の PO_4 濃度に調整した．Na^+濃度 1 mM では PO_4 濃度を 0.03，0.1，0.3 mM，Na^+濃度 10 mM では PO_4 濃度を 0.1，0.3，1 mM とした．

前処理を行い NaCl 溶液で平衡させた試料を遠心分離し上澄み液を除去した．その後粒子濃度が 40 g L^{-1} となるようにリン酸溶液を添加し 24 時間の振とうを行った．振とう中 HCl または NaOH 溶液を用いて pH を所定値に調整した．24 時間後再び遠心分離を行い上澄み液を採取し，上澄み液中のリン酸濃度をモリブデン青法により測定した．また遠沈管内の試料を蒸発皿に移し乾土の質量を測定した．吸着前後のリン酸濃度の変化からリン酸吸着量を測定した．各条件で 3 反復の測定を行った．

5.3.4　表面荷電特性

表面荷電特性を明らかにするためゼータ電位の測定と交換性イオン吸着量の測定を行った．

ゼータ電位の測定はレーザー回転プリズム方式電気泳動装置（Model502，日本ルフト）を用い顕微鏡電気泳動法により行った．リン酸吸着実験と同条件で平衡させたカオリナイト試料について，平衡時の上澄み液と等しい組成をもつリン酸溶液により粒子を 100 mg L^{-1} まで希釈し，超音波処理により試料をよく分散させてから電気泳動移動度を測定した．測定は 3 回行い平均値を測定値とした. 測定された電気泳動移動度は簡略化のため Smoluchowski 式を用いてゼータ電位に変換した．リン酸吸着実験を行う前のカオリナイト試料についても同様にゼータ電位の測定を行った．

交換性イオン吸着量測定では Na^+吸着量と Cl^-吸着量の測定を行った．所定の NaCl 溶液で平衡させたリン酸吸着のないカオリナイト試料について，高濃度（50 mM）の K_2SO_4 溶液を用いて 5 回遠心洗浄を行い，粘土鉱物の表面に吸着している Na^+，Cl^-を脱着させた．平衡時の粒子濃度は 40 g L^{-1} とした．脱着液は回収し，炎光光度法で Na^+濃度を，チオシアン酸水銀 II 法で Cl^-濃度を測定した．脱着液中のイオン量から各イオンの吸着量を計算した．測定は 3 反復行った．

5.3.5　モデル計算

5.3.5.1　吸着面電位の推定

吸着面の電位 Ψ_S は通常の SCM では表面電荷密度 σ_S を用いて計算される．例えば Constant Capacitance Model では $\Psi_S = \sigma_S / C_S$ の関係が仮定される（C_S は電気二重層のキャパシタンス）（Ioannou & Dimirkou, 1997）. 表面電荷密度 σ_S は各種イオン i の表面被覆率 θ_i から計算できる．しかし，カオリナイトの吸着面の電位形成にはアルミノール基のみならず結晶端面のシラノール基や結晶層面の永久負荷電も寄与すると考えられるが，本研究のモデルではこれらを考慮し

ておらず，表面電荷密度 σ_S は計算できない．そこで Huang *et al.*（2009）を参照し，Nernst 式をベースに以下の方法で近似的に吸着面の電位を推定することとした．

電荷ゼロ点（PZC）を pH_{PZC} としたとき，ある pH における表面電位 Ψ_S は Nernst 式によって以下のように表される．

$$\Psi_S=\frac{2.303k_BT}{e}\left(\mathrm{pH}_{\mathrm{PZC}}-\mathrm{pH}\right) \tag{5.9}$$

式(5.9)を用いると表面電位は pH と温度のみの関数として与えられる．しかし粘土鉱物の表面電位 Ψ_S は支持電解質濃度に応じて変化する．支持電解質濃度が増加すると，電気二重層中の対イオン濃度が増加し，電気二重層が圧縮され，表面電位が遮蔽される．これを静電遮蔽効果と呼ぶ. また式(5.9)は pH が PZC より 1 増加すると表面電位 Ψ_S が $-2.303k_BT/e$ = 約 −60 mV（25℃）変化することを示すが，実際には粘土鉱物の表面電位の pH による変化はこれよりも穏やかであると考えられる. そこで電位の変化を調節するパラメータ b を設定した. また式(5.1), 式(5.3), 式(5.4)の各反応はリン酸吸着により粘土鉱物の表面に負荷電が与えられることを示している．リン酸の表面被覆率 θ_P が表面電荷密度 σ_S と比例する場合，$\Psi_S = \sigma_S / C_S$ の関係から θ_P と表面電位 Ψ_S には比例関係が成り立つ．また Huang *et al.*（2009）はリン酸の吸着分率に応じて PZC がシフトするという実験的事実から，リン酸の吸着分率 θ_P と表面電位 Ψ_S が比例関係にあることを導き，SCM を作成している．この関係をパラメータ $a = d\Psi_S / d\theta_P$（単位：V）で表せるとし，式(5.9)をパラメータ a と b を用いて以下のように改めた．

$$\Psi_S=\frac{2.303k_BT}{e}b\left(\mathrm{pH}_{\mathrm{PZC}}-\mathrm{pH}\right)+a\theta_P \tag{5.10}$$

5.3.5.2 最大吸着量の推定

表面被覆率 θ_i を吸着量 Q_i に変換するためにアルミノール基の吸着容量 Q_{MAX} が必要となる．リン酸の吸着容量は実験的に測定することもできるが，表面水酸基を吸着物質で飽和させることは実際上は極めて難しく，このため SCM では多くの場合，表面水酸基の総量は鉱物の結晶

構造から求められる．カオリナイトでは以下の式で計算することができる（He *et al.*，1997）．

$$Q_{MAX}=\frac{N_{Edge}\times A_{SSA}\times A_{Edge}/A_{Total}}{N_A} \tag{5.11}$$

ここで N_{Edge} は結晶端面におけるアルミノール基の密度，A_{SSA} は比表面積，A_{Edge} / A_{Total} は表面積全体に占める端面の面積比率, N_A はアボガドロ定数である．He *et al.*（1997）は White & Zelazny（1988）を参照し，カオリナイトの理想的な結晶構造から，N_{Edge} を 2/3×8.2 sites nm^{-2} と仮定している．実測値より A_{SSA} を 25.0 $m^2\ g^{-1}$，中石ら（2008）より A_{Edge}/A_{Total} を 15.4%として計算した結果，入来カオリナイトのアルミノール基の量は 34.95 mmol kg^{-1} と推定された．

5.3.5.3　リン酸吸着量計算

式(5.8), 式(5.10), 式(5.11)を用いてリン酸吸着量 Q_P の計算を行った．pH_{PZC} の値は端面の PZC として予測される値から 6.5 とした（Tombácz & Szekeres，2006）．logK_H はギブサイトにおける推定値を参考に 10 とした（Hiemstra *et al.*，1999b）．端面の電位はアルミノール基のみならずシラノール基の影響も受けるため，pH_{PZC} と logK_H は一致しない．K_P，b，a はフィッティングパラメータとし実験値から推定した．K_P は条件によらない一定値として，b は支持電解質濃度ごとに，a は各 pH，支持電解質濃度ごとにフィッティングで求めた．計算には MS-EXCEL を用い，フィッティングパラメータの最適化はソルバー機能を用いて最小二乗法により行った．

計算の際，まず pH によるリン酸イオンの化学種分布を熱力学的平衡計算により計算し，これをもとに式(5.8)に必要な $H_2PO_4^-$ の活量を平衡リン酸濃度から計算した. 方法には Hiemstra & Van Riemsdijk（1996）を参照し，溶液中のイオンの活量係数は Davis 式で求めた．Figure 5.1 にこの方法で計算したイオン強度 10 mM での pH によるリン酸の化学種分布を示す.

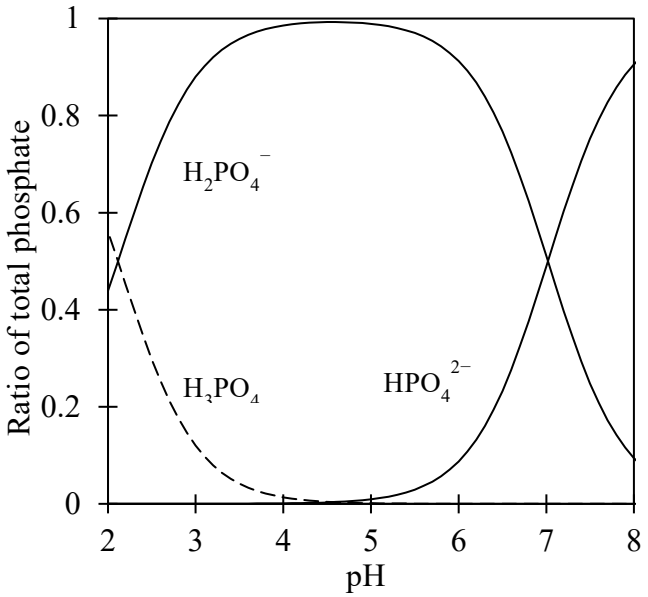


Figure 5.1 イオン強度 10 mM におけるリン酸の化学種分布

5.4 結果と考察

5.4.1 リン酸吸着量に及ぼす pH と支持電解質濃度の影響

次の Figure 5.2 にカオリナイトのリン酸吸着量とモデル計算による吸着等温線を示す.

pH による影響を見ると，リン酸の吸着量は pH 6 で最大となり，それより pH が増加しても減少しても吸着量は減少した．同様の結果は本研究と同じく平衡リン酸濃度が 1 mM 以下である He *et al.*（1997）や Bar-Yosef *et al.*（1988）で報告されている．一方で Chen *et al.*（1973a）や今井（1981）は pH4 付近で吸着量が最大となると報告している．この違いはカオリナイトの産地による表面構造や不純物の有無の差，また，支持電解質濃度や平衡リン酸濃度といった実験条件の違いに由来すると考えられるが，詳しくは明らかになっていない（Gérard，2016）.

