

滞積粘土層の成因とその土性(その2)

(Soil technology の立場から)

3.2 溶出コロイドの海中での沈殿

日本ではその地形的特質からチュウ積粘土層や新しい洪積粘土層は、大部分が海成粘土層であることが多いから、海成粘土層の生成についてさらに2, 3の考察を進めることとしよう。

すでに前節において、風化作用によって生成されたコロイドや溶出イオンが、各種の物理的化学的作用のもとで溶出したり沈殿する条件について述べてきた。これらの風化生成物は自然の侵食、運搬作用によって最終的に海中に運びこまれるが、海岸では多くのものが沈殿する条件になっているので、凝集、綿毛化した土粒子とコロイドは特有の海成粘土層を形成する。風化作用によって生成されたコロイドやイオンの中で、粘土層の滞積に加わらなかったイオンは主として Na^+ と K^+ であって、このイオンは海中に長年月かかって次第に蓄積されていく。したがって現在の海水中の塩類濃度から逆に地球の年令を計算することも可能なわけである。

前節で述べた風化生成物の海中での沈殿作用を図式的に図-14に要約して示した。

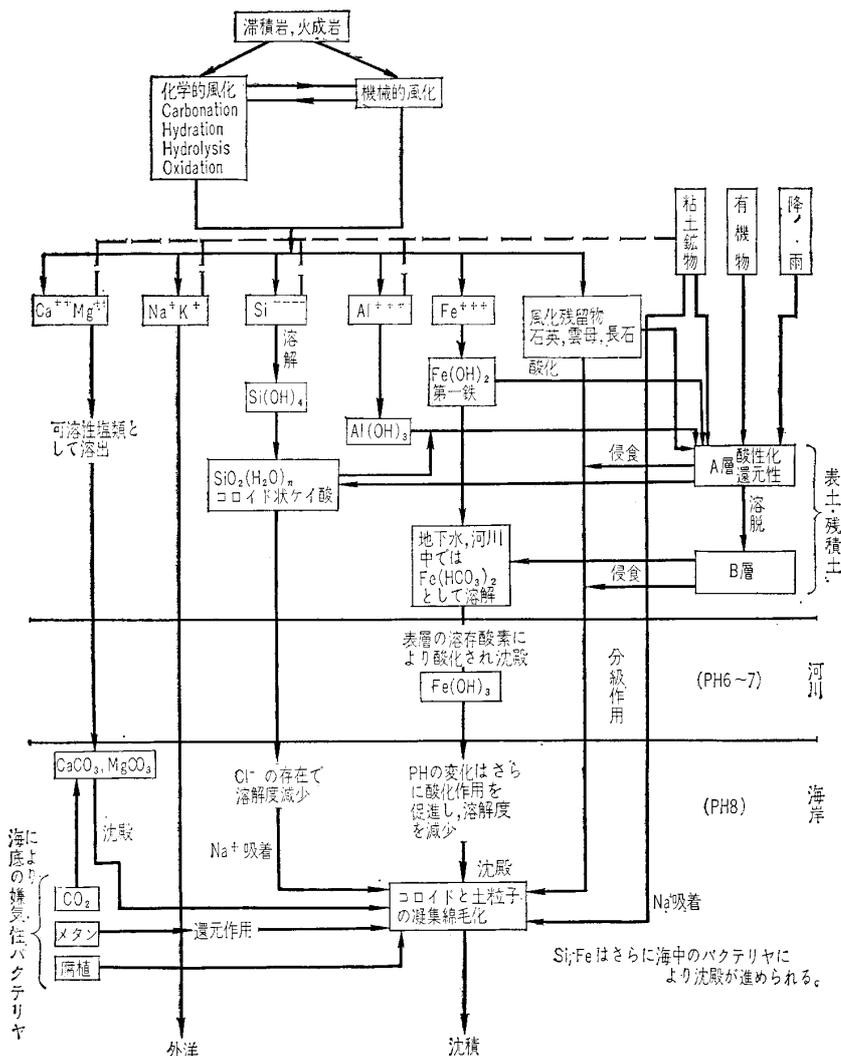
海中において多くの風化生成物のコロイドが凝集沈殿する過程を図-14に示した。しかし粘土中にあるコロイド状態のFe, Al, Si, だけを厳密に求めることは非常にむずかしいので、図-14の結果を実在の粘土の正確な分析値で表わすことはできないが、比較的類似した分析値で示すことは可能である。簡単な方法として土壌分析法で行なわれている、土壌風化分の分析法に従い、大阪の海成チュウ積粘土の分析結果を図-15に示した。この分析において、ケイ酸コロイドはその分離定

