

植物生産土壌学 5-1

土壌の化学性

Part 1

筒木 潔

<http://timetraveler.html.xdomain.jp>

なぜ、土の化学性について調べるのか？

- 土自体の生い立ち
- 土壌の養分保持、養分供給
- 土壌の酸性化、アルカリ性化、塩類化
- 土壌の汚染（有機汚染、重金属汚染）
- 土壌の改良法

などを考えるうえで、土の化学性に関する知識は不可欠

土壤の無機成分

土壤の形成に伴う変化
粘土鉱物の生成

火成岩

深成岩



花崗岩



閃緑岩



はんれい岩

火山岩



流紋岩



石英安山岩



安山岩



玄武岩

造岩鉱物



石英



正長石



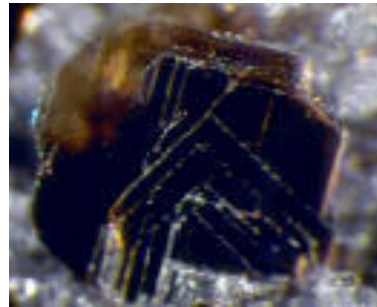
微斜長石



斜長石



白雲母



黒雲母



角閃石

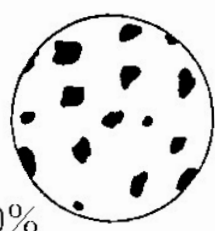
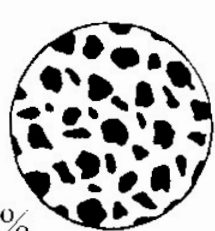