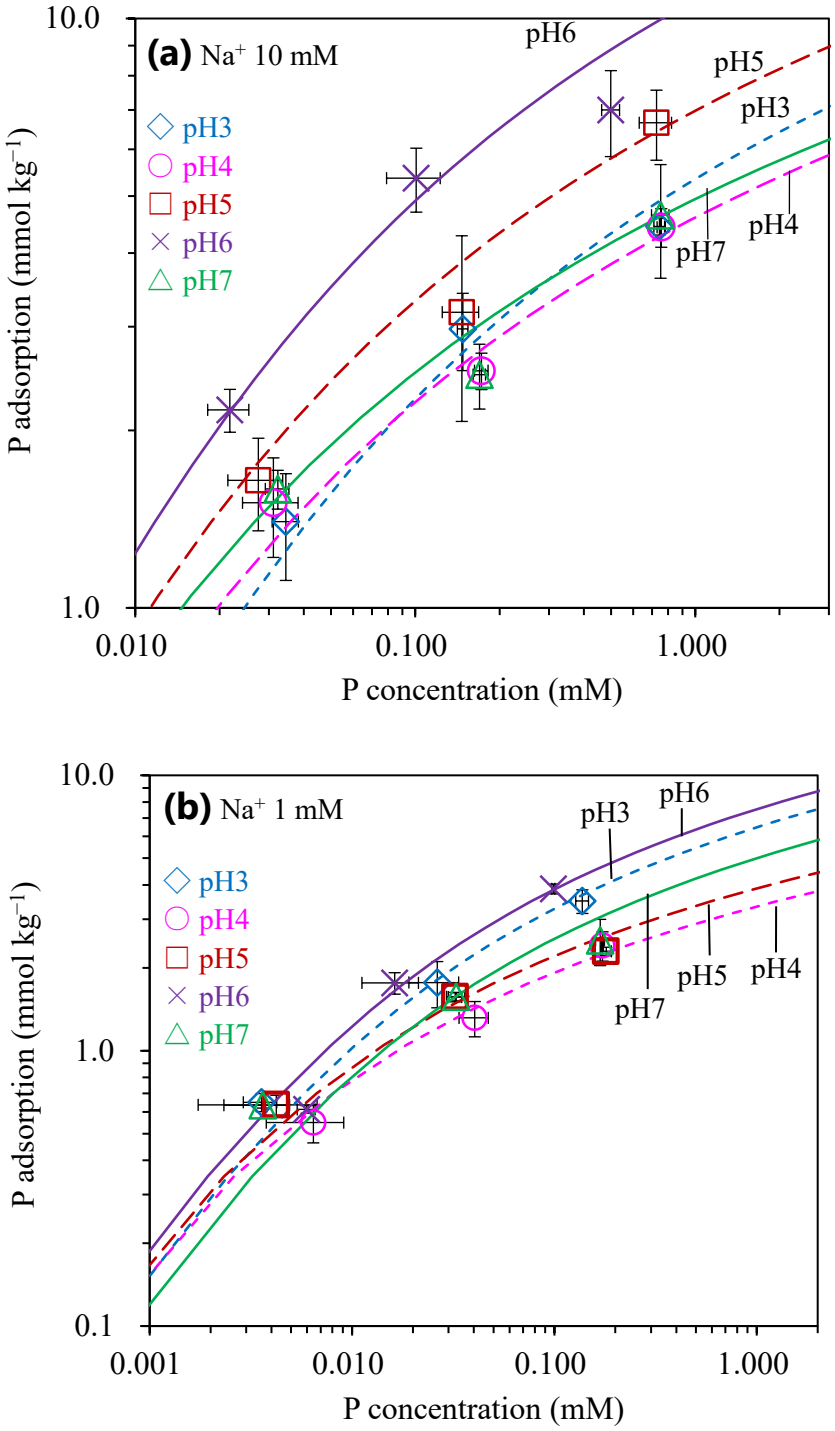


Figure 5.2 カオリナイトのリン酸吸着量と計算吸着等温線(a)(b)

Na^+濃度 10 mM(a)および 1 mM(b)

（マーカーは吸着量の測定値，曲線は計算吸着等温線を表す．エラーバーは標準偏差）

支持電解質濃度による影響をみると，初期リン酸濃度が等しい場合，pH 4–6 では支持電解質濃度が高い場合にリン酸吸着量が増加し，pH 3 ではこの関係は逆転した．例えば初期リン酸濃度 0.3 mM の場合のリン酸吸着量の測定平均値（±標準偏差）は，pH 6 では Na^+濃度 10 mM で 5.36（±0.67）mmol kg^{-1}，Na^+濃度 1 mM で 3.87（±0.16）mmol kg^{-1} であったのに対し，pH 3 では，Na^+濃度 10 mM で 2.97（±0.45）mmol kg^{-1}，Na^+濃度 1 mM で 3.45（±0.34）mmol kg^{-1} であった．同様の逆転現象は He *et al.*（1997）でも報告されている．以上のリン酸吸着特性をモデル曲線は定性的に再現した．$\log K_P$ = 7.33 でフィッティングは最適となった．本研究の式(5.1)の形に合わせ既往の研究で得られている $\log K_P$を計算したところ, Ioannou & Dimirkou（1997）では約 6.94，He *et al.*（1997）では 2.82–4.98 であった．それぞれ本研究とは使用しているモデルが異なるため厳密にはこれらの値を直接比較することはできないが，Ioannou & Dimirkou（1997）の値とは大きくは違わず，本研究のモデルはある程度妥当であると考えられた．

Table 5.1 に各条件における a の値と式から求められた $\theta_P = 0$ のときの Ψ_S の値を示す．

Table 5.1. リン酸吸着がない場合の計算カオリナイト表面電位 Ψ_S とモデルパラメータ a

	10mM (Na^+)		1mM (Na^+)	
pH	Ψ_S (V)	a (V)	Ψ_S (V)	a (V)
3	0.0901	−0.196	0.1019	−0.213
4	0.0643	−0.287	0.0728	−0.540
5	0.0386	−0.176	0.0437	−0.450
6	0.0129	−0.100	0.0146	−0.184
7	−0.0129	−0.286	−0.0146	−0.283

リン酸吸着がない場合の吸着面の電位は 101.9 mV から−14.6 mV までの値をとった．また条件ごとに a の値は異なる値となった．これは pH や支持電解質濃度の変化に応じて，リン酸吸着が表面電位に与える影響が変化していることを示している．a の値が負に大きいほど，リン酸吸着が吸着面に与える負電位が大きく，リン酸の吸着を抑制的にすると考えられる．a の値

は吸着量の大きな pH ほど小さくなる傾向がみられ，pH 6 で最小となった．支持電解質濃度の影響を見ると，pH 7 を除き 10 mM の場合に 1 mM の場合よりも a の絶対値は小さくなった．これは静電遮蔽効果により電位の絶対値が減少したためと考えられる．pH 7 では支持電解質濃度による測定吸着量の変化がほとんどなく，a の値もほぼ変わらなかった．b の値は Na^+濃度 10 mM の場合に 0.435，1 mM の場合に 0.492 となり，静電遮蔽効果の大小関係を反映して，遮蔽効果の小さい 1 mM の方が大きな値になった．以上から，リン酸吸着による吸着面の電位の変化率 a の違いがリン酸の吸着特性の違いに影響を及ぼしている可能性が示唆された．

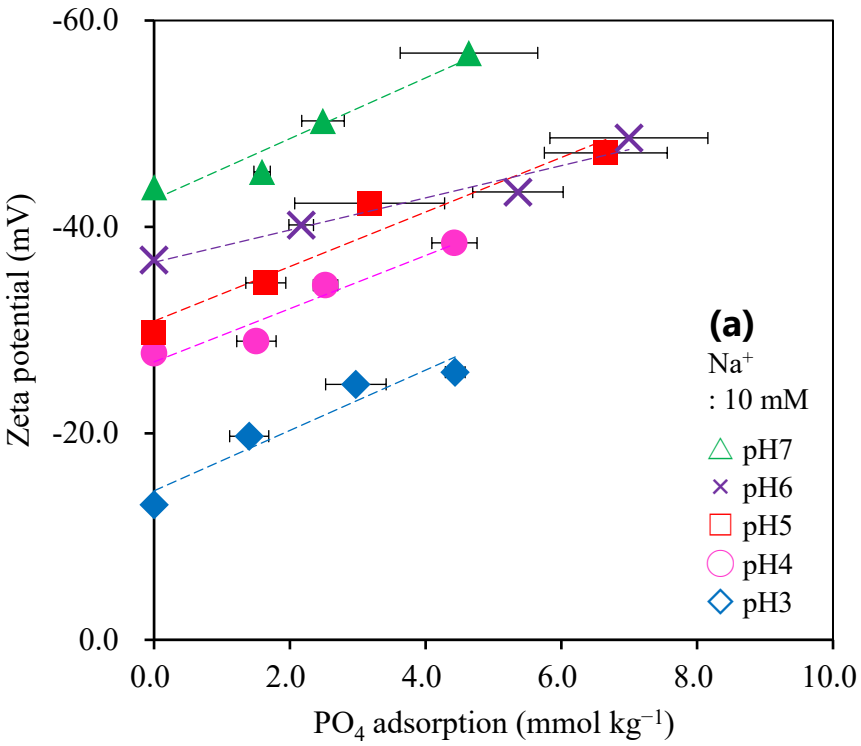
5.4.2 リン酸吸着による表面電位の変化

Figure 5.3 に Na^+濃度 10 mM および 1 mM におけるゼータ電位の実測値を示す．

Na^+濃度 10 mM，1 mM の場合ともに， pH の増加により変異荷電量の負への増加のためゼータ電位もまた負へ増加した．またリン酸吸着によりカオリナイトのゼータ電位は負に増大した．この結果は Table 5.1 に示した a が負値を取るフィッティング結果に適合する．そこであるリン酸吸着分率 θ_P におけるゼータ電位 $\zeta(\theta_P)$を $\zeta(\theta_P) = \zeta_0 + c\theta_P$ で表せると仮定し，c の値を実測値から線形回帰により求めた．結果を Table 5.2 に示す．

Table 5.2. リン酸吸着がない場合の実測カオリナイトゼータ電位 ζ_0 とリン酸吸着によるその変化量 c

	10mM (Na^+)		1mM (Na^+)	
pH	ζ_0 (V)	c (V)	ζ_0 (V)	c (V)
3	−0.0131	−0.116	−0.0113	−0.100
4	−0.0278	−0.081	−0.0307	−0.134
5	−0.0298	−0.100	−0.0385	−0.112
6	−0.0368	−0.053	−0.0405	−0.073
7	−0.0439	−0.091	−0.0478	−0.119



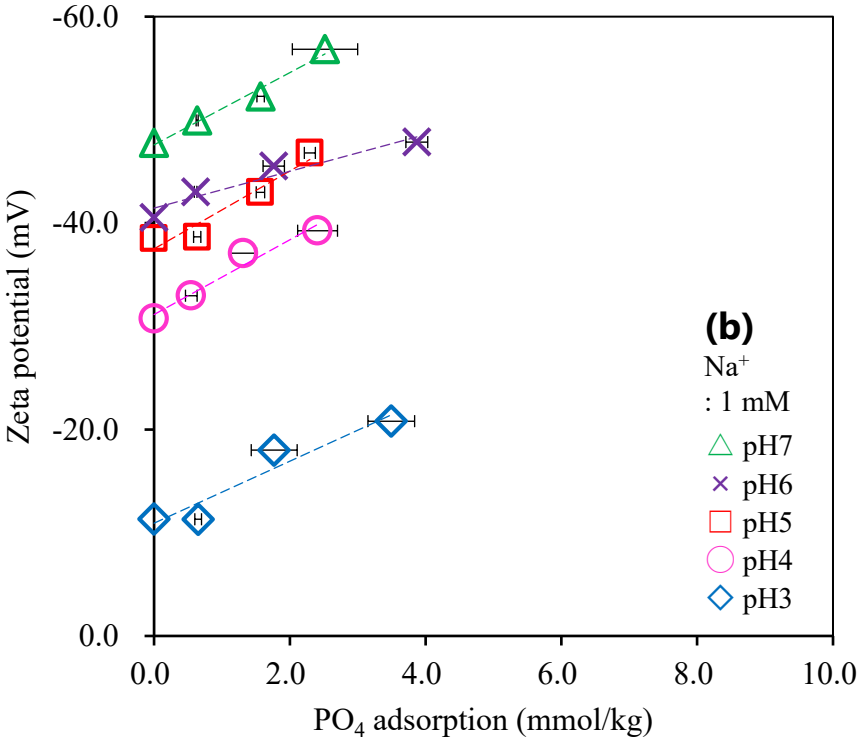


Figure 5.3 カオリナイトのゼータ電位のリン酸吸着による変化(a)(b)
Na^+濃度 10 mM(a)および 1 mM(b)
（破線は線形回帰直線．エラーバーは標準偏差）