量が大そうハン雑であるので省略したが、5. で述べるようにFe, Alコロイドと同じくかなりの量のコロイド状ケイ酸が含まれているものとみてよいだろう。

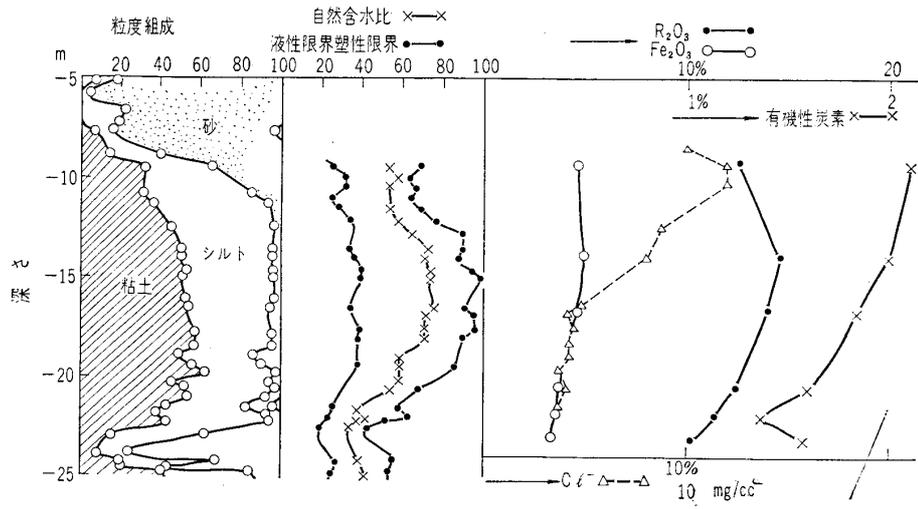
粘土コロイドに関し、粘土鉱物については周知のことが多いので、以下粘土鉱物以外の非結晶コロイドとその土性との関係を中心に話をすすめることにする。

4. コロイドについて

4.1 コロイドとは何か



粘土鉱物は生成の過程が十分明らかでないので点線で示した。
図-14 海成粘土の滞積作用を示す説明図



R₂O₃ は土壌試験法の土の風化物の分析法にしたがい 20% 熱塩酸で処理されたため実際のコロイド量以上に分析値が出ているものと思われる。

図-15 大阪のチュウ積海成粘土における土のコロイドと土性の関係

コロイドということばは 1861 年イギリスの化学者グラハム (T. Graham) によってはじめて使われた。その後顕微鏡や電子顕微鏡によってコロイドの研究が進み、コロイドというものは単に粒子の大きさだけで決められるものであることがわかった。その粒子の大きさが 0.1 μ よりも小さく 1 m μ よりも大きいもの、すなわち 1,000 Å より 10 Å までの大きさの粒子のことをコロイド粒子と呼んでいる。この範囲の粒子は水中でセルロハン膜やぼうこう膜などを透過することはできないが、かといって他の大きい粒子のように沈殿もしないでいわゆるブラウン運動によって長時間溶液中に分散しているものである。

したがってコロイドというものは物質の種類の違いではなく物質の状態の違いであって、われわれ人間の肉体をはじめその日常生活とコロイドは実に密接な関係のあるものである。たとえばコロイドの種類をその例をあげて示すと、

- | | | |
|---------|----------------------------------|--------|
| 粒子コロイド | 霧、煙、クリーム、ガラス、セメント。 | 疎水コロイド |
| ミセルコロイド | 分子が 50~100 分子集まってできるもので、石ケンなど。 | 親水コロイド |
| 分子コロイド | タン白質、ゴム、粘土、鋳物、コロイド状ケイ酸などの高分子化合物。 | |

その他のコロイド

コロイドはまた上のように親水と疎水の二つの型に分けられる。第一の型では粒子と水分子との間に強い相互作用が働き、それがコロイド溶液の安定化に役立っている。第二の型では粒子と分子間にこのような引力が働かず、したがって親水ゾルに比べて安定度が悪く容易に沈殿する。一般に疎水ゾルの粒子は親水ゾル粒子より大きい。さらに疎水ゾルはある物理学的変化によって沈殿すると、この変化を逆行させてゾルに戻すことは容易では

ないが、一方親水ゾルはこの点について一般に可逆である。二つの型のゾルの間に、はっきりとした境界はないが、この区分は有用である。ケイ酸は親水ゾルを形成する物質の例であり、一方油煙からつくる墨は疎水ゾルをつくる。親水ゾルは一般にその分子の表面や端部に COOH や OH のような親水基があり、これが水との水和に強く作用しているものと考えられている。

コロイド粒子は電荷を有する。そして電荷には二通りの生じ方がある。すなわち液体からの吸着に

よるか、あるいは粒子物質の直接のイオン化によるのである。粘土コロイド中の 2, 3 の重要なコロイドの電荷は次のようである。

- | | |
|-----------|--------|
| 正 | 負 |
| 水酸化アルミニウム | ケイ酸 |
| 水酸化第二鉄 | 水酸化第二鉄 |
| | 腐植コロイド |
| | 粘土鋳物 |