輝石

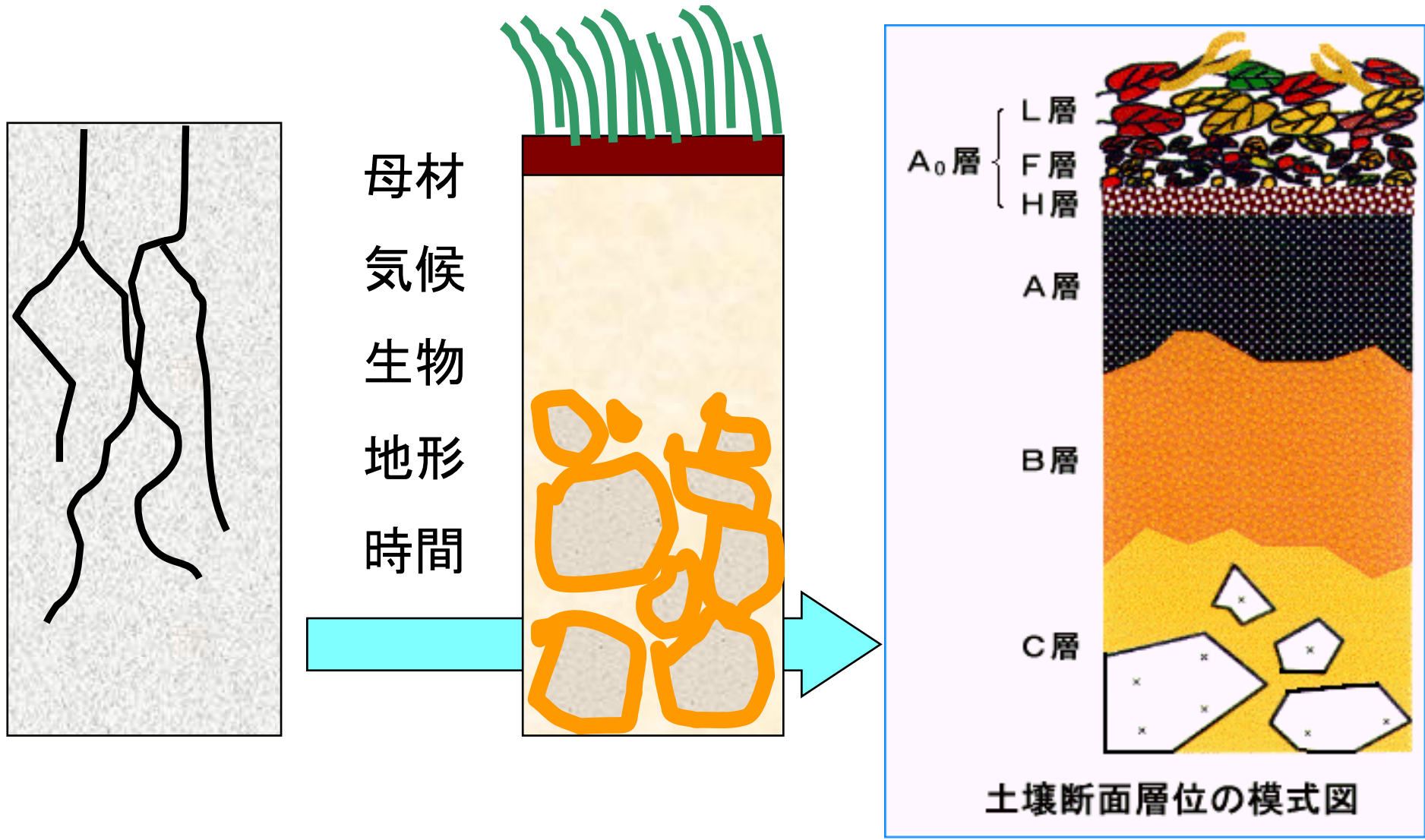


かんらん石

付表3 火成岩の分類表

産出状態	造岩鉱物	石英 カリ長石 斜長石 雲母 角閃石 その他の鉱物	輝石 かんらん石	
	火山岩的 半深成岩的 深成岩的	流紋岩, 石英安山岩 花こう斑岩 花こう岩, 花こう閃緑岩	安山岩 ヒン岩 閃緑岩	玄武岩 輝緑岩 斑れい岩 超苦鉄質(超塩基性)岩
SiO ₂ (%)	66%		52%	45%
色指数 (有色鉱物の量)	10%	30%	50%	70%
				

火成岩の分類



岩石の風化

数万年

粘土鉱物の生成

土壌化

数千年

土壌層位の形成

粘土鉱物の生成

有機物の集積

粘土鉱物の生成

地殻表層付近で岩石と水の化学反応により生成

- 続成作用(地下深部、高温高圧下)
- 熱水作用
(比較的高温の水による反応)
- 風化作用(常温・常圧下)

微粉体と粘土の表面積

	最大半径	1 m ³ 中に充填した時の表面積	
レキ	1 cm	$1.57 \times 10^2 \text{ m}^2$	157 m ²
粗砂	1 mm	$1.57 \times 10^3 \text{ m}^2$	
細砂	0.1 mm	$1.57 \times 10^4 \text{ m}^2$	1.57 ha
シルト	0.01 mm	$1.57 \times 10^5 \text{ m}^2$	
粘土	0.001 mm	$1.57 \times 10^6 \text{ m}^2$	1.57 km ²
カオリナイト		$75 \times 10^6 \text{ m}^2$	75 km ²
モンモリロナイト		$1051 \times 10^6 \text{ m}^2$	1051 km ²
アロフェン	5nm=50 Å	$1433 \times 10^6 \text{ m}^2$	1433 km ²

微粉体と粘土の比表面積

	最大半径	比表面積	CEC (cmol kg ⁻¹)
レキ	1 cm	1.15 cm ² /g	
粗砂	1 mm	11.5 cm ² /g	
細砂	0.1 mm	115 cm ² /g	
シルト	0.01 mm	0.115 m ² /g	
粘土	0.001 mm	1.15 m ² /g	
カオリナイト		55 m ² /g	2-10
モンモリロナイト		770 m ² /g	60-100
アロフェン	5nm=50 Å	1050 m ² /g	30-135

コロイド (英colloid)

膠質 (こうしつ)

気体・液体・固体中に分散している直径 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ cm 程度の粒子、およびそれが分散している状態。コロイド粒子が巨大分子からなる分子コロイド、固体または液体の微粒子からなる粒子コロイド、多数の分子の会合物からなるミセルコロイドなどに分類される。

$0.1 \sim 0.001 \mu\text{m}$, $100 \sim 1 \text{ nm}$, $1000 \sim 10 \text{ \AA}$