Table 5.2 でζ_0は実測値であり，$c = d\zeta_0 / d\theta_P$ （V）である．c は a と同じく条件ごとに異なる値をとった. c の値は pH 6 で最小となるほか, pH 4–6 で 10 mM の場合に値が小さくなるなど，Table 5.1 の a の値の変化に対応する傾向がみられた．このことからフィッティングにより求めた a の値は，現象を反映した物理的に意味のある値であると考えられる．a の値が変化した原因として，吸着したリン酸のプロトン化や脱プロトン化が pH 変化により生じた可能性や，アルミノール基以外のシラノール基や永久負荷電部位の電位変化が影響した可能性，アルミノール基とリン酸の反応が pH により二座配位型などへ変化した可能性が考えられる．しかしながら原因の特定は本研究の結果からは困難であった．また c の大小関係は a とは完全には一致しなかった．これは，ゼータ電位が粒子の表面近傍のすべり面と呼ばれる部分の電位であり，また顕微鏡電気泳動法では変異荷電部位と永久負荷電部位それぞれの電位を平均化した電位が測定されるため，吸着面の電位とゼータ電位が完全には一致しないためと考えられる．

支持電解質濃度がゼータ電位に与える影響をみると，pH 4–7 では 10 mM の場合に 1　mM の場合と比較してゼータ電位の絶対値が減少し，静電遮蔽効果が認められたが，pH3 ではこの関係が逆転した．先に示したように pH3 ではリン酸吸着量に支持電解質濃度が与える影響も逆転している．これも後述するように，静電遮蔽効果の影響である．

a の値の変化の原因を明らかにするためには，カオリナイトの表面荷電特性を詳しく明らかにする必要がある．Figure 5.4 にリン酸吸着がない場合における Na^+と Cl^-の吸着量を示す．

カチオンとアニオンの吸着量が等しくなる pH を総電荷ゼロ点（PZNC）と呼ぶ．Na^+濃度 10 mM，1 mM ともに pH 3 で Cl^-の吸着量が Na^+の吸着量を上回った．pH 3 で Na^+濃度 1 mM の場合，溶液中には Na^+とほぼ等しい濃度の H^+が存在し，永久負荷電部位への H^+の吸着も生じていると考えられるが，Cl^-の吸着量は Na^+の吸着量よりはるかに大きいことから，これらの吸着量の合計を上回っていると考えられる．本研究において PZNC は pH 3 と pH 4 の間にあった．同

様の結果は Appel *et al*.（2003）や Ferris & Jepson（1975）で報告されている．この結果は，カオリナイト表面の電位分布は不均一であるものの，リン酸イオンの吸着に関わる吸着サイト近傍の電位が pH 3 以下では正，pH 4 以上では負が卓越することを示唆している．支持電解質濃度の増加はそれぞれの条件で正の電位，負の電位を抑える方向に働く．このような変化のため，リン酸吸着量に支持電解質濃度増加が与える影響は pH 3 で吸着を抑制し，それ以外の高 pH 側で吸着を促進したと考えられる．

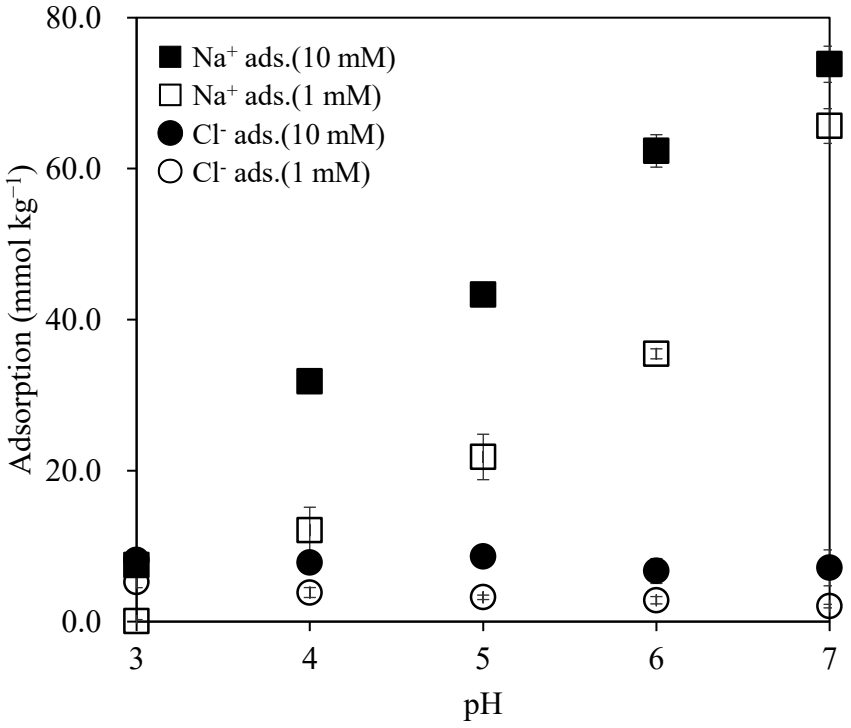


Figure 5.4 カオリナイトへの Na^+および Cl^-吸着量
（エラーバーは標準偏差）

このように PZNC は pH 3–4 の間にあったが，測定されたゼータ電位は pH 3–7 の範囲で常に負であり，等電点（IEP）は観察されなかった．Tombácz & Szekeres（2006）や Chassagne *et al*.（2009）も同様に，pH3–7 の範囲に IEP が存在しないことを報告している．カオリナイトではこのように IEP と PZNC が一致しないことが知られている．Tombácz & Szekeres（2006）はド

イツのツェットリッツカオリンで電位差滴定を行い，共通交差点（CIP）が観察されないことから層面に永久負荷電があること，また総プロトン電荷ゼロ点（PZNPC）の値から結晶端面の電荷ゼロ点が pH 6–6.5 の間にあることを推定している（この PZNPC を本研究では吸着面の電荷ゼロ点 pH_{PZC} とした）. 入来カオリナイトも同様に端面に変異荷電, 層面に永久負荷電を持ち, このような電荷の不均一性が IEP と PZNC の不一致を引き起こし，ひいてはリン酸吸着現象にも影響を与えていると考えられる．しかしながら，IEP と PZNC と pH_{PZC} の関係など，カオリナイトの表面荷電特性についてはさらなる研究が必要である．

5.4.3　リン酸吸着量の変化をもたらす要因

以上の結果から，pH や支持電解質濃度によるリン酸吸着量の変化には，He *et al.*（1997）が述べるリン酸種による反応性の違いのほかに，溶液条件による吸着面の電位変化率の違いが影響を与えていると考えられた．

吸着面の電位が正に増加すると負荷電を持つリン酸イオンは静電引力により吸着量を増加させる．ゲータイトにおいては pH が減少し正の変異荷電量が増加するほどリン酸吸着量が増加することが一般に知られている（Hiemstra & Van Riemsdijk，1996；Kanematsu *et al.*，2010）．カオリナイトにおいても, pH が減少すると正の変異荷電量が増加し負の変異荷電量は減少する．しかしながらカオリナイトのリン酸吸着は pH 6 で最大となり, この結果は変異荷電量の変化とは対応していない．カオリナイトではこのほかに，a の値，すなわち $d\Psi_S$ / $d\theta_P$ の pH による変化が強い影響を及ぼしたと考えられる．しかしながら，pH により a の値が変化した原因を明らかにするためには，カオリナイトの電位形成機構を明らかにする必要がある．

また He *et al.*（1997）が指摘したように，pH によるリン酸種およびアルミノール基の変化も影響を与えている．リン酸の吸着分率 θ_P が最大になるのは，式(5.5)より，$\theta_R \times \{H_2PO_4^-\}_S$ が最大となる pH である．pH が減少するとアルミノール基，リン酸の双方のプロトン化が進行して θ_R

と$\{H_2PO_4^-\}_S$が減少する. このためある pH を境に, pH の減少に伴い$\theta_R \times \{H_2PO_4^-\}_S$は減少する. 本モデルでは，このメカニズムを明確に表現した.

5.5 結論

入来カオリナイトへのリン酸吸着量は，平衡リン酸濃度が 1 mM 以下という本研究の条件では pH 6 で最大となった．また支持電解質濃度 1 mM と 10 mM におけるリン酸吸着量を比較した場合，pH 4–6 では支持電解質濃度が高い 10 mM の場合に吸着量が増加し，pH 3 では支持電解質濃度が低い 1 mM の場合に吸着量が増加した. 簡略化した SCM は，この実験結果を良く再現した．このモデルを用いて吸着現象を考察し，pH による吸着面の電位の変化と，吸着部位であるアルミノール基や溶液中のリン酸イオンに生じるプロトン化・脱プロトン化反応に加えて, リン酸の吸着それ自体による吸着面の電位の変化がリン酸吸着特性に強く影響していることを示した．カオリナイトの特徴的なリン酸吸着特性には特に吸着面の電位が影響するものと考えられるが，その電位形成機構は今後の研究課題である.

5.6 補遺：カオリナイトのリン酸吸着に対する ETLM の適用

本章ではカオリナイトのリン酸吸着に対してラングミュア吸着式に基づく簡略化した SCM を適用した．カオリナイトは表面に変異荷電部位と永久負荷電部位という異なる荷電部位を持つため，変異荷電部位のみを仮定する通常の SCM を適用することはできない．この補遺では参考としてカオリナイトに対する 1p*K*-CD-ETLM の適用例を示す.