水酸化第二鉄はコロイド周囲に吸着されるイオンの種類によって正、負どちらのコロイドにもなりうるが、普通は正のコロイドである場合が多い。

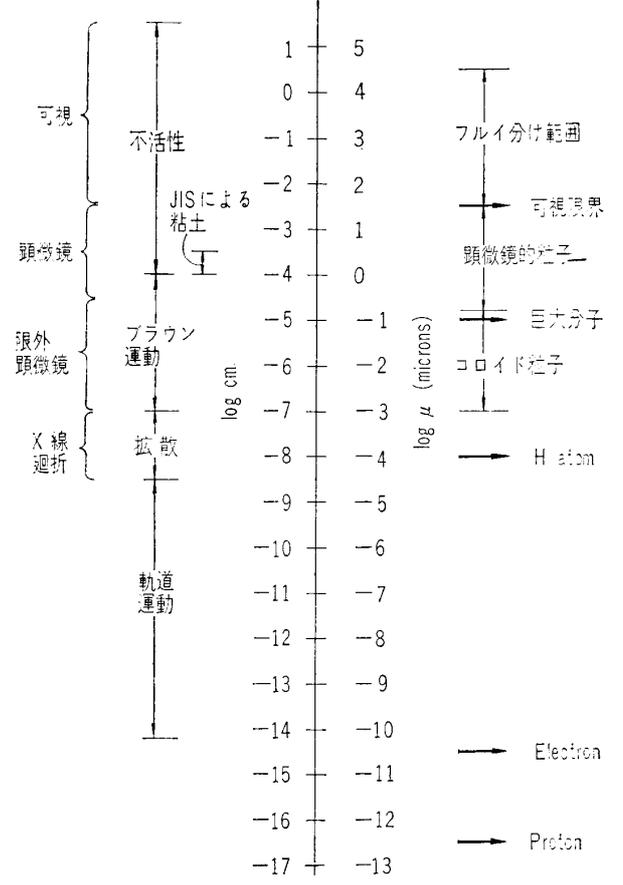


図-16

粘土中のコロイドの多くは、水に対して大きな親和力を持ち、含水状態ではゼリー状の物性を示して、粘土のあらゆる力学的性質の根源をつくっている。

コロイドの粒径を可視的な大きい粒子と分子原子などのような小さいものとを比較して図-16 に示した。

4.2 粘土コロイド

土のコロイドにおいては結晶性のコロイドだけを取りだして分析すると他の分子コロイドと違って 2~3 種類以上の鉱物が含まれているし、とくに 2μ くらいの粒径のところから一次鉱物と二次鉱物の比率が急に変化していることがわかった。

マーシャル (Marshall) (1935) の研究によると 2μ 以下の粒径から粘土鉱物が含まれるようになり、1μ~500 mμ においてはほとんど粘土鉱物からできていることを示している。一方トラオ (Truog) (1936) は長石が細分されてできる粒径の限界は 4~3 μ までであって 2μ 以下の粒径では長石がほとんどないことを報告している。

これらの粘土コロイドに関する研究は 1930 年代に盛んに行なわれて粘土に関する共通的な概念ができあがった。すなわち土の微粒子は粒径が 1μ 以下になると一次鉱物はほとんどなくなり、粘土鉱物が主体となりその物理的・化学的性質はほぼ一定したものであって、また粒径の関数として粘土の性質を示すとほぼ 1μ くらいの粒径において物理化学的な性質が急に変化することが認められるようになった。このような研究の結果、粘土の場合はコロイドの限界を 0.1μ におくことは無理であるから、US. Bureau of Soils System において 1μ 以下のものが粘土コロイドと定められ、わが国の土質工学会の分類もその方法に従っている。

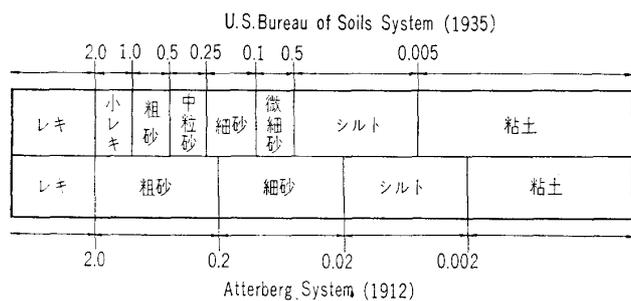


図-17

最初アッターベルグ (1912) が 2μ 以下を粘土としたのは、土の分散相においてブラウン運動が認められる限界が 2μ であったことから、粘土も粘土コロイドも含めて 2μ 以下を粘土とし、化学の分野で使うコロイドに対し土の特殊性を生かした粒径区分を示したものである。現在欧州各国においてはアッターベルグの区分を多く使用しているが、いずれが合理的であるかはその利用方法によって決まるもので一概に決めつけることはできない。強いて筆者の意見を述べるならば、アッターベルグの区分は時代的に古くても、実用的であり、またその後

の粘土の鉱物学的研究においても十分その合理性が立証されたすぐれたものと思っている。

なぜならば、5μ を粘土とシルトの限界とすることは鉱物組成においても、物理化学性においてもそれほど意味が認められない。また粘土の力学的性質を支配する粘土コロイドを決める場合、それを 1μ の粒径で測定することは、通常の沈降分析の方法で求める以上、分散と分散相の安定にかなり問題があり、実用的でないからである。

したがって、土質技術者は粘土に活性をあたえる粒子は、いわゆる粘土と呼ばれる 5μ 以下のものではなくて、1μ 以下のコロイド性をもった粒子であることを忘れてはならない。

それではシルトと砂は粘土に対しどのような意義があるかという点、0.2 mm から以下の粒径の粒子は粘土が凝集し綿毛化して滞積するときに粘土中にふくまれる限界である。この限界は Bureau of Soils System も Atterberg System も一致した粒径を示している。粘土が凝集して綿毛化する土粒子のうちでも 50 μ~20 μ 以下の粒径においては、構成鉱物の組成が砂のものとは違って、(1.2 図-5 参照) 雲母類の含有量が多くなり、自然間ゲキ比や内部摩擦角も当然砂とは異なった特性を示すようになる。このような粒径の土粒子をシルトと定義して、砂や粘土から区別するわけである。

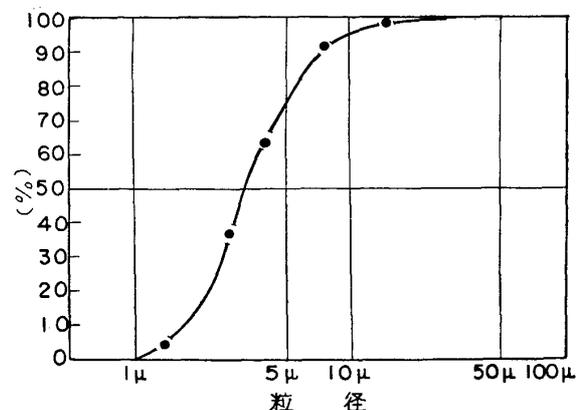
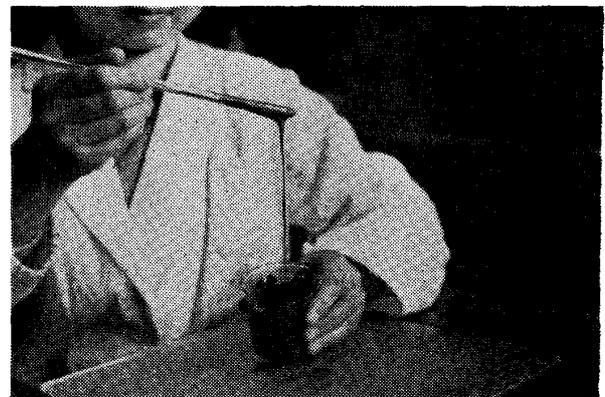
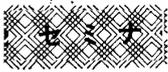