土壤コロイド

- 粘土鉱物
- 腐植物質

どちらも地球表面特有の物質

陽イオン・陰イオン・有機物の吸着

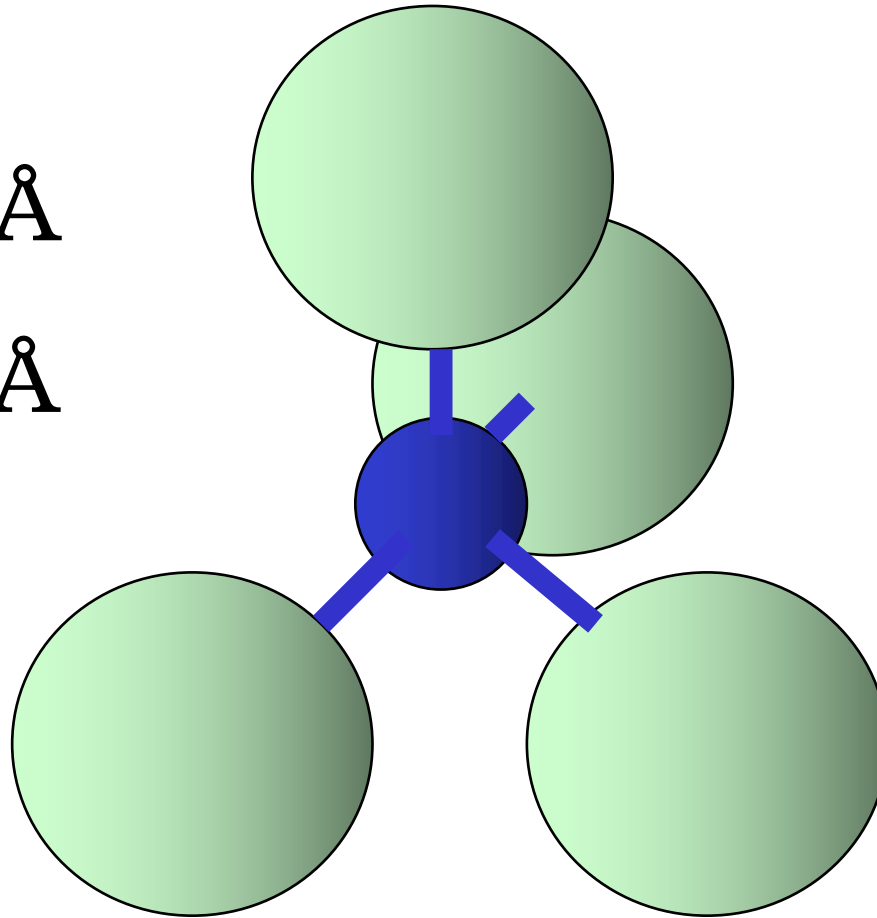
生命活動に適した土壤環境に不可欠

Si-O 1.62 Å

イオン半径

Si^{4+} 0.40 Å

O^{2-} 1.24 Å



Si 4面体