モデルでは以下の反応式を仮定した（1p*K*-CD-ETLM の詳細は第 4 章を参照）.

$$> \mathrm{SOH}^{0.5-} + \mathrm{H}^+ \leftrightarrow > \mathrm{SOH}_2^{0.5+} \tag{5.12}$$

$$> \mathrm{SOH}^{0.5-} + \mathrm{M}^+ \leftrightarrow > \mathrm{SOH}^{0.5-}_\mathrm{M}^+ \tag{5.13}$$

$$> \mathrm{SOH}_2^{0.5+} + \mathrm{L}^- \leftrightarrow > \mathrm{SOH}_2^{0.5+}_\mathrm{L}^- \tag{5.14}$$

$$2 > \mathrm{SOH_2^{0.5+}} + \mathrm{PO_4^{3-}} \leftrightarrow (> \mathrm{SO})_2\mathrm{PO_2^{2-}} + 2\mathrm{H_2O} \qquad (5.15)$$

モデルでは永久負荷電部位の存在は考慮していない．またカオリナイトの変異荷電部位にはアルミノール基（>AlOH）とシラノール基（>SiOH）の 2 種類の表面水酸基が存在するが，ここでは単純化のため単一の表面水酸基（>SOH）として平均化して扱った．同様のアプローチは Heidmann *et al.*（2005）でも試みられている．ただし Heidmann *et al.*（2005）は本研究とは異なり，カチオン吸着に対するモデリングを目的としてモデルを組み立てている．カチオンとは異なり，リン酸は主にアルミノール基に吸着し，シラノール基には吸着しないと考えられる．このためリン酸吸着モデリングに対して表面水酸基を平均化して扱うことは厳密にはできないと考えられるものの，近似的には妥当としてモデル化した．

ETLM の適用のためまず支持電解質溶液中におけるパラメータの推定を行った．推定のための酸塩基滴定曲線として Heidmann *et al.*（2005）の測定値を用いた．Heidmann *et al.*（2005）では試料として結晶度の低いジョージアカオリナイト（KGA-2）が使用されている．KGA-2 の比表面積は 23.8 $m^2\ g^{-1}$ であり，入来カオリナイトの 25.0 $m^2\ g^{-1}$ に近い値を示すことから，入来カオリナイトと似た性質を持つと想定した．また試料のサイト密度 N_S は Heidmann *et al.*（2005）の推定値を参照し, 文献内で仮定されている表面水酸基密度 11.3 sites nm^{-2} に結晶端面の面積比率 20%をかけ，2.26 sites nm^{-2} とした．

次の Figure 5.5 に Heidmann *et al.*（2005）の酸塩基滴定曲線とモデル計算による結果を示す. また Table 5.3 にはモデル計算に用いたパラメータを示す. モデルパラメータでは後述する He *et al.*（1997）へのフィッティング結果も参照し，K_L^{θ} に K_M^{θ} より 100 倍近く大きな値を設定した．このためカチオンに比べアニオンの吸着が優勢となっている．Figure 5.5 の共通交差点（CIP）はこのため設定した PZC（pH 4.5）より若干塩基性側にシフトしている．

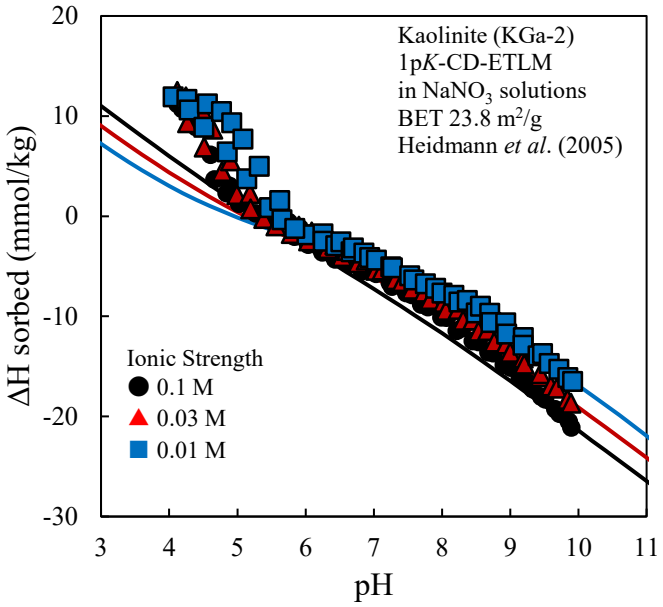


Figure 5.5 ETLM によるカオリナイトの酸塩基滴定曲線

マーカーは Heidmann *et al.*(2005)の測定値．実線は 1p*K*-CD-ETLM によるモデル曲線．

Table 5.3. カオリナイトに対する ETLM パラメータ

	General Property						1p*K* -CD-ETLM			
Data Source	Data type	Salt (ML)	A_S ($m^2\ g^{-1}$)	pH_{ZPC}	Cs ($g\ L^{-1}$)	C_1=C_2 ($F\ m^{-2}$)	N_S (nm^{-2})	$logK_M^{\theta}$	$logK_L^{\theta}$	$logK^{\theta}$ (DBB)
Heidmann et al.(2005)	Acid base titration	$NaNO_3$	23.8	4.5	50.0	0.45	2.2	-1.3	0.9	—
He et al.(1997)	PO_4 Edge	KCl	23.8	4.5	17.0	0.45	2.2	-1.5	1.1	17.8
Kosugi (This Study)	PO_4 Edge & Zeta	NaCl	25.0	4.5	40, 0.15	0.45	2.2	-1.5	2.9	16.5

Heidmann *et al.*（2005）の酸塩基滴定曲線は CIP より酸性側で急激にプロトン吸着量 ΔH が上昇する特異な形を示している．これは永久負荷電部位の影響と考えられ，Tombácz & Szekeres（2006）でも同様の測定結果が報告されている．低 pH では変位荷電部位に加えて永久負荷電部位に対するプロトンの吸着もまた生じると考えられる．この反応のために酸塩基滴定曲線はモデル計算値とは異なる特異な形を示すと考えられる．ここで用いている 1p*K*-CD-ETLM にはこのような永久負荷電部位の影響が加味されていないが，酸塩基滴定曲線のモデル計算値は CIP より塩基性側では測定値にフィットした．この範囲では永久負荷電部位のプロトン吸着に

対する影響は少ないと考えられた．またこの範囲では表面水酸基を>SOH に平均化しても酸塩基滴定曲線のモデリングが可能であった．

次にカオリナイトに対するリン酸吸着実験を行った文献のうち，Heidmann *et al.*（2005）と同じ KGA-2 を用いて吸着エッジ測定を行っている He *et al.*（1997）を対象に，リン酸吸着モデリングを試みた．モデル計算に用いたパラメータはすでに Table 5.3 に示している．次の Figure 5.6 に He *et al.*（1997）の吸着エッジと 1p*K*-CD-ETLM によるモデル計算結果を示す．

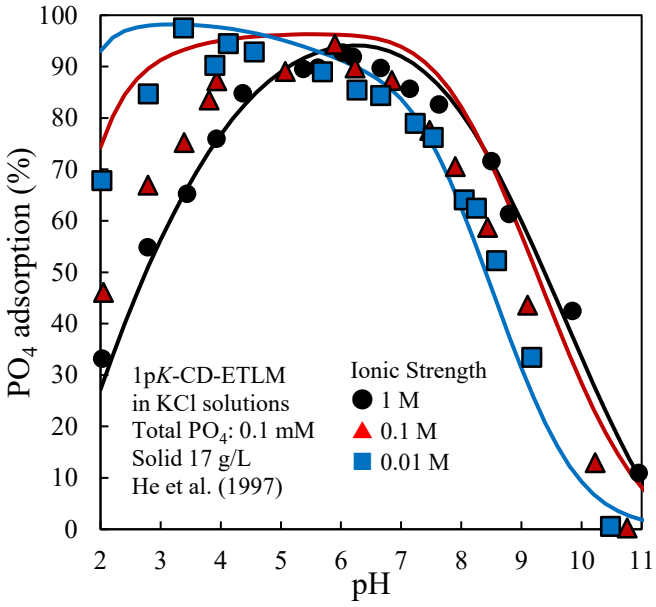


Figure 5.6 ETLM によるカオリナイトのリン酸吸着エッジ
マーカーは He *et al.*(1997)の測定値．実線は 1p*K*-CD-ETLM によるモデル曲線．

リン酸吸着量の測定値は pH 4~6 前後を境に低 pH になると減少してゆく．モデル計算ではこれを再現するために $\log K_L^{\theta}$ の値を $\log K_M^{\theta}$ に比較して高い値（1.1）に設定した．実際には，pH 低下に伴うリン酸吸着量の減少には，本章の本文で考察したように，永久負荷電部位の存在に起因する複雑な表面電位形成機構の影響が大きいと考えられる．今回のモデル計算ではこれを支持電解質アニオン種（Cl^-）の吸着反応によって近似した形になる．

モデル計算結果は測定値を定性的に再現した．特に KCl の濃度 1 M の条件については，優先的にフィッティングを行ったため，定量的にも近い予測値となった．しかしながら他の支持電解質濃度については，特に低 pH 領域において，測定値とモデル計算値に齟齬がみられた．このことからもカオリナイトへの SCM の適用には，永久負荷電部位の考慮と，アルミノール基とシラノール基からなるサイトの複雑性の考慮が不可欠であると考えられた．

次の Figure 5.7 に本章で測定したカオリナイトのリン酸吸着等温線を吸着エッジとして整理した結果を示す．

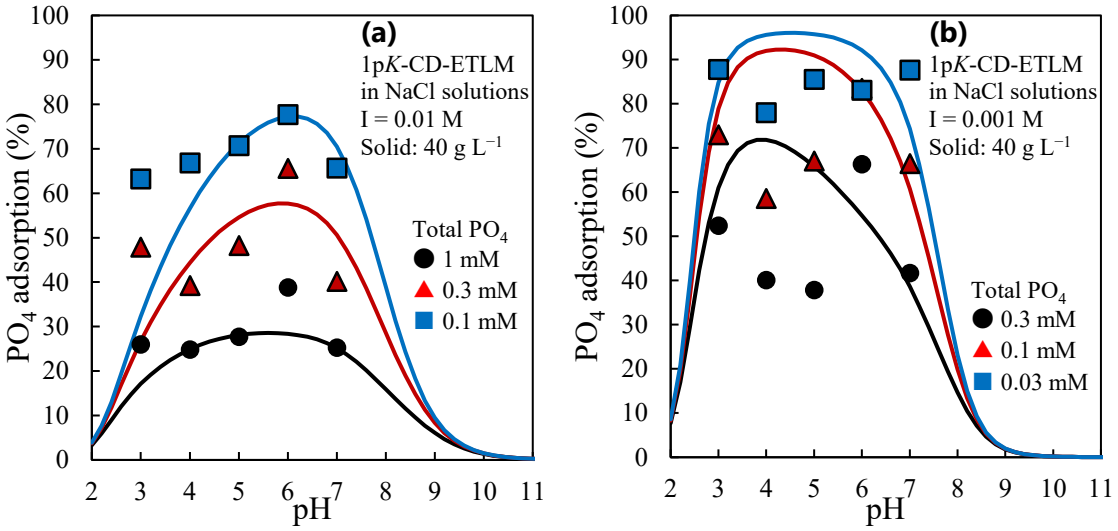


Figure 5.7 ETLM によるカオリナイトのリン酸吸着エッジと本研究における測定値(a)(b)
マーカーは本研究における測定値（NaCl 濃度 10mM(a)および 1mM(b)）．
実線は 1p*K*-CD-ETLM によるモデル曲線．

モデル計算結果を測定値に近づけるため，モデル計算では log K_L^{θ} の値を先の例よりもさらに高い値（2.9）に設定した．モデル計算値は NaCl 濃度 10 mM 条件（Figure 5.7(a)）において pH の影響を定性的に再現したが，NaCl 濃度 1 mM 条件（Figure 5.7(b)）においては定性的にも異なる結果となった．この結果はカオリナイトのリン酸吸着モデリングには 1p*K*-CD-ETLM よりさらに発展的なモデルの適用が必要なことを裏付けている．