図-18 大阪の海成チュウ積粘土から淘汰法により主として 5μ 以下、1μ 以上の粒子を集めた粘土のエイ(曳)糸性を示す写真とその粒径曲線



粘土コロイドに関する知識は直接眼で見えないものだから、一般に関心をもたれないことが多いので、図-18に示した簡単な実験で説明を補足することにする。図-18の写真はその下にあるような粒径の粘土を約70%の含水比にしたときの状態を示している。この含水比において土-水系は完全な粘性体として挙動していることがわかる。すなわち粒子は非常に小さいが、粒子の性質はシルト粒子と同じく何ら塑性を示さなくて、ただ水の表面張力のために全体として粘り強いペイントのような物質になったことを示している。これに対し1 μ 以下コロイド粒子を集めて水に分散させると、はるかに高い含水比でゼリー状のゲルが生じ明らかに塑性を示してくる。また写真の粘土を放置すると含水比は40~50%まで低下し、ガラス棒などでこねかえせば強いダイレイタンスー現象を生じ、また振動を加えれば簡単に液状化して一見水銀滴のように挙動する。

4.3 粘土コロイドの表面活性

粘土コロイドがシルト粒子と物理化学的に違った特性を示すことは、構成鉱物の相違による影響もあるのだが、それ以上に粒径の小さいことの影響も大きいものである。

たとえば1 cm^3 の立方体の表面積は6 cm^2 であるが、これを細かく分割し続けて、ついに(リョウ)稜の長さが1 $\text{m}\mu(10^{-7}\text{cm})$ の立方体とすれば、その全表面積は6,000 m^2 となる。これは畳にすれば約3,700畳という驚くべき表面積になる。

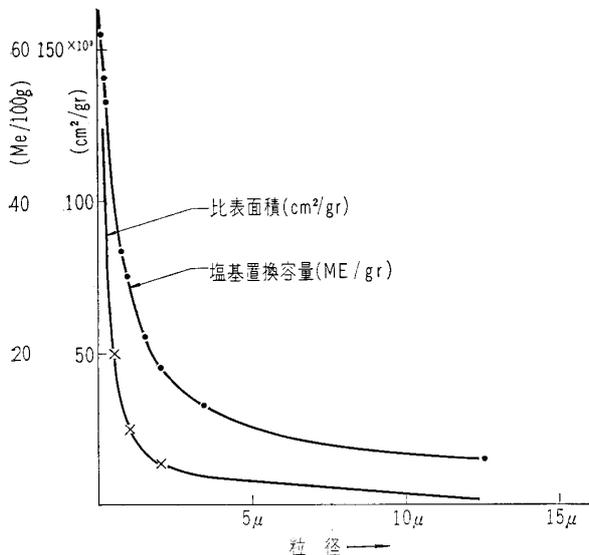


図-19 (L.D. Baver 1956) による

コロイドの界面現象はこのように大きな表面積におきる現象であるので、とくにその表面積は比表面積として表わされ、それは1 cm^3 あるいは1gあたりの表面積によって示される。図-19はコロイドの粒子を球形であるとして、その粒径と比表面積、土の塩基置換容量の関係を示したもので、図によれば表面活性の急増するのは2 μ 以下であり、とくに1 μ 以下での増大の大きいこと

がわかる。

一般に固体と気体あるいは固体と液体の界面においては、気体分子や液体の溶質の濃度が大きいのが普通である。このような現象を固体に対する気体または溶質の吸着とよんでいる。吸着されている分子と固体表面にはたっている力は、イオン結合あるいは水素結合によるものもあればファンデワールズ力のこともあり前者を化学吸着、後者を物理吸着とよんでいる。いずれの吸着においても要するに吸着された状態がポテンシャルエネルギーの最小のところになることに相違はない。粘土鉱物の結晶内に吸着されている水は化学吸着であるから結合力が強く、150°~200°C以上の温度でないと分離しないが、鉱物粒子表面の吸着水や吸着イオンは結合力が弱く簡単に脱水されたり置換されたりする(2.5)。

粘土コロイドのように小さい粒子では比表面積が大きいため、単位体積あるいは単位重量あたりの吸着量はわれわれの想像をはるかに超越した量になるものである。しかし粘土が表面活性を示す原因として、主として結晶性の粘土コロイドである粘土鉱物についての問題の研究が非常に進歩したために、滞積粘土層の粘土コロイドに関しては、とかく粘土鉱物だけに幻惑されやすく、また土質力学の講義においても粘土鉱物によって粘土コロイドの説明をすることが容易であり説明しやすかった。ところが滞積粘土層の研究が進むにつれて、滞積粘土は風化残留土中の粘土や温泉粘土と違って、粘土コロイド中に結晶性のコロイド以外のコロイドが多く含有されていることが、理論的にも実験的にもわかってきた(3.1, 3.2)。