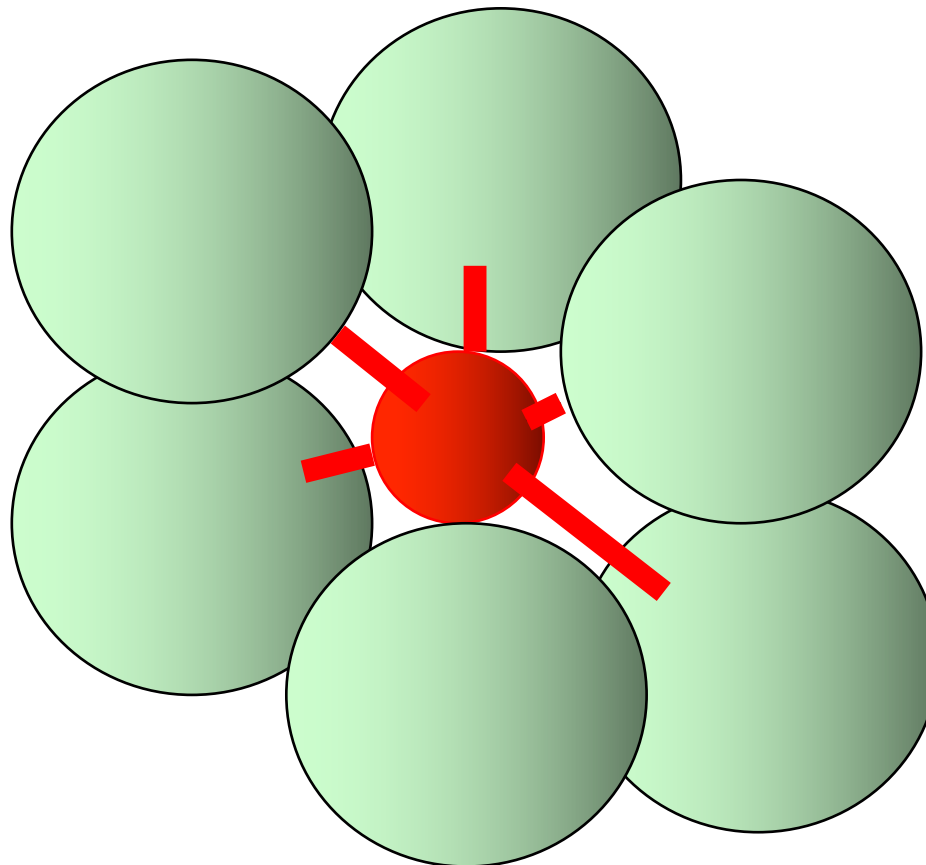
SiO_2 : 岩石中の50 – 60 %

Al-O 1.75 Å

イオン半径

Al^{3+} 0.51 Å

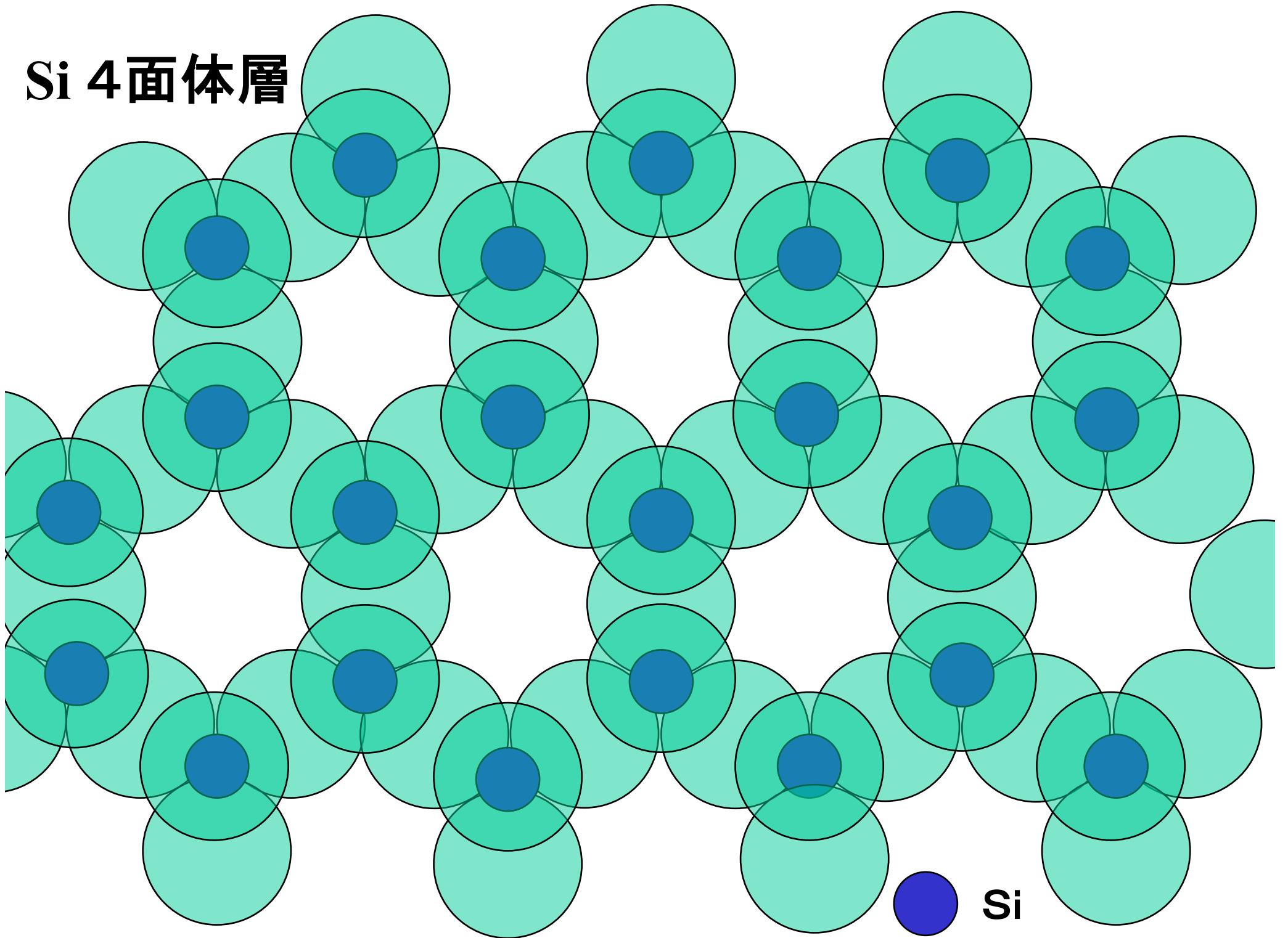
O^{2-} 1.26 Å



Al 8面体

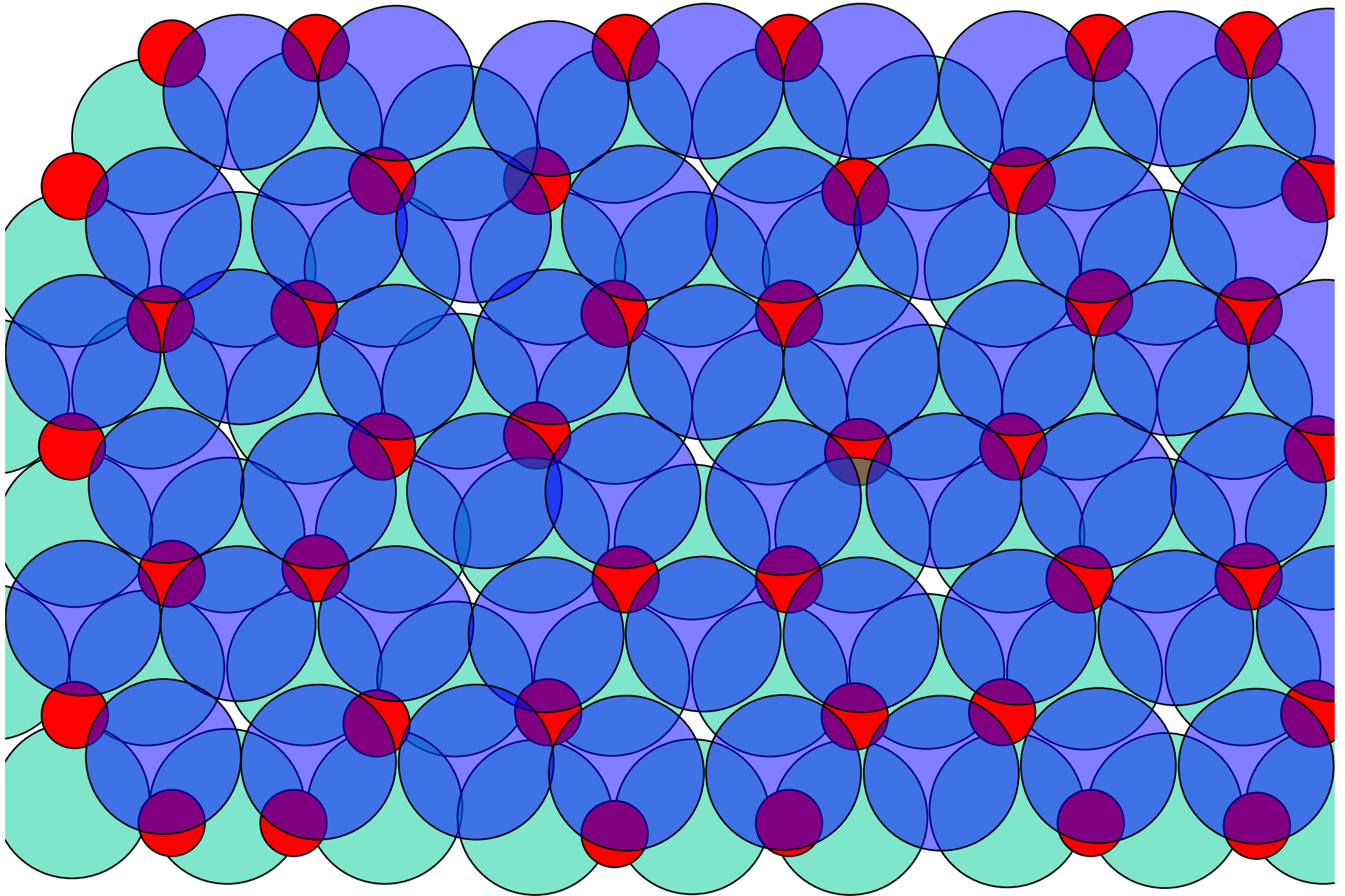