最後に第 3 章で示したリン酸溶液中におけるカオリナイトのゼータ電位測定値と，1p*K*-CD-ETLM による拡散層電位 ψ_d の予測値を示す．

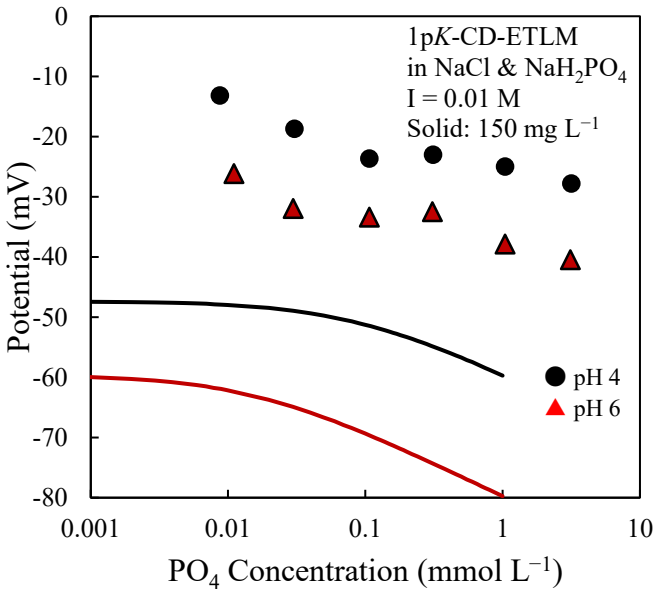


Figure 5.8 ETLM によるカオリナイトの拡散層電位と本研究におけるゼータ電位測定値
マーカーは本研究における測定値．実線は 1p*K*-CD-ETLM によるモデル曲線．

1p*K*-CD-ETLM による拡散層電位 ψ_d の計算値はゼータ電位の測定値に比較して顕著に低い値をとった．この不一致はカオリナイトの電位形成機構の複雑さを明かしている．分散凝集性のモデリングという観点からも，カオリナイトのような層状ケイ酸塩鉱物には 1p*K*-CD-ETLM は適用できず，他の発展的なモデルの適用が必要であることが明らかである．

カオリナイトへの重金属イオンの吸着については変異荷電部位と永久負荷電部位の 2 種類の荷電サイトを加味した SCM の適用が行われている（Peacock & Sherman, 2005；Heidmann *et al.*, 2005；Gu & Evans, 2008）．このようなモデルの適用がリン酸吸着についても必要と考えられるが，モデルの設計検討については今後の課題となっている．特に，上記の文献では変異荷電部位を 1 種類（>SOH）に平均化して扱っているが，リン酸のようなアニオンの内圏錯体形成反

応をモデリングする上では，アルミノール基とシラノール基の区別もまた必要になると考えられる．加えて，溶質吸着動態と表面電位変化の両方の予測を可能にするモデルの設計は上記の文献でも検討はされておらず，今後の重要な課題となっている．

第6章 総合考察

6.1 本研究の成果

本研究では農地環境の保全管理という関心のもと，土壌中に含まれる土壌粘土鉱物のリン酸吸着動態，および分散凝集動態の把握を目的に研究を行った．研究対象として代表的な土壌粘土鉱物であるカオリナイトとゲータイトを用い，分散凝集実験とリン酸吸着実験を行った．また表面錯体モデル（SCM）と DLVO 理論を活用し，吸着現象のメカニズムの解明と，モデルによる吸着動態および分散凝集動態の予測可能性を検証した．

本論文第 1 章には研究背景を概括した．

本論文第 2 章では研究の基礎となる吸着理論と分散凝集理論を整理した．

本論文第 3 章では吸光度法によって測定した安定度比と顕微鏡電気泳動法によって測定したゼータ電位を用いてカオリナイトおよびゲータイトの分散凝集動態を議論した．カオリナイト，ゲータイトのゼータ電位は pH や支持電荷室濃度，平衡リン酸濃度といった溶液条件によって変化し，安定度比はゼータ電位の増減に対応するようにして変化した．ゼータ電位・安定度比はそれぞれの鉱物の電位形成機構の特徴に伴い，鉱物ごとに異なる動態を示した．リン酸吸着には分散または凝集を促進させる効果があり，リン酸吸着がもともと存在した負電位をさらに減少させる場合には分散促進が，もともと存在した正電位を打ち消すときには凝集促進が認められた．均一電位モデルおよび不均一電位モデルに基づく DLVO 理論を適用し安定度比のモデリングを行った結果，特にゲータイトについて，粒子の急速凝集が生じる表面電位範囲の予測には均一電位モデルに基づく DLVO 理論も十分な結果を示した．このことから，溶液条件が表

面電位に及ぼす影響を正確に予測することができれば，均一電位モデルに基づく DLVO 理論と組み合わせ，急速凝集動態の予測が可能であると考察した．一方で緩速凝集領域の安定度比予測には不均一電位モデルに基づく DLVO 理論の適用が必要であった．不均一性電位モデルは表面電位の変動係数 *CV* をフィッティングパラメータとすることで安定度比の予測に適用できた．特にゲータイトの pH 6 条件において，リン酸が存在する場合に NaCl 溶液中での同ゼータ電位の場合に比べ安定度比が大きく分散的になる傾向が観察された．本研究ではこれを表面電位の不均一性の減少による付加的な分散促進効果のためではないかと考察した．ただしこのメカニズムについてはさらなる検討が必要である．

本論文第 4 章ではゲータイトの，第 5 章ではカオリナイトのリン酸吸着動態および表面電位特性を SCM により考察した．ゲータイトについては種々の文献での報告結果の解析を行い，本研究で開発した 1p*K*-CD-ETLM がリン酸吸着動態，およびゼータ電位（拡散層電位）について，従来のモデルに比べよい推測値を与えることを示した．このことは，1p*K*-CD-ETLM が従来のモデルに対して，サイトが持つ荷電量，サイト密度，および内圏錯体形成反応に対する CD アプローチの適用という点において，より現実に即したモデルであることを意味していると考えられた．1p*K*-CD-ETLM は特に等電点（IEP）の予測に十分な精度を示したが，一方でゲータイトのゼータ電位測定値の解釈の難しさもあり，ゼータ電位の定量的な予測にはまだ改善の必要が見られた．しかし急速凝集が生じる範囲である低電位条件（絶対値が±30 mV 程度以下）については測定値とモデル計算値に十分な一致がみられた．このため 1p*K*-CD-ETLM と DLVO 理論を組み合わせることでゲータイトの急速凝集が生じる溶液条件の推定が可能となると結論づけた．カオリナイトについては，変異荷電と永久負荷電を持つという電位形成機構の複雑さのため，ETLM のような発展的な SCM の適用ができず，競合ラングミュア吸着式に基づく簡略化した SCM の適用を行った．ここで開発した簡略化 SCM は，吸着面電位に関わる複数の

パラメータを設定することで，入来カオリナイトについての吸着実験値をよく再現した．モデルによる考察から，入来カオリナイトのリン酸吸着特性には，pH による吸着面の電位の変化と，吸着部位であるアルミノール基や溶液中のリン酸イオンに生じるプロトン化・脱プロトン化反応に加えて，リン酸の吸着それ自体による吸着面の電位の変化が強く影響していることを示した．ただし電位形成機構の複雑さのため，SCM による表面電位の予測は難しく，SCM と DLVO 理論を組み合わせた分散凝集動態予測は今後の課題となった．

6.2 今後の課題

今後の課題を「土壌粘土鉱物のリン酸吸着動態」「土壌粘土鉱物の分散凝集動態」の 2 点に分けて述べる．

6.2.1 土壌粘土鉱物のリン酸吸着動態について

本研究で開発した 1p*K*-CD-ETLM はゲータイトのリン酸吸着動態を正確に予測することに成功した．1p*K*-CD-ETLM の枠組みはその他の酸化物鉱物，たとえばフェリハイドライト，ヘマタイト，アルミナ，ギブサイトなどにも適用できると考えられる．またリン酸以外の，硫酸，ヒ酸，亜ヒ酸などの溶質にも同様に適用できると考えられる．これらについては既往の文献で 2p*K*-ETLM に基づいたデータベースの整理が行われている（Fukushi & Sverjensky, 2007b；Kitadai *et al*., 2018；Fukushi & Sverjensky, 2007a；Sverjensky & Fukushi, 2006a）．本研究の 1p*K*-CD-ETLM のフレームワークに基づいてデータベースの再整理を行うことで，データの質の向上が期待される．

カオリナイトのような層状ケイ酸塩鉱物のリン酸吸着動態および表面電位モデリングについては 1p*K*-CD-ETLM は適用できず，さらなるモデルの開発が今後の課題として残った．カオリナイトのカチオン吸着動態については変異荷電部位と永久負荷電部位の 2 種類を仮定した

SCM の適用が行われている（Peacock & Sherman，2005；Heidmann *et al.*，2005；Gu & Evans, 2008）．カオリナイトへのリン酸吸着動態については永久負荷電部位に加え，変異荷電部位を構成するアルミノール基とシラノール基を考慮したモデルの開発が求められる．また，溶質吸着動態と表面電位変化の両方の予測を可能にするモデルの開発はまだ不十分であり，今後の重要な課題となっている．特にそのためには，カオリナイトの表面電位形成機構の詳細な解析が求められる．

本研究では研究対象を 1 種類の土壌粘土鉱物が 1 種類の特異吸着物質（リン酸）を含む溶液中に懸濁しているという単純な系に限定した．実際の土壌環境はこのような単純な系ではなく，複数の土壌粘土鉱物，複数の溶質が，温度・pH・酸化還元状態などが刻々と変化する動的な環境にさらされた，いわゆる「複雑系」となっている．本研究で試みた基礎的なモデリングはこの複雑系を理解するための基礎的な知識を提供する．今後の研究の展開として，実際の土壌環境に理解に向けた研究の発展が考えられる．

6.2.2　土壌粘土鉱物の分散凝集動態について

本研究ではカオリナイト・ゲータイトの 2 種類の鉱物と，リン酸吸着現象を対象に，分散凝集動態の考察を行った．モデルに関しては不均一電位モデルの適用を行ったが，分散凝集動態の予測という当初の目的を達成するためには，現状で実験値に対するフィティングパラメータとして扱っている電位の変動係数について，その推定方法を確立する必要がある．また不均一電位モデルはあくまでも近似的なモデルである．実際に分散凝集動態を決定しているメカニズムについてはさらなる考察が求められている．

本研究ではカオリナイトおよびゲータイトに対するリン酸吸着を研究対象としたが，実際の土壌中の現象を理解するためには，他の鉱物・他の吸着物質が関わる分散凝集動態への研究・理解が求められる．すでに研究が行われている系も多いが，まだ十分なデータのない鉱物・吸

着物質も多く，今後の課題と言える．基本的な酸化物鉱物の表面電位および分散凝集動態のモデリングについては，1p*K*-CD-ETLM によるアプローチが期待できる．一方で層状ケイ酸塩鉱物など複雑な電位形成機構を持つ鉱物については新たなアプローチが求められる．

土壌環境中の物質動態を把握するためには，複数の鉱物・複数の吸着物質が同時に存在するヘテロ系についての理解が求められる．その際にも，本研究で用いた SCM および DLVO 理論によるアプローチを拡張するような形で，理解を進めてゆくことが期待される．序論で述べたように，土壌粘土鉱物の分散凝集動態は，土壌懸濁液の安定性のみならず，耕地の透排水性や膨潤性，表土における団粒形成やクラスト形成などの他の多くの土壌物理特性にも関係している（Summer，1992；土壌物理学会編，2002；取出・西村，2003；石黒，2017）．これらと安定度比・凝集速度係数を結びつけた研究はまだ多くなく，ミクロな視点の凝集速度理論と，マクロな物質動態を結びつけるような研究もまた今後の重要な課題となっている．

引用文献

英語文献

Ahmad, M.M. & Karube, J. (2005) Comparison of Critical Coagulation Concentration between Kaolinite and Montmorillonite under Different pH Conditions.，農業土木学会論文集，237，7−12.

Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R. & Arce, F. (2005)：Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface., Journal of Colloid and Interface Science，285，476–486.

Antelo, J., Fiol, S., Pérez, C., Mariño, S., Arce, F., Gondar, D. & López, R. (2010)：Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model.，Journal of Colloid and Interface Science，347，112–119.

Appel, C., Ma, L.Q., Rhue, R.D. & Kennelley, E. (2003)：Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility.，Geoderma，113，77–93.

Arai, Y. & Sparks, D.L. (2001)：ATR–FTIR Spectroscopic Investigation on Phosphate Adsorption Mechanisms at the Ferrihydrite–Water Interface.，Journal of Colloid and Interface Science，241，317−326.

Atkinson, R., Posner, A. & Quirk, J.P. (1967). Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. The Journal of Physical Chemistry. 71 (3). p.pp. 550–558.

Avena, M.J. (2006)：Acid-base behavior of clay surfaces in aqueous media.，　Somasundaran, P. (Ed)：Encyclopedia of surface and colloid science: Second edition，CRC Press，Volume 1，17−46.

Bar-Yosef, B., Kafkafi, U., Rosenberg, R & Sposito, G. (1988)：Phosphate Adsorption by Kaolinite and Montmorillonite：Ⅱ. Effect of Time, Ionic Strength, and pH.，Soil Science Society of America Journal，52，1580−1585.

Berka, M. & Rice, J.A. (2004)：Absolute aggregation rate constants in aggregation of kaolinite measured by simultaneous static and dynamic light scattering.，Langmuir，20，6152–6157.

Behrens, S.H., Christl, D.I., Emmerzael, R., Scurtenberger, P. & Borkovec, M. (2000)：Charging and Aggregation Properties of Carboxyl Latex Particles: Experiments versus DLVO Theory.，Langmuir，16，2566–2575.

Bolt, G.H. & Bruggenwert, M.G.M. (Eds) (1978)：Soil Chemistry: A. Basic Elements (Second Revised Edition)，Elsevier Scientific Publishing Company.（Bolt, G.H. & Bruggenwert, M.G.M.（編），岩

田進午ほか（訳）(1980)：土壌の化学，学会出版センター）

Boily, J.-F., Lützenkirchen, J., Balmès, O., Beattie, J. & Sjöberg, S. (2001)：Modeling proton binding at the goethite (α-FeOOH)–water interface.，Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects．179，11–27.

Brezonik, P.L. & Arnold, W.A. (2011)：Water Chemistry: An introduction to the chemistry of natural and engineered aquatic systems，Oxford University Press.

Chassagne, C., Mietta, F. and Winterwerp, J.C. (2009)：Electrokinetic study of kaolinite suspensions，Journal of Colloid and Interface Sciences，336，352–359.

Chen, Y.S., Butler, J.N. & Stumm, W. (1973a)：Adsorption of phosphate on alumina and kaolinite from dilute aqueous solutions.，Journal of Colloid and Interface Science，43，421–436.

Chen, Y.S., Butler, J.N. & Stumm, W. (1973b)：Kinetic study of phosphate reaction with aluminum oxide and kaolinite.，Environmental Science & Technology，7，327–332.

Chorover, J., Zhang, J., Amistadi, M.K. & Buffle, J. (1997)：Comparison of Hematite Coagulation by Charge Screening and Phosphate Adsorption: Differences in Aggregate Structure.，Clays and Clay Minerals，45，690–708.

Chow, R.S. (1991)：The stability of kaolinite-in-water dispersions.，Colloids and Surfaces，61，241–253.

Cordell, D., Drangert, J.-O. & White, S. (2009)：The story of phosphorus: Global food security and food for thought.，Global Environmental Change，19，292−305.

Criscenti, L.J. & Sverjensky, D.A. (1999)：The role of electrolyte anions (ClO_4^-, NO_3^-, and Cl^-) in di-valent metal (M^{2+}) adsorption on oxide and hydroxide surfaces in salt solutions.，American Journal of Science，299，828−899.

Davis, J.A., James, R.O. & Leckie, J.O. (1978)：Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes.，Journal of Colloid and Interface Science，63，480–499.

Derjaguin, B.V. & Landau, L.D. (1941)：Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes.，Acta Physicochimica USSR，14，633−662.

Devau, N., Hinsinger, P., Le Cadre, E., Colomb, B. and Gérard, F. (2011)：Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils.，Geochimica et Cosmochimica Acta，75，2980−2996.

Devau, N., Hinsinger, P., Le Cadre, E., Colomb, B. and Gérard, F. (2014)：Reply to the Comment by D.G. Lumsdon on “Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils” by N. Devau, P. Hinsinger, E. Le Cadre, B. Colomb and F. Gérard.,

Geochimica et Cosmochimica Acta, 124, 410–417.

Edzwald, J.K., Toensing, D.C. & Leung, M.C.-Y. (1976)：Phosphate adsorption reactions with clay minerals., Environmental Science & Technology, 10, 485–490.

Elimelech, M., Gregoty, J., Jia, X. & Williams, R.A. (1995)：Particle Deposition & Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation, Butterworth-Heinemann.

Essington, M.E. (2004)：Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach, CRC Press.

Ferris, A.P. & Jepson, W.B. (1975)：The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays., Journal of Colloid and Interface Science, 51, 245–259.

Fukushi, K. & Sverjensky, D.A. (2007a)：A predictive model (ETLM) for arsenate adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence., Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, 3717–3745.

Fukushi, K. & Sverjensky, D.A. (2007b)：A surface complexation model for sulfate and selenate on iron oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence., Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, 1–24.

Gaboriaud, F. & Ehrhardt, J.-J. (2003)：Effects of different crystal faces on the surface charge of colloidal goethite (α-FeOOH) particles: An experimental and modeling study., Geochimica et Cosmochimica Acta, 67, 967–983.

Gao, Y. & Acta, A. (2001)：Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution., Geochimica et Cosmochimica Acta, 65, 2361–2378.

Gérard, F. (2016)：Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils — A myth revisited., Geoderma, 262, 213–226.

Goldberg, S., Criscenti, L.J. (2008)：Modeling adsorption of metals and metalloids by soil components., Edited by Violante, A., Huang, P.M. Gadd, G.M.：Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environment, John Wiley & Sons, Inc., 215–264.

Goldberg, S. & Glaubig, R.A. (1987)：Effect of Saturating Cation, pH, and Aluminum and Iron Oxide on the Flocculation of Kaolinite and Montmorillonite., Clays and Clay Minerals, 35, 220–227.

Gu, X. & Evans, L.J. (2008)：Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite., Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, 267–276.

Hayes, K.F., Papelis, C. & Leckie, J.O. (1988)：Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces., Journal of Colloid and Interface Science, 125, 717–726.

He, L.M., Zelazny, L.W., Martens, D.C., Baligar, V.C. & Ritchey, K.D. (1997)：Ionic Strength Effects on Sulfate and Phosphate Adsorption on γ-Alumina and Kaolinite: Triple-Layer Model., Soil Science Society of America Journal, 61, 784–793.

He, Y.T., Wan, J. & Tokunaga, T. (2008)：Kinetic stability of hematite nanoparticles: the effect of particle sizes.， Journal of Nanoparticle Research， 10， 321–332.

Heidmann, I., Christl, I., Leu, C. & Kretzschmar, R. (2005)：Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling., Journal of colloid and interface science, 282, 270–82.

Helgeson, H.G., Kirkham, D.H. & Flowers, G.C. (1981)：Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5KB.， American journal of science， 281， 1249−1516.

Herrera Ramos, A.C. & McBride, M.B. (1996)：Goethite Dispersibility in Solutions of Variable Ionic Strength and Soluble Organic Matter Content.， Clays and Clay Minerals， 44， 286–296.

Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H. and Bolt, G. (1989a)：Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach. I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants.， Journal of Colloid and Interface Science， 133， 91–104.

Hiemstra, T., Wit, J. and Van Riemsdijk, W.H. (1989)：Multisite proton adsorption at the soil/solution interface of (hydr) oxides: A new approach. II. Application to various important (hydr) oxides. ， Journal of Colloid and Interface Science， 133， 105–117.

Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W.H. (1991)：Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr) oxides.， Colloids and Surfaces， 59， 7–25.

Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W.H. (1996)：A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model.， Journal of Colloid and Interface Science， 179， 488−508.

Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W.H. (1999a)：Effect of Different Crystal Faces on Experimental Interaction Force and Aggregation of Hematite.， Langmuir， 15， 8045–8051.

Hiemstra, T., Yong, H. and Van Riemsdijk, W.H. (1999b)：Interfacial Charging Phenomena of Aluminum (Hydr)oxides， Langmuir， 15， 5942–5955.

Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W.H. (2006)：On the relationship between charge distribution, surface hydration, and the structure of the interface of metal hydroxides.， Journal of Colloid and Interface Science， 301， 1−18.

Hogg, R., Healy, T.W. and Fuerstenau, D.W. (1966)：Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions.， Transactions of the Faraday Society， 62， 1638–1651.

Holthoff, H., Egelhaaf, S.U., Borkovec, M., Schurtenberger, P. & Sticher, H. (1996)：Coagulation Rate Measurements of Colloidal Particles by Simultaneous Static and Dynamic Light Scattering.， Langmuir， 12， 5541–5549.

Holthoff, H., Schmitt, A., Fernández-Barbero, A., Borkovec, M., Cabrerízo-Vílchez, M., Schurtenberger,

P. & Hidalgo-álvarez, R. (1997)：Measurement of Absolute Coagulation Rate Constants for Colloidal Particles: Comparison of Single and Multiparticle Light Scattering Techniques.， Journal of Colloid and Interface Science， 192， 463–470.

Holÿ, M. (1980)：Erosion and Environment， Pergamon Press Ltd.（ミロス・ホリー（著)，岡村俊一・春山元寿（訳）(1983)：侵食－理論と環境対策－，森北出版）

Honig, E.., Roebersen, G.. & Wiersema, P. (1971)：Effect of hydrodynamic interaction on the coagulation rate of hydrophobic colloids.， Journal of Colloid and Interface Science， 97–109.

Huang, X., Foster, G.D., Honeychuck, R.V. and Schreifels, J.A. (2009)：The Maximum of Phosphate Adsorption at pH 4.0: Why It Appears on Aluminum Oxides but Not on Iron Oxides., Langmuir, 25, 4450–4461.