5. 粘土コロイド中の非結晶コロイド

5.1 コロイド状ケイ酸

固体の液体中に溶解する度合は、前項の吸着という界面現象を理論的に取扱った2, 3の理論式から求められる。その一例として下のオストワルドフレンドリッヒ(Ostwald-Freundlich)の式をあげる。

$$\ln \frac{(S_r)}{(S)} = \frac{2EV}{RT_r}$$

S : 大きい粒子の溶解度

S_r : 半径 r の粒子の溶解度

E : 表面エネルギー ergs/cm²

V : 1 cm^3 中の分子量

R : ガス常数

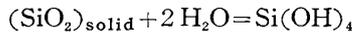
T : 絶対温度

いま S として十分大きい石英あるいは非結晶の SiO_2 の溶解度を実験的に求めておけば、それぞれの微粒子の溶解度は計算により求めることができる。非結晶シリカの溶解度は25~30°Cにおいて $S=0.010\%$ とされているからその表面エネルギーを133 ergs/cm²とすると、

粒子の直径 ($m\mu$)	25~30°C の水の中の 溶解度の計算値
∞	0.010%
50	0.011
10	0.019
5	0.035
2	0.24
1	5.5
0.5	∞

ここで面白いことに $0.5m\mu$ というのはちょうど SiO_2 あるいは $Si(OH)_4$ の単分子の大きさに相当するもので、実験的にも $Si(OH)_4$ が水溶液中で拡散する速度から $Si(OH)_4$ 分子の直径を計算すると $0.5m\mu$ となることが知られている。

最近では氷点降下の測定からもケイ酸の溶解は主として $Si(OH)_4$ 単分子からなることが証明された。そしてケイ酸の水に溶解する反応は次のように示される。



水に溶解したケイ酸はやがて Si-O-Si 結合によって大きい分子に生長して、分子コロイド $(SiO_2)_n$ を形成する。すなわち、



このようにしてできた分子コロイドの大きさは $20\sim 60m\mu$ くらいのもので、その形はほぼ球形に近いことが電子顕微鏡の観察からわかった。図-20 はコロイド状ケイ酸を模式的に示したもので、コロイド粒子中の Si と O は配位結合に近い強い結合で結ばれているが、外側の O と H はイオン結合であるから水中では H はイオンとして一部解離する。その結果コロイド状ケイ酸溶液は弱酸性を示し、またコロイド表面は負電荷を帯びてくる。したがってコロイド状ケイ酸は粘土鉱物のカオリンと同様のメカニズムにより置換容量をもち、かつ平均粒径がカオリンよりもずっと小さいのでその置換容量はカオリンよりも大きくモンモリロナイトに匹敵するくらいの容量をもっている。

実験の結果によれば、コロイド状ケイ酸の置換容量は $80 Me/100 g$ にも達することが知られている。

2.3 の図-11 によれば、ケイ酸の溶解度は PH とともに増大しているので、もし他の条件が同じであれば河川中よりも海水中の方が沈殿しにくいわけであるが、海水中では Cl^- イオンの影響によりケイ酸コロイドは海

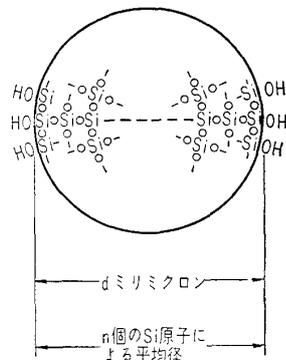


図-20

中で大部分が沈殿し、滞積粘土の重要なコロイド成分となっているのである。

5.2 $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ コロイド

2.3 の図-11 に示したように $Al(OH)_3$ は強酸、強アルカリ以外には溶解しないから風化により生成された $Al(OH)_3$ は土中にコウ(膠)質物としてとどまり河川や地下水中に溶出することはない。しかし鉄は還元状態の地下水や河川中では地下水や河川中の炭酸と反応し、重炭酸鉄 $Fe(HCO_3)_2$ の形をとってイオンとして移動する。しかしこの溶解鉄は還元状態であるから空気にふれて酸化されると簡単に水酸化第二鉄 $Fe(OH)_3$ となり沈殿する。もし鉄が還元状態のまま溶解成分として河川から海に流れこんだとしても、pH の変化やそれともなう酸化還元電位の影響で大部分が第二鉄の状態に酸化され急速に沈殿する(2.2, 2.3, 2.4)。 $Al(OH)_3$ は鉄のような過程ではなく侵食土壌とともに河川から運搬され海中に沈殿する。そして海成粘土層のコロイド成分の化学分析によると $Fe(OH)_3$ よりも $Al(OH)_3$ の方が少し多くなっていて、大阪のチュウ積粘土では最大 $7\sim 8\%$ くらいの $Al_2(OH)_3$ が含有されている(図-15)。この原因はおそらく滞積粘土中のメタンの還元作用によって第二鉄は再び還元され、イオンとして溶解拡散するためであろう。

$Al(OH)_3$ コロイドの沈殿は、われわれが化学分析の実験で経験しているように白色ノリ状の粘り気のある物質であって、 $Al(OH)_3$ の微量の含有がケイ酸コロイドと同様に粘土の保水性と粘性に十分影響的であるに違いない。くしくも土質技術者は土質安定剤として、類似の添加物を土に加えて土質改良を行なっていることを思えば興味深いものがある。

$Al(OH)_3$ や $Fe(OH)_3$ はその保水性に比べれば塩基置換容量は無視できるくらい小さくて、粘土の置換容量としては測定されないが、液性限界のような保水性の試験には鋭敏に作用するはずである。