Al_2O_3 : 岩石中の15 – 20 %

Si 4面体層



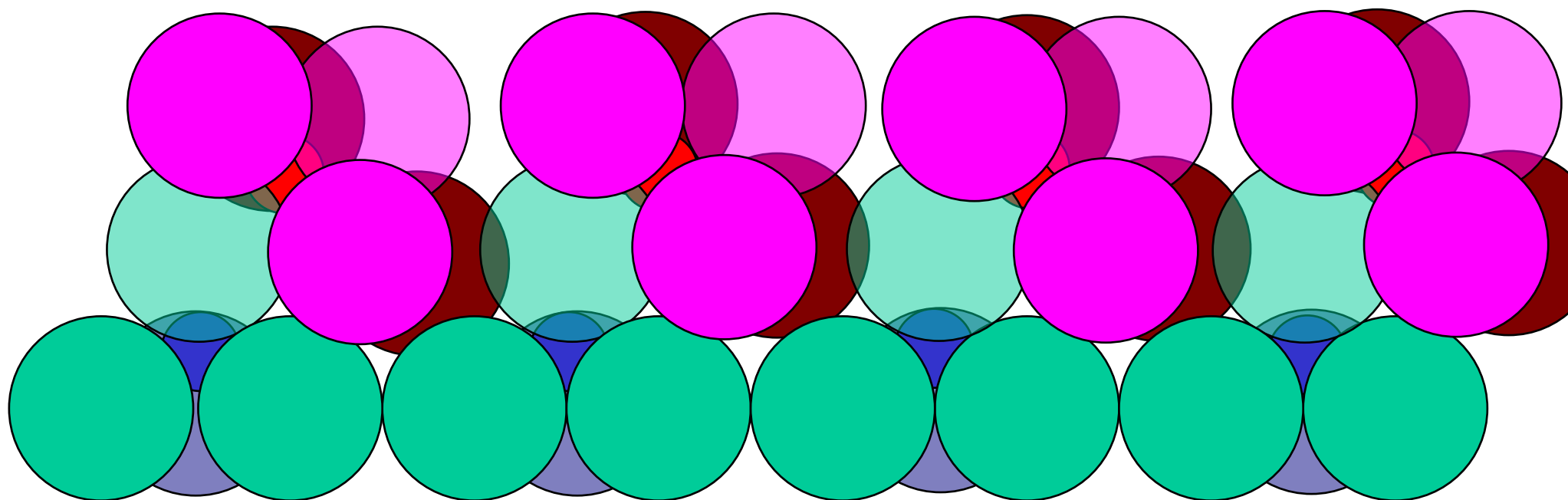
Al 8面体層

● Al

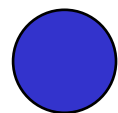


Al:Si 1:1格子横断面

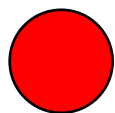
