

土壌化学4（補足プリント） アロフェンについて

1. アロフェンの組成と構造

アロフェンは世界の火山灰地帯に幅広く分布している。

アロフェンは、その化学構造中に珪酸、アルミナ、及び水を含む短距離秩序鉱物である。すなわち、立体化学構造の秩序性が短い範囲にしか及んでいない鉱物である。

アロフェンは火山灰堆積物（特に火山ガラス）が湿潤で温暖な環境条件の下で風化を受けて生成する。すなわちアンドソルの生成と平行して生成する。

アロフェンの一般化学式は $1.0\text{-}2.0 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{-}3.0 \text{ H}_2\text{O}$ であらわされる。他方、イモゴライトは中空管状の構造を持つため、長距離秩序鉱物に分類される。

アロフェンは直径 $4\text{-}5 \text{ nm}$ の小さな中空球状の構造をしている。球の外側の表面はギブサイトに類似した $\text{Al} 8$ 面体シートであり、球の内側は $\text{Si} 4$ 面体シートである。壁の厚さは約 1 nm である。球の内部は水の分子で満たされている。外側のアルミニウム層の水酸基にも水が吸着している。1個の球には約 10 個の小さな孔があいている。

2. アロフェンの生成

土壌溶液中のケイ素濃度が 10 g m^{-3} 以下であれば、アルミニウムに富んだアロフェンが生成する。土壌溶液中のケイ素濃度が 10 g m^{-3} かそれ以上であれば、ケイ素に富んだアロフェンあるいはハロイサイトが生成する。土壌溶液中のケイ素濃度を支配するのは、降水量である。湿潤な気候下ではアロフェンの生成が多くなる。アロフェンの生成には、年間の土壌浸透水量が約 250 mm y^{-1} 以上であることが必要である(Parfitt et al., 1989)。浸透水量がこれより少ないと、珪酸の除去が十分に進行しないため、アルミニウムに富んだアロフェンの生成に適さない。流紋岩質の火山ガラスは安山岩質の火山ガラスよりも珪酸含量が高い。安山岩質の火山ガラスは風化が速く進行する。半減期が約 7000 年と、流紋岩質の火山ガラスの半減期約 $18,000$ 年の約半分である。従って、安山岩質の火山ガラスからはアロフェンが速く生成する。

有機物に富み、 pH の低い土壌におけるアルミニウムと腐植の複合体の形成は、アロフェンの生成を阻害する。これは腐植がアルミニウムを取り込むため、珪

酸と共沈するアルミニウムの濃度が低くなるためである。

アロフェンが沈殿するためには pH が 4.8 以上でなくてはならない。アロフェンの生成に適した pH は 5 から 7 である。

3. アロフェンの荷電

アロフェン球状粒子の外側のアルミニウム 8 面体の水酸基は、弱酸性の土壌の pH 下では正に荷電するため、陰イオンの交換基となる。他方、アロフェン球状粒子内側の珪酸 4 面体層の酸素原子は負に荷電するため、陽イオンの交換基となる。

4. アロフェンが土壌の性質に及ぼす影響

アロフェンに富む土壌は、Soil Taxonomy (USDA Soil Taxonomy Staff 1992) のアンディック特性を顕著に示す。

- ・非常に多孔質で、砕けやすく、湿るとべとべとになる。
- ・仮比重が低い。
- ・土壌有機物と強い相互作用を持つ。
- ・水分保持能が高く、同時に水分の浸透性が高い。
- ・シュウ酸抽出性の Al や Fe が高い。NaF 溶液中で高い pH を示す。
- ・リン酸保持能が高い。
- ・強度が弱く、こわれやすい。
- ・表面積が大きく、変異荷電が多い。

土壌中にわずかな量のアロフェンがあるだけで、土壌の表面積が著しく増大する。アロフェンの表面積は 1 g 当たり 400-900 m² もある。フェリハイドライト (準晶質の水和酸化鉄鉱物 $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeOOH} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ 等) の表面積は 200-500 m² である。