5.3 粘土層中の有機物

土壌中の有機物が大部分は植物の落葉や遺体によりできるものであるので、土壌中の有機物分解物をばく然と腐植(humus)と呼んでいた。

しかし海底の粘土層にある有機性物質は、単に植物性のものだけではなく、動物、微生物の遺体はかなり多い。動物や植物分解物はさらに下のように分解し、

セルロース → アルコール
 蛋白質 → アミノ酸
 リグニン → (-OCH₃)メトキシル基をもつ環状化合物
 油脂 → 脂肪酸
 灰分

最終的に腐植酸(humic acid)と呼ばれる土壌特有の有機酸ができる。各種の有機物は分解が完全におわると

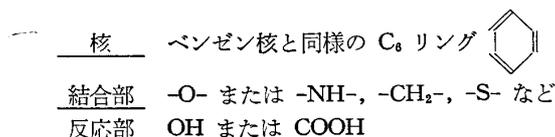


CO₂ ガスと H₂O になりあとに少量の灰分とアンモニヤ、酸などができることはよく知られている。ところが自然界の酸素の少ない地中や海底有機物は徐々に分解し、複雑な微生物の作用によって腐植物が生成される。しかしその過程はまだわかっていない。腐植酸に限らず土中の腐植は必ずしも有機物の最大生産量とは一致しない。熱帯地方では有機物の分解作用がはげしく有機物はすみやかに分解して消失する。その反対に寒帯地方の降雨量の多いところでは腐植が極度に発達して泥炭地を形成する。

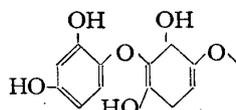
温帯地方の海底浅海部は陸地からの腐植の供給が多く、海底微生物の作用による分解作用とあいまって腐植の生成、ひいては腐植酸の生成には好条件となっている。

腐植酸については、多くの研究がされているが未だに不明の点が非常に多い。そこでティーレ(Thiele)およびケトナー(Kettner) (1963) の説を例にあげて説明しよう。

彼によれば腐植酸は次のような3部分からなる。



以上の三つの部分は互に結合されて下のような腐植酸ができるのである。



この構造は X 線廻折によりある程度実証されているが、その他の多くの腐植の研究の結果によれば、腐植が OH や COOH 基をもっていて親水性の活性コロイドであることには間違いなく、われわれの知識もそれ以上は不要である。土質力学においては腐植酸の定量法とその活性だけわかれば十分である。

腐植酸の構造は複雑であるが大体似たような化学構造をもっているから、その炭素量を定量して全体の腐植酸を算定する方法がもっぱらとられている。

$$\text{全腐植酸性炭素} \times 1.724 = \text{全腐植酸量}$$

腐植酸はその構造から粘土鉱物と同様に置換容量もち、しかも 200~400 Me/100 g という大きい値をもっているため、その含有量は粘土の土性を大きく左右する。粘土中の腐植酸による交換容量の算定は、

$$35 \text{ Me}/100 \text{ g}/10\% \text{ 腐植酸性炭素}$$

として求めると便利である。

一般に、チュウ積粘土層中には 2% ほどの腐植酸性炭素を含有しているもので、海成の沿岸滞積層では有機物の多いことが普通であるから、有機物による交換容量は 7.0 Me/100 g 前後ときにはそれ以上とみることがで

きる。この量は液性限界にすれば 30% ほどに相当する大きい量である。

チュウ積粘土層の塩基置換容量のうちで有機物による置換容量は下にあげたような量が求められている。試験に用いた試料は 図-15 に示した柱状図と同じ西大阪の粘土であって、有機物の処理はオキシフルでなされた。また全有機物に対する腐植の割合は 40~70% であって腐植化はかなりよく進んでいるとみられる。

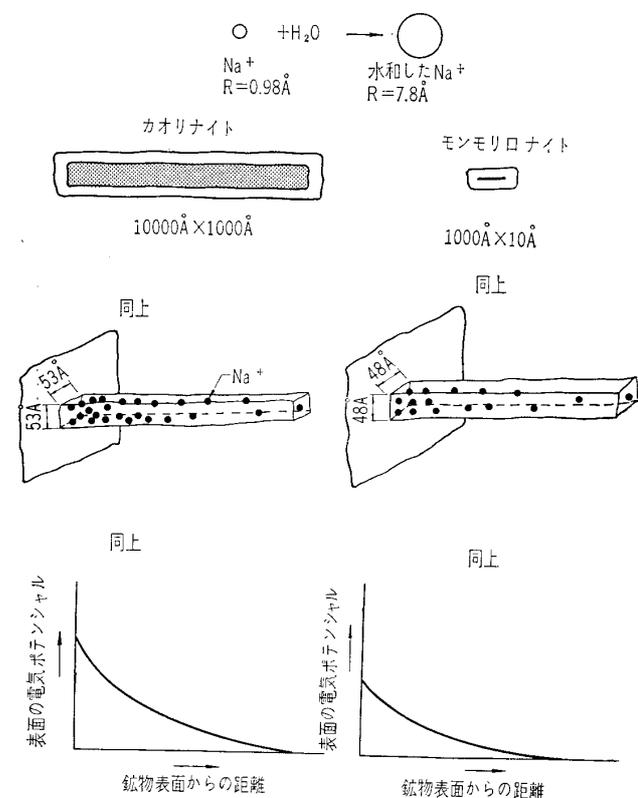
試料深さ	-10m	-13m	-17m	-21m	-23m
① 有機物による置換容量 (Me/100 g)	4.0	6.4	4.7	4.4	3.3
全置換容量に対する比率 (%)	(29.6)	(20.3)	(15.7)	(18.7)	(28.7)
② 有機物以外のものによる置換容量	7.6	19.5	22.5	14.2	7.7
③ 全置換容量 ①+②	11.6	26.9	27.2	18.6	11.0
④ 有機物を処理しないときの全置換容量	13.5	31.5	30.0	23.8	11.5