Al 8面体層



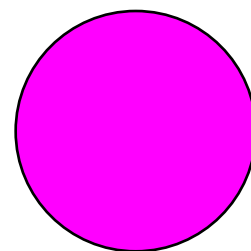
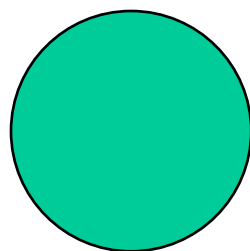
Si 4面体層



Si

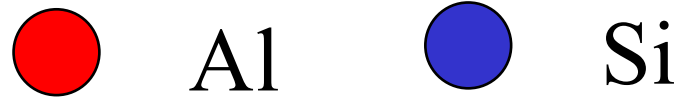
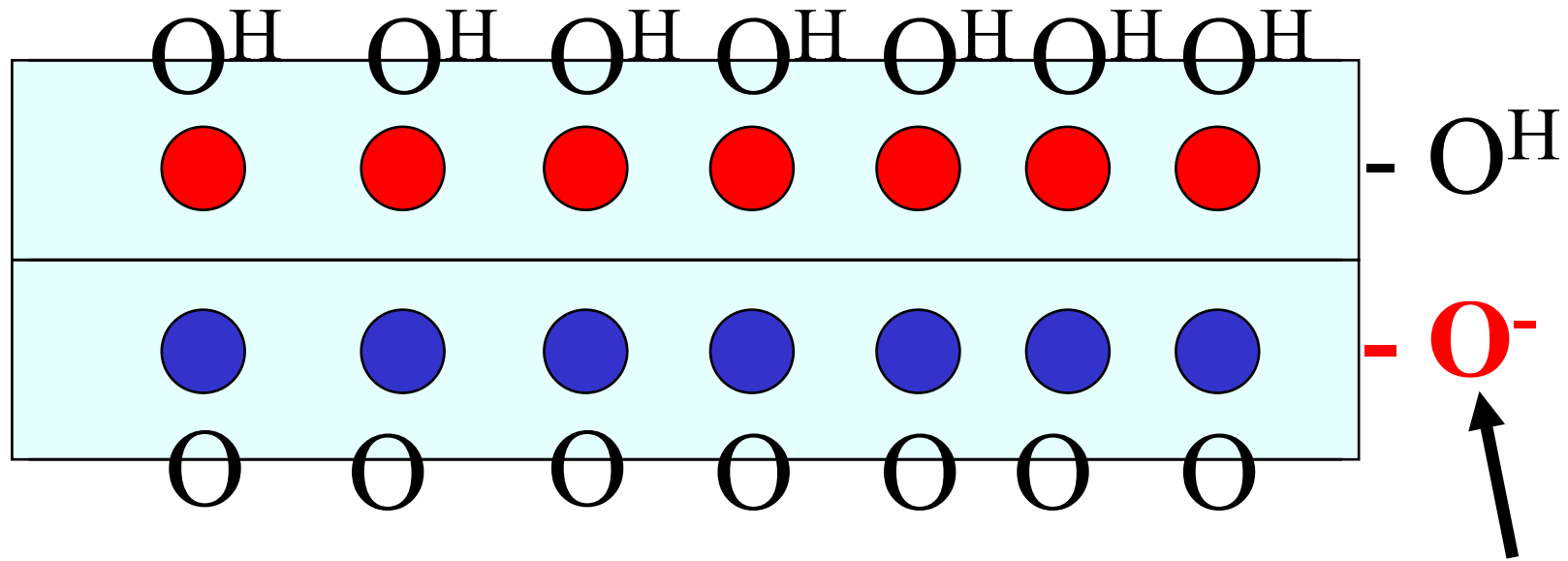