例えば、重量比で、砂を 33%、シルトを 33%、結晶性粘土鉱物を 32%、アロフェンおよびフェリハイドライトを 1% 含む土壌における各成分の表面積の割合は、砂が 0.1%、シルトが 1%、結晶性粘土鉱物が 14%、アロフェンおよびフェリハイドライトが 85% となる。

5. アロフェンの熱力学

安定度図によれば、幅広いケイ酸の活動度の範囲にわたって、イモゴライトは

ハロイサイトよりも安定である。土壌中のケイ酸活動度が高い場合にのみハロイサイトはイモゴライトよりも安定である。アルミニウムに富んだアロフェン (Al:Si=2.0)の安定度線は、イモゴライトの安定度線と類似しているか、あるいはそれよりわずかに下にある。すなわち、アロフェンの安定度はイモゴライトとほぼ等しいかあるいはそれよりやや安定である。ケイ酸に富んだアロフェン (Al:Si=1.0)の安定度線はハロイサイトとほぼ類似しているが、どちらがより安定かについては、よくわかっていない。ケイ酸濃度が高い時にはアルミニウムに富んだアロフェンよりもケイ酸に富んだアロフェンの方がよく生成する。

6. アロフェンの種類

アロフェンは3種類に分類される。

- (1) Al に富んだアロフェン Al:Si モル比 ≥ 2.0 (イモゴライト様アロフェンあるいはプロトイモゴライトアロフェンとも呼ばれる。)
- (2) Si に富んだアロフェン Al:Si モル比 ~ 1.0 (ハロイサイト様アロフェン)
- (3) 河川堆積物アロフェン Al:Si モル比 $\sim 0.9-1.8$ (水和長石様アロフェン)

アロフェンあるいはフェリハイドライドを1%含む土壌の表面積は？

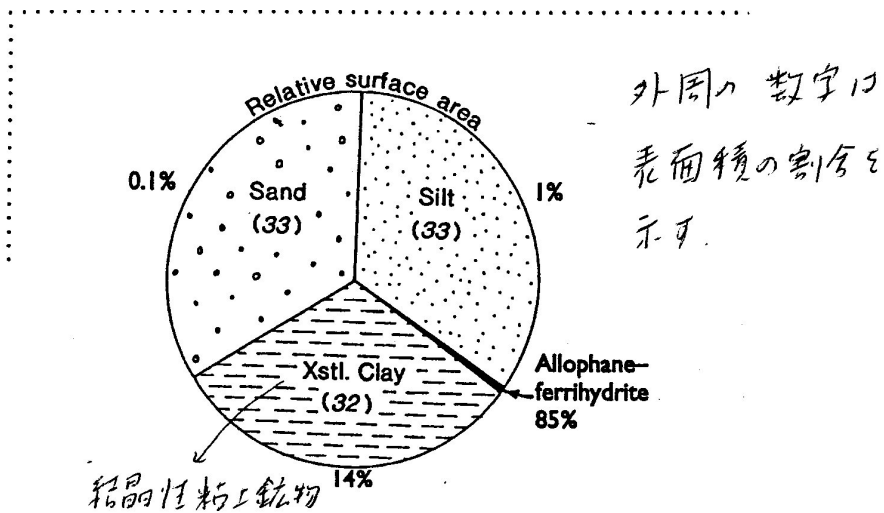


Fig. 6 Relative surface areas (bold numbers) of three size components in a hypothetical soil comprising approximately equal quantities of sand (100 μm), silt (20 μm), and crystalline clay (1 μm), and containing 1% allophane or ferrihydrite (0.005 μm). Particles are assumed to be spherical (after Childs, 1992b).