Huang, Y., Yamaguchi, A., Pham, T. & Kobayashi, M. (2018)：Charging and aggregation behavior of silica particles in the presence of lysozymes.， Colloid and Polymer Science， 296， 145–155.

Ilg, K., Dominik, P., Kaupenjohann, M. & Siemens, J. (2008)：Phosphorus-induced mobilization of colloids: model systems and soils.， European journal of soil science， 59， 233−246.

Ioannou, A. & Dimirkou, A. (1997)：Phosphate Adsorption on Hematite, Kaolinite, and Kaolinite–Hematite (k–h) Systems As Described by a Constant Capacitance Model.， Journal of Colloid and Interface Science， 192， 119–128.

Israelachvili, J.N. (2011)：Intermolecular and surface forces third edition，Elsevier.（Ｊ・Ｎ・イスラエルアチヴィリ（著)，大島広行（訳）(2013)：分子間力と表面力，朝倉書店）

Kanematsu, M., Young, T.M., Fukushi, K., Green, P.G. & Darby, J.L. (2010)：Extended triple layer modeling of arsenate and phosphate adsorption on a goethite-based granular porous adsorbent.， Environmental science & technology， 44， 3388–3394.

Kanematsu, M., Young, T.M., Fukushi, K., Sverjensky, D.A., Green, P.G. & Darby, J.L. (2011)：Quantification of the Effects of Organic and Carbonate Buffers on Arsenate and Phosphate Adsorption on a Goethite-Based Granular Porous Adsorbent.， Environmental Science & Technology， 45， 561–568.

Kihira, H., Ryde, N. & Matijević, E. (1992a)：Kinetics of heterocoagulation: 1. A comparison of theory and experiment.， Colloids and Surfaces， 64， 317−324.

Kihira, H., Ryde, N. & Matijević, E. (1992b)：Kinetics of heterocoagulation: Part. 2—The effect of the discreteness of surface charge.， Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions， 88， 2379-2386.

Kitadai, N., Kishiuchi, K. & Tanaka, M. (2018)：A comprehensive predictive model for sulfate adsorption on oxide minerals.， Geochimica et Cosmochimica Acta， 238， 150−168.

Kobayashi, M., Skarba, M., Galletto, P., Cakara, D. & Borkovec, M. (2005a)：Effects of heat treatment

on the aggregation and charging of Stöber-type silica., Journal of colloid and interface science, 292, 139–147.

Kobayashi, M., Juillerat, F., Galletto, P., Bowen, P. & Borkovec, M. (2005b)：Aggregation and charging of colloidal silica particles: effect of particle size.， Langmuir， 21， 5761–5769.

Kobayashi, M., Yuki, S. & Adachi, Y. (2016)：Effect of anionic surfactants on the stability ratio and electrophoretic mobility of colloidal hematite particles.， Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects， 510， 190–197.

Kosmulski, M. (2011)：The pH-dependent surface charging and points of zero charge V. Update.， Journal of Colloid and Interface Science， 353， 1–15.

Kretzschmar, R. & Sticher, H. (1997)：Transport of Humic-Coated Iron Oxide Colloids in a Sandy Soil: Influence of Ca2+ and Trace Metals., Environmental Science & Technology， 31， 3497−3504.

Kretzschmar, R., Holthoff, H. & Sticher, H. (1998)：Influence of pH and Humic Acid on Coagulation Kinetics of Kaolinite: A Dynamic Light Scattering Study.， Journal of Colloid and Interface Science， 202， 95–103.

Liang, L. & Morgan, J.J. (1990)：Chemical aspects of iron oxide coagulation in water: Laboratory studies and implications for natural systems.， Aquatic Sciences， 52， 32–55.

Lichtenbelt, J.W.Th., Ras, H.J.M.. & Wiersema, P.. (1974a)：Turbidity of coagulating lyophobic sols.， Journal of Colloid and Interface Science， 46， 522–552.

Lichtenbelt, J.W.Th., Pathmamanoharan, C. & Wiersema, P. (1974b)：Rapid coagulation of polystyrene latex in a stopped-flow spectrophotometer.， Journal of Colloid and Interface Science， 49， 281–285.

Lin, W., Kobayashi, M., Skarba, M., Mu, C., Galletto, P. & Borkovec, M. (2006)：Heteroaggregation in binary mixtures of oppositely charged colloidal particles.， Langmuir， 22， 1038–1047.

Liu, H., Chen, T. & Frost, R. (2014)：An overview of the role of goethite surfaces in the environment.， Chemosphere， 103， 1–11.

Lumsdon, D.G. (2012)：Comment on “Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils” by Nicolas Devau et al. (2011).， Geochimica et Cosmochimica Acta， 92， 260–264.

Nagata, T., Fukushi, K. & Takahashi, Y. (2009)：Prediction of iodide adsorption on oxides by surface complexation modeling with spectroscopic confirmation.， Journal of Colloid and Interface Science， 332， 309−316.

Nagata, T. & Fukushi, K. (2010)：Prediction of iodate adsorption and surface speciation on oxides by surface complexation modeling.， Geochimica et Cosmochimica Acta， 74， 6000−6013.

Nguyen, M.N., Dultz, S., Tran, T. & Bui, A. (2013). Effect of anions on dispersion of a kaolinitic soil clay: A combined study of dynamic light scattering and test tube experiments.， Geoderma， 209， 209–

213.

Novich, B. & Ring, T. (1984)：Colloid stability of clays using photon correlation spectroscopy.， Clays and Clay Minerals， 32， 400–406.

Ohshima, H. (2001)：Approximate analytic expression for the electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle.， Journal of Colloid and Interface Science， 239， 587–590.

Ohshima, H. (2005)：Approximate expression for the electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle in a solution of general electrolytes.， Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects， 267， 50–55.

Peacock, C.L. & Sherman, D.M. (2005)：Surface complexation model for multisite adsorption of copper(II) onto kaolinite.， Geochimica et Cosmochimica Acta， 69， 3733–3745.

Penners, N.H.G. & Koopal, L.K. (1987)：The effect of particle size on the stability of haematite (α-Fe_2O_3) hydrosols.， Colloids and Surfaces， 28， 67−83.

Pham, D., Ishiguro, M., Tran, H. & Sato, T. (2014)：Influence of phosphate sorption on dispersion of a Ferralsol.， Soil Science and Plant Nutrition， 60， 356−366.

Rahnemaie, R., Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W.H. (2006)：A new surface structural approach to ion adsorption: Tracing the location of electrolyte ions.， Journal of Colloid and Interface Science， 293， 312–321.

Rahnemaie, R., Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W.H. (2007a)：Geometry, charge distribution, and surface speciation of phosphate on goethite.， Langmuir， 23， 3680–3689.

Rahnemaie, R., Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W.H. (2007b)：Carbonate adsorption on goethite in competition with phosphate.， Journal of Colloid and Interface Science， 315， 415–425.

Rao, F., Ramirez-Acosta, F.J., Sanchez-Leija, R.J., Song, S. & Lopez-Valdivieso, A. (2011)：Stability of kaolinite dispersions in the presence of sodium and aluminum ions.， Applied Clay Science， 51， 38–42.

Rietra, R.P.J.J., Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W.H. (2000)：Electrolyte Anion Affinity and Its Effect on Oxyanion Adsorption on Goethite.， Journal of Colloid and Interface Science， 229， 199–206.

Rietra, R.P.J.J., Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W.H. (2001)：Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite.， Environmental science & technology， 35， 3369–3374.

Sharpley, A.N., Daniel, T., Sims, T., Lemunyon, J., Stevens, R. & Parry, R. (2003)：Agricultural Phosphorus and Eutrophication - Second Edition.， US Department of Agriculture， Agricultural Research Service， ARS-149.

Sharpley, A., Jarvie, H.P., Buda, A., May, L., Spears, B. & Kleinman, P. (2013)：Phosphorus Legacy: Overcoming the Effects of Past Management Practices to Mitigate Future Water Quality Impairment.， Journal of Environment Quality， 42， 1308−1326.

Schudel, M., Behrens, S.H., Holthoff, H., Kretzschmar, R. & Borkovec, M. (1997)：Absolute Aggregation Rate Constants of Hematite Particles in Aqueous Suspensions: A Comparison of Two Different Surface Morphologies.， Journal of Colloid and Interface Science， 196， 241–253.

Siemens, J., Ilg, K., Lang, F. & Kaupenjohann, M. (2004)：Adsorption controls mobilization of colloids and leaching of dissolved phosphorus.， European journal of soil science， 55， 253−262.

Sposito, G. (2008)：The Chemistry of Soils (2nd edition)， Oxford University Press.

Sugimoto, T., Cao, T., Szilagyi, I., Borkovec, M. & Trefalt, G. (2018)：Aggregation and Charging of Sulfate and Amidine Latex Particles in the Presence of Oxyanions.， Journal of Colloid and Interface Science， 524， 456−464.

Summer, M.E. (1992)：The Electrical Double Layer and Clay Dispersion， Summer, M.E. & Stewart, B.A.：Soil Crusting: Chemical and Physical Processes， Lewis Publishers， 1−31.

Sun, Z., Liu, J. & Xu, S. (2006)：Study on improving the turbidity measurement of the absolute coagulation rate constant.， Langmuir， 22， 4946–4951.

Sverjensky, D.A. (2001)：Interpretation and prediction of triple-layer model capacitances and the structure of the oxide-electrolyte-water interface., Geochimica et Cosmochimica Acta, 65, 3643–3655.

Sverjensky, D.A. (2003)：Standard states for the activities of mineral surface sites and species.， Geochimica et Cosmochimica Acta， 67， 17–28.

Sverjensky, D.A. (2005)：Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: revisions for 1: 1 (M^+L^-) electrolytes.， Geochimica et Cosmochimica Acta， 69， 225−257.

Sverjensky, D.A. (2006)：Prediction of the speciation of alkaline earths adsorbed on mineral surfaces in salt solutions.， Geochimica et Cosmochimica Acta， 70， 2427−2453.

Sverjensky, D.A. & Fukushi, K. (2006a)：A predictive model (ETLM) for As (III) adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic data.， Geochimica et cosmochimica acta， 70， 3778−3802.

Sverjensky, D.A. & Fukushi, K. (2006b)：Anion Adsorption on Oxide Surfaces: Inclusion of the Water Dipole in Modeling the Electrostatics of Ligand Exchange.， Environmental Science & Technology， 40， 263–271.

Tejedor-Tejedor, M. & Anderson, M. (1990)：The protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility.， Langmuir， 6， 602−611.

Tiraferri, A., Hernandez, L.A.S., Bianco, C., Tosco, T. & Sethi, R. (2017)：Colloidal behavior of goethite nanoparticles modified with humic acid and implications for aquifer reclamation.， Journal of Nanoparticle Research， 19， 107.

Tombácz, E. & Szekeres, M. (2006)：Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite.， Applied Clay Science， 34， 105–124.

Usiyama, T. & Fukushi, K. (2016)：Predictive model for Pb(II) adsorption on soil minerals (oxides and low-crystalline aluminum silicate) consistent with spectroscopic evidence.， Geochimica et Cosmochimica Acta， 190， 134–155.