Al



酸素原子

1:1 型粘土鉱物の構造



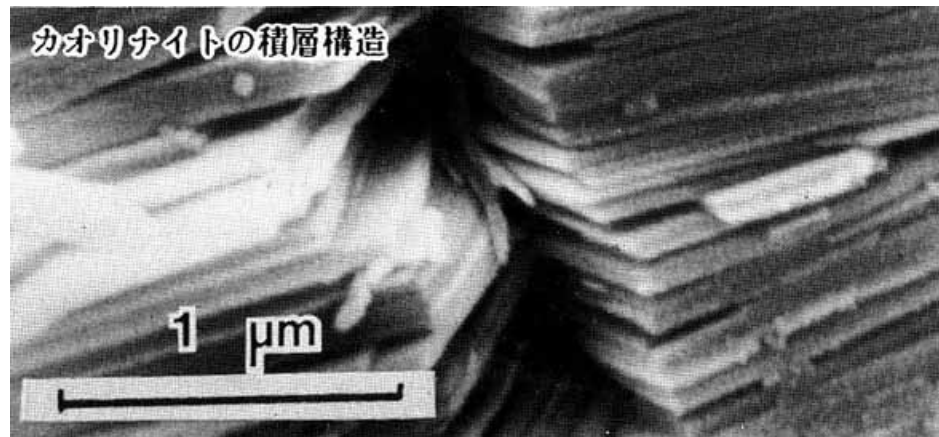
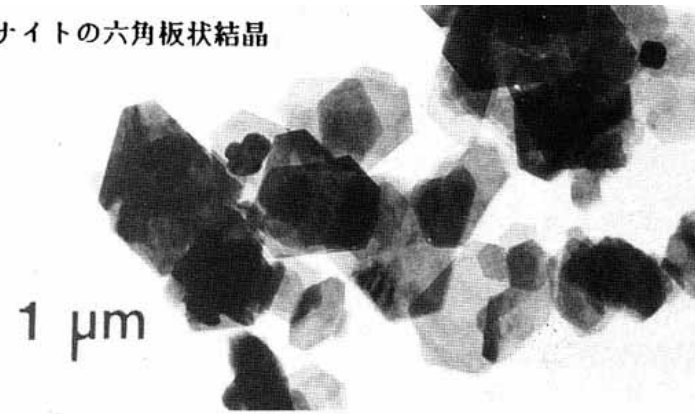
結晶の破断面
に負の電荷