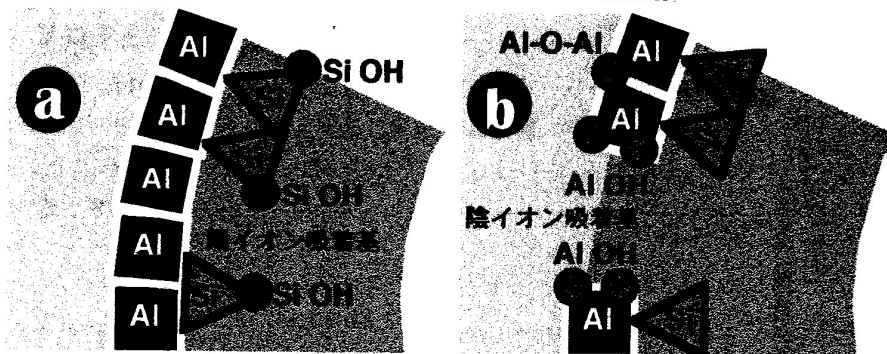


図 1.4.7 (a)アロフェンの考えられる陽イオン交換部位。Si リッチ・アロフェンなら Si 四面体の途切れたエッジ部分、Al リッチ・アロフェンなら内側に突き出した SiOH が陽イオン交換基となるであろう。(b)アロフェンの考えられる陰イオン交換部位。穴のエッジ部分か、外壁上の Al-OH-Al の加水分解による AlOH が吸着部位であろう。

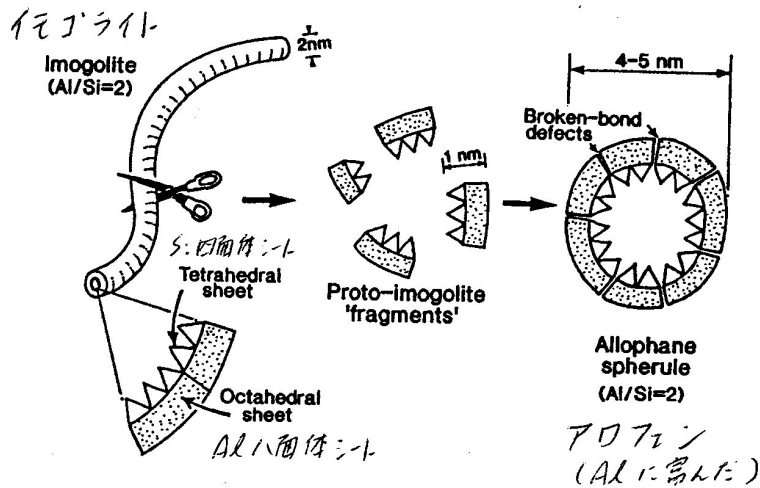


Fig. 2 Schematic diagram showing the makeup of imogolite and Al-rich allophane (based on Parfitt, 1980; Wada, 1989). Both have similar structures on the atomic scale but their morphologies are different: threads vs spherules.

Al-rich プロテインの生成条件

土壤溶液中の Si が 10ppm 以下であること

pH > 4.8 であること

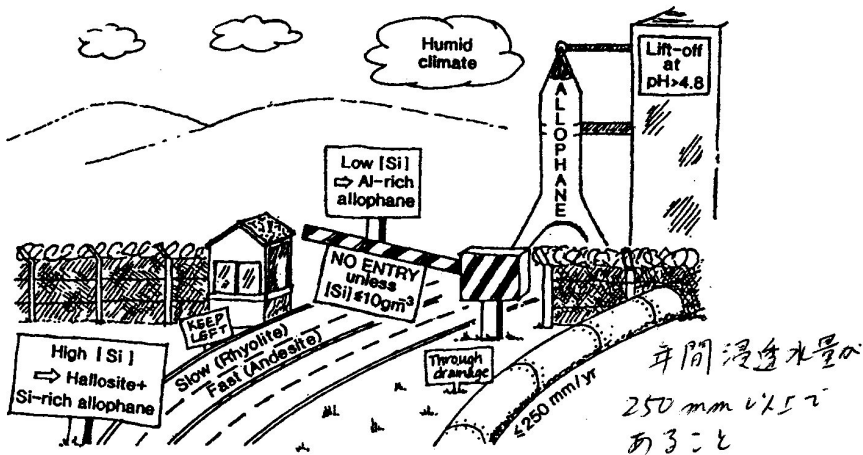


Fig. 5 Cartoon summarising the main parameters involved in the formation of Al-rich allophane vs halloysite or Si-rich allophane. Al-humus complexes tend to form where pH is < 4.8 and organic matter is abundant.