Van Emmerik, T.J., Sandström, D.E., Antzutkin, O.N., Angove, M.J. and Johnson, B.B. (2007)：31P solid-state nuclear magnetic resonance study of the sorption of phosphate onto gibbsite and kaolinite，Langmuir， 23， 3205–3213.

Verwey, E.J.W. & Overbeek, J.T.G. (1948)：Theory of the stability of lyophobic colloids.. Elsevier.

White, G.N. & Zelazny, L.W. (1988)：Analysis and Implications of the Edge Structure of Dioctahedral Phyllosilicates， Clays and Clay Minerals，36， 141–146.

Williams, D.J.A. & Williams, K.P. (1978)：Electrophoresis and zeta potential of kaolinite.， Journal of Colloid and Interface Science， 65， 79–87.

Xu, S., Liu, J. & Sun, Z. (2006)：Optical factors determined by the T-matrix method in turbidity measurement of absolute coagulation rate constants.，Journal of colloid and interface science，304，107–114.

Xu, C.-Y., Deng, K.-Y., Li, J.-Y. & Xu, R.-K. (2015)：Impact of environmental conditions on aggregation kinetics of hematite and goethite nanoparticles.， Journal of Nanoparticle Research，17，394.

Xu, C.-Y., Xu, R.-K., Li, J.-Y. & Deng, K.-Y. (2017)：Phosphate-induced aggregation kinetics of hematite and goethite nanoparticles.， Journal of Soils and Sediments，17，352–363.

日本語文献

足立泰久 (2011)：コロイド界面現象の動的基礎（上），株式会社イセブ.

足立泰久 (2003)：10.3 腐植物質のコロイド化学的機能，足立泰久・岩田進午編：土のコロイド現象―土・水環境の物理化学と工学的基礎，学会出版センター，399–407.

石黒宗秀 (2003)：10.2 界面活性剤とその作用，足立泰久・岩田進午編：土のコロイド現象―土・水環境の物理化学と工学的基礎，学会出版センター，384–399.

石黒宗秀 (2017)： Ⅰ　土壌における界面電気現象と農業・環境，日本土壌肥料学会編：土壌と界面電気現象－基礎から土壌汚染対策まで－，博友社，9–38.

今井秀夫 (1981)：火山灰土壌のリン酸吸着について ：リン酸吸着に及ぼす平衡 pH の影響，日本土壌肥料科学雑誌，52，11–19.

大井節男 (2003a)：9.1 吸着の古典理論，足立泰久・岩田進午編：土のコロイド現象―土・水環境の物理化学と工学的基礎，学会出版センター，323–327.

大井節男 (2003b)：9.2 平衡の熱力学の基礎，足立泰久・岩田進午編：土のコロイド現象―土・水環境の物理化学と工学的基礎，学会出版センター，327–332.

大井節男 (2003)：9.3 吸着における拡散平衡，足立泰久・岩田進午編：土のコロイド現象―土・

水環境の物理化学と工学的基礎，学会出版センター，333–344.
大井節男 (2003)：9.4 吸着理論の発展，足立泰久・岩田進午編：土のコロイド現象―土・水環境の物理化学と工学的基礎，学会出版センター，344–360.
大島広行 (1995)：第 1 章　ゼータ電位の基礎，北原文雄・古澤邦夫・尾崎正孝・大島広行：ゼータ電位　微粒子界面の物理化学，サイエンティスト社，1–49.
大島広行 (2017)：基礎から学ぶゼータ電位とその応用，公益社団法人日本化学会コロイドおよび界面化学部会.
尾崎正孝 (1995)：第 2 章　ゼータ電位測定法と測定の実際，北原文雄・古澤邦夫・尾崎正孝・大島広行：ゼータ電位　微粒子界面の物理化学，サイエンティスト社，51–89.
小原洋，閣田裕介，神山和則，大倉利明，前島勇治，若林正吉，神田隆志 (2016)：包括的土壌分類第 1 次試案に基づいた 1/20 万日本土壌図，農業環境技術研究所報告，37，133–148.
軽部重太郎，杉本英夫，藤平雅巳，中石克也 (1998)：アロフェンとイモゴライトの分散凝集と荷電特性，農業土木学会論文集，196，103–110.
小林幹佳 (2010)：水中に懸濁した微粒子の凝集分散：基礎理論とその適用性，塗装工学，45，419–432.
後藤逸男 (2001)：13.土壌の有効成分，犬伏和之・安西徹郎編：土壌学概論，朝倉書店，11–20.
近藤精一・石川達雄・安部郁夫 (2001)：吸着の化学　第二版，丸善株式会社.
近藤文義・國武昌人・野木芳幸・小出かおる (1999)：分散剤の添加に伴うカオリナイトの粒径加積曲線とゼータ電位の変化，農業土木学会論文集，200，45–52.
末継淳・佐藤孝・金田吉弘・佐藤敦 (2003)：土壌―水系におけるコロイド担体輸送，農業土木学会論文集，228，71–76.
鈴木克祐・足立一日出・関口哲生・吉田修一郎・中野恵子・加藤英孝 (2005)：亀裂の発達した転換畑における懸濁物質およびリンの暗渠流出，日本土壌肥料学雑誌，76，43–47.
高橋英一 (2010)：Ⅰ　肥料になった鉱物―リン鉱石の光と影―，日本土壌肥料学会編：文化土壌学から見たリン，博友社，191–194.
田中治夫，村田智吉 (2018)：土壌環境調査・分析法入門，講談社.
谷昌幸 (2017)：6-1-5 肥料使用量の削減，大竹久夫ほか編：リンの事典，朝倉書店，200–201.
谷山一郎 (2002)：Ⅷ　農林地からの土壌流出に伴うリン流出をモニタリングする，日本土壌肥料学会監修：環境負荷を予測する―モニタリングからモデリングへ，博友社，127–142.
土壌物理学会編 (2002)：新編　土壌物理用語事典，普賢堂.
取出伸夫，西村拓 (2003)：7.3 コロイドの凝集分散と土の透水性，足立泰久・岩田進午編：土のコロイド現象―土・水環境の物理化学と工学的基礎，学会出版センター，276–291.
長﨑晋也 (2003)：7.1 地層中におけるコロイドの形成と移動，足立泰久・岩田進午編：土のコロイド現象―土・水環境の物理化学と工学的基礎，学会出版センター，251–267.

中石克也，大井節男，栗原陽雄 (2008)：粒子間相互作用が希薄な粘土コロイド分散系の粘土に及ぼす影響，粘土科学，47，19–24.
中島謙一 (2017)：2-3-6 リン鉱石の採掘量と枯渇問題，大竹久夫ほか編：リンの事典，朝倉書店，68–69.
中本洋，橋本均，中津智史，志賀弘行 (2012)：北海道耕地土壌の理化学性の実態及び年次推移 (1959～2007 年)，北農，79，40–48.
南條正巳 (1989)：土壌とリン酸イオンの化学的反応に関する研究，農業環境技術研究所報告，6，19–73.
南條正巳 (2010)：Ⅴ　土壌のリン，日本土壌肥料学会編：文化土壌学から見たリン，博友社，129–146.
西村拓，三原真智人 (2003)：7.2 土壌表層の侵食とコロイドの輸送，足立泰久・岩田進午編：土のコロイド現象―土・水環境の物理化学と工学的基礎，学会出版センター，267–279.
日本粘土学会編 (2009)：粘土ハンドブック 第三版，技報堂.
花井哲也 (1978)：膜とイオン，化学同人.
早川敦 (2018)：第 3 章　流域から河川へのリン流出機構，柴田英昭編：森林と物質循環，共立出版，61–102.
平舘俊太郎，足立泰久 (2003)：10.1 土壌中のイオンの挙動と吸着モデル，足立泰久・岩田進午編：土のコロイド現象―土・水環境の物理化学と工学的基礎，学会出版センター，375–284.
古澤邦夫 (1995)：第 3 章　ゼータ電位はなぜ重要か，北原文雄・古澤邦夫・尾崎正孝・大島広行：ゼータ電位　微粒子界面の物理化学，サイエンティスト社，91–151.
松中照夫 (2018)：新版　土壌学の基礎－生成・機能・肥沃度・環境－，一般社団法人農山漁村文化協会.
三島慎一郎 (2017)：6-1-7 リンの農業利用と環境問題，大竹久夫ほか編：リンの事典，朝倉書店，204–205.
山口紀子 (2003)：10.4 土壌コロイドのが誘発する沈殿反応，足立泰久・岩田進午編：土のコロイド現象―土・水環境の物理化学と工学的基礎，学会出版センター，407–420.
和田信一郎 (2003)：1 章　土の中にある多様なコロイド，足立泰久・岩田進午編：土のコロイド現象―土・水環境の物理化学と工学的基礎，学会出版センター，15–41.

謝辞

指導教官であり本論文の主査を引き受けてくださいました北海道大学大学院農学研究院 石黒宗秀教授に心より感謝を申し上げます．先生には学部生のころからの長きにわたる親身な指導をいただきました．先生のご指導なしに本論文に関わる研究の完成はなりませんでした．またお忙しい中本論文の副査を引き受けてくださいました北海道大学大学院農学研究院土壌学研究室波多野隆介教授，同土壌保全学研究室柏木淳一講師にも心より感謝を申し上げます．本論文執筆にあたってそのほかにも多くの方のご指導を賜りました．金沢大学環日本海域環境研究センターの福士圭介准教授には 2017 年から 2018 年に渡って表面錯体モデリングについてご指導を賜りました．金沢大学環日本海域環境研究センターには本研究の一部を福士准教授との共同研究として若手研究者育成共同研究「種々の有害元素-鉱物系における吸着挙動の解析とモデリングデータベースの構築」（2018 年）に採択いただきました．北海道大学大学院工学研究科環境地質学研究室 佐藤努教授には地球化学モデリングの基礎についてご指導賜りました．Wageningen 大学 Luuk K Koopal 教授には筆者の修士課程在学期間中の 2015 年 5 月から 7 月の間，集中講義として吸着現象の科学についてご指導賜りました．他にも学会等の機会にて，多くの先生方に様々なご意見，ご指導を賜りました．記して皆様に感謝申し上げます．

本研究において，鉱物試料の粒形測定では北海道大学創成科学研究棟オープンファシリティの「ゼータ電位・粒度分布測定装置 ベックマン・コールター Delsa Nano HC」を，比表面積測定では同オープンファシリティの「吸着測定装置 ユアサアイオニクス Autosorb 6AG」を，電子顕微鏡写真撮影では北海道大学農学研究院生物組織構造解析センターの「高分解能走査型電

子顕微鏡 日本電子 JSM-6301F」をお借りしました．記して感謝申し上げます．

北海道大学大学院農学院土壌保全学研究室の学生の皆様には日常的に様々な助言，励ましを頂きました．また現在の職場である道総研中央農業試験場岩見沢試験地の皆様には，本論文の執筆に当たって様々なご配慮をいただきました．本論文を成すにあたって他にも様々な方の御協力，御支援を賜りました．皆様に深く感謝を申し上げます．

末筆ながら，筆者のこれまでの研究生活を支えてくれた妻へ，心より感謝を申し上げます．