(大阪市大 鶴巻氏による)

この結果で有機物による置換容量と有機物以外のものによる置換容量が算術的になっていないことは clay-organic complex のできていることを示している (6.2 図-23)。

6. 粘土コロイド表面の吸着水層

6.1



カオリナイトは表面電位は大きい粒子が大きいので置換容量は小さい。

粘土コロイドの非結晶コロイドにおいても同様の吸着水層ができるもので、その大きさからみればモンモリロナイトに近い状態になっている。

図-21 ランベ (Lambe) による粘土鉱物表面の吸着水層の説明図

粘土の非結晶コロイドは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ コロイド以外は負のコロイドであって、コロイド表面は負電荷を帯びている。

同様に粘土を構成する粘土鉱物はすべて SiO_2 の骨組の合成からできた板状針状の結晶であって、その表面は負電荷をもち、また水中においてはさらにその負電荷はふえており、一般に表面では 150 mV 程度の電位をもっている。

したがって粘土コロイドの懸濁液をつくると、その粘土の表面にはカチオンや H_2O 分子が吸着され、粘土鉱物の表面はそれらの吸着膜で被覆されている。このとき Na-カチオンが存在すると、この吸着水膜の厚さは非常に厚くなるが、この原因は以下のように説明される。

Na-カチオンは水和されると、図-21 のようにイオン半径は 0.98 \AA から 7.8 \AA と大きくなり、一方粘土コロイド表面は負電荷をもっているため、水和された Na イオンは負電荷とバランスするだけ表面に付着しなければならない。しかし水和された Na イオンはイオン半径が大きくてしかも Na イオンは 1 価であるので電荷が小さくて、何層にも吸着しないと電気的に中和しないから、図-21 に示したような密度分布で表面に吸着されて、最も安定な状態になるようとするのである。このように厚く被覆されている粘土粒子の吸着水層はたいてい 400 \AA ほどの厚さをもっており、粘土粒子そのものの厚さと同じか、それ以上の水が表面をとりまわっていることになる。その外側の水がいわゆる自由水であって、完全な液体の性質をもっているが、吸着水は自由に移動できるものでなく、Pseudo-plastic の状態であることがわかっている。したがって粘土中の間ゲキ水は、完全液体とは多少違った性状を示すものである。

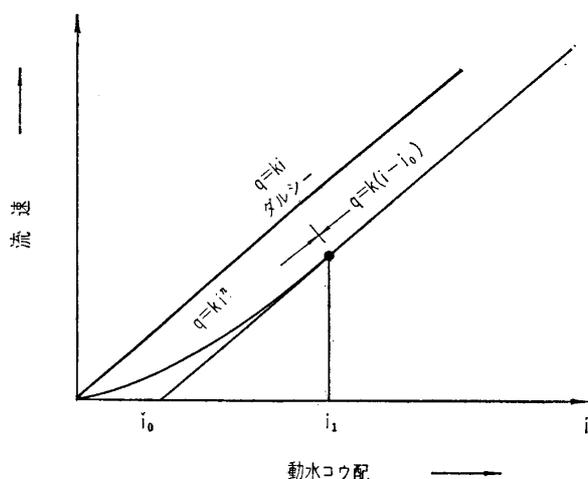


図-22 スウェーデン土質工学研究所 (1960) で示された標準的な粘土間ゲキ水の状態

図-22 は粘土中の間ゲキ水におけるダルシーの法則の適用限界を示すものである。粘土の塑性は、そのほとんどが、この吸着水層の性質によって起こるものであ

て、最近の研究によると、吸着水は粘土粒子の表面に直角な方向に対してはかなりの有効応力を伝えるものであるが、その表面に平行な方向の移動は比較的小さい力で起こり、したがって静水圧の伝達は自由水と同様に行なわれるものであると考えられる。

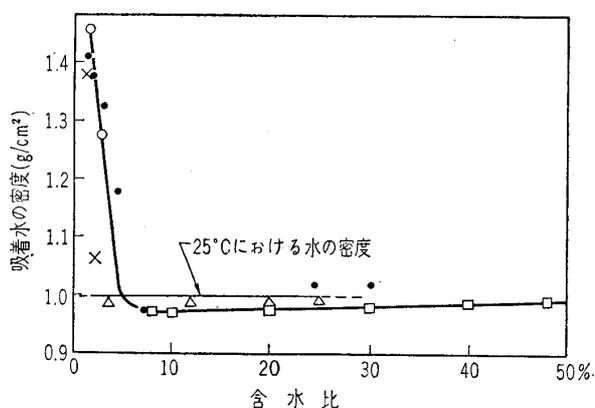
メイシー(Macey) (1942) は流速の測定からベンゼン、ニトロベンゼン、ピリジンなどの液体は粘土の中を水が通過する速さの 100,000~1,000,000 倍の速さで透過することができることを述べている。

ワイドリソヒ(Waidelich) (1958) も同様にモンモリロナイトの圧密試験から間ゲキ水の透水係数は同じ間ゲキ比のニトロベンゼンに対して 200,000 分の 1 も小さいことを認めた。水とこれらの液体の粘性係数は同じだから透水性の違いは水の構造によるものであろう。

	粘性係数 センチポアズ (20°C)
ベンゼン	0.65
ニトロベンゼン	2.01
ピリジン	0.95
水	1.005

Macey はこの実験から吸着水が氷のような構造をもっているという仮説をだした。しかし最近の X 線廻折や吸着水の密度あるいは重水の拡散などの実験から吸着水が氷と同じような構造と特性をもっているものではないことが認められている。しかし吸着水に関する知識は各研究者の間でまだ定説的な概念にまでは到達していない。レオナルド (Leonalds 1958) は吸着水が純粋の水よりも結合状態、おそらく水素結合 (2.1) の多い構造をもっていて、吸着イオンの存在がさらにその構造を複雑にしているものであると述べている。

吸着水の氷の構造をもっていないことはその密度が図-23 のように水よりも小さく氷よりも大きいことが示してある。



測定値の記号はそれぞれの測定者を示している。(R.T. Martin 1962)

図-23 Na モンモリロナイトにおける吸着水の密度の測定結果

6.2 塩基置換量と液性限界

塩基置換容量は粘土コロイド表面の電荷量と比例的な

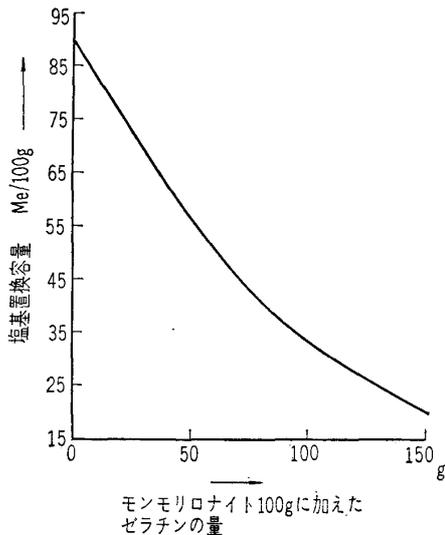
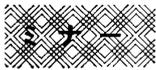


図-24 clay-organic complex が粘土の塩基置換容量を減少させる実験

値を示すものと考えてよい。ただ有機性のカチオンがモンモリロナイトのように結晶粒の小さい粘土鉱物に吸着されるとその置換容量が著しく減少することが知られている。粘土の中の有機性カチオンはタン白質の分解したアミノ酸によるものが大部分であって、有機性カチオンの吸着による置換容量の減少の一例を 図-24 に示した。

モンモリロナイトのような特殊な粘土だけからなる粘土層では有機性カチオンの影響は非常に大きいですが、ふつうの海岸チュウ積粘土層では 5・3 で示したようにそれ

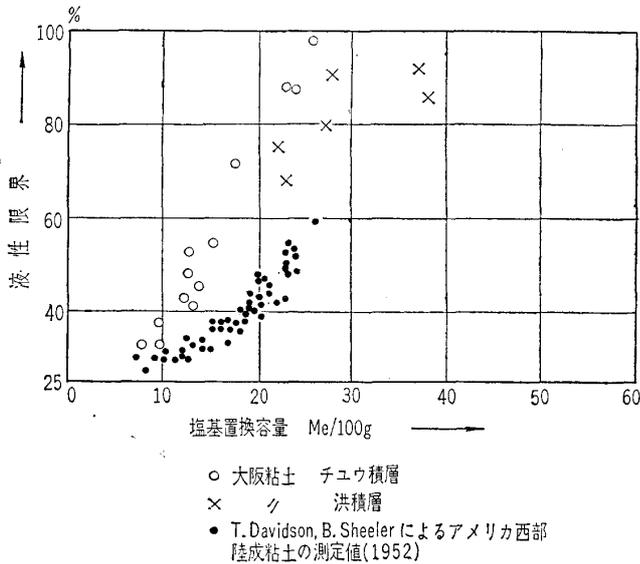


図-25

ほど大きい影響はない。そして一般に置換容量が粘土コロイド表面の電荷量を示した値であるが、液性限界もまた粘土コロイド表面の電荷量に比例的なものであるから、当然塩基置換容量と液性限界との間に比例的な関係があるはずである。

図-25 は大阪における海成粘土層の塩基置換容量と液性限界の関係を示したもので、図中に米国で行なわれた陸成粘土の測定結果と比較しておいた。すなわち塩基置換容量と液性限界はその測定される事象が同じものであるから、二つの測定値は相互に比例するが比例常数は粘土の性質によって同一でない。

この原因の第一の理由は水分子とイオンとの大きさの相違である。すなわちあらゆる置換性イオンや水分子が何時も同じ条件で粘土コロイドおよび粘土コロイドによってできた構造の中を通過することができるかどうかという問題である。

結晶性のコロイドにおいては、明らかに小さい半径のイオンや分子だけを通して大きい分子を通さない場所に置換基をもった結晶がある。結晶のこのような性質を利用して分子フルイというものもあるわけである。結晶内部だけでなくコロイドによってできた粘土のミセル的構造自体が同じようなフルイの役割を果たしていることも十分可能性のあることである。

また 5.2 で述べたように粘土コロイド中には $Al(OH)_3$ などのように置換容量は非常に小さくて吸着水の保水性だけに作用するコロイドも存在するから、粘土塩基置換容量と液性限界はどの粘土においても同じ比例関係を示さないものであり、逆に考えればこれらの相互関係から粘土の組成や構造を探る一つの糸口があるだろう。

この観点からもう一度 図-15 を見なおしてみると、粘土の液性限界や塑性限界は 5μ 以下の粘土含有量とは対応しないで、有機物、 Cl^- イオン濃度、 R_2O_3 コロイドによく対応している。すなわち粘土の保水性には R_2O_3 コロイドおよびケイ酸コロイドなどがかなり重要な要素であることが考えられる。図-25 のアメリカの陸成層と大阪の海成粘土層の相違もこの点に原因しているのではないだろうか。というのは陸成層においては R_2O_3 やケイ酸コロイドの沈殿が海成粘土層ほど多くないからである。これらの点は、今後の粘土土性の研究の一つの問題であろう。