カオリナイトの負電荷の原因

結晶破断面の SiO^-

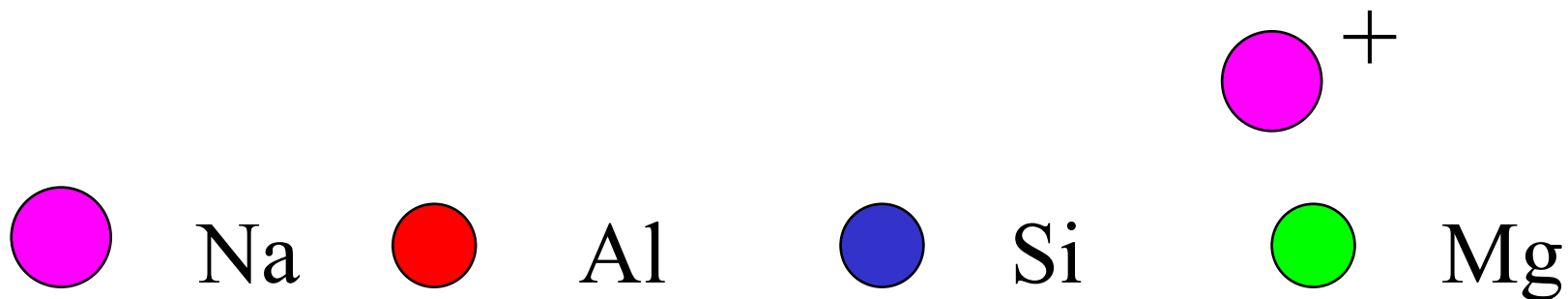
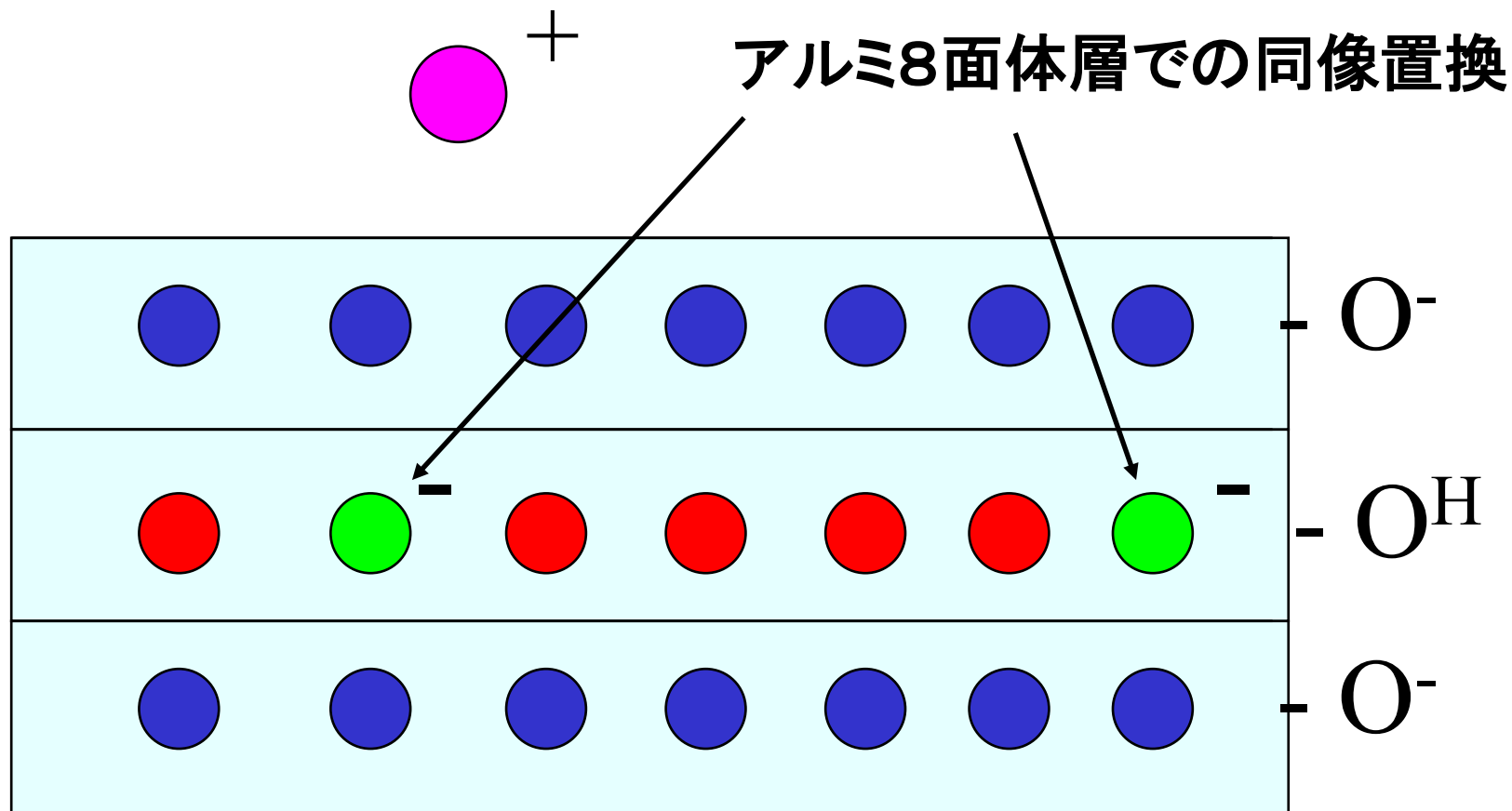


カオリナイトの六角板状結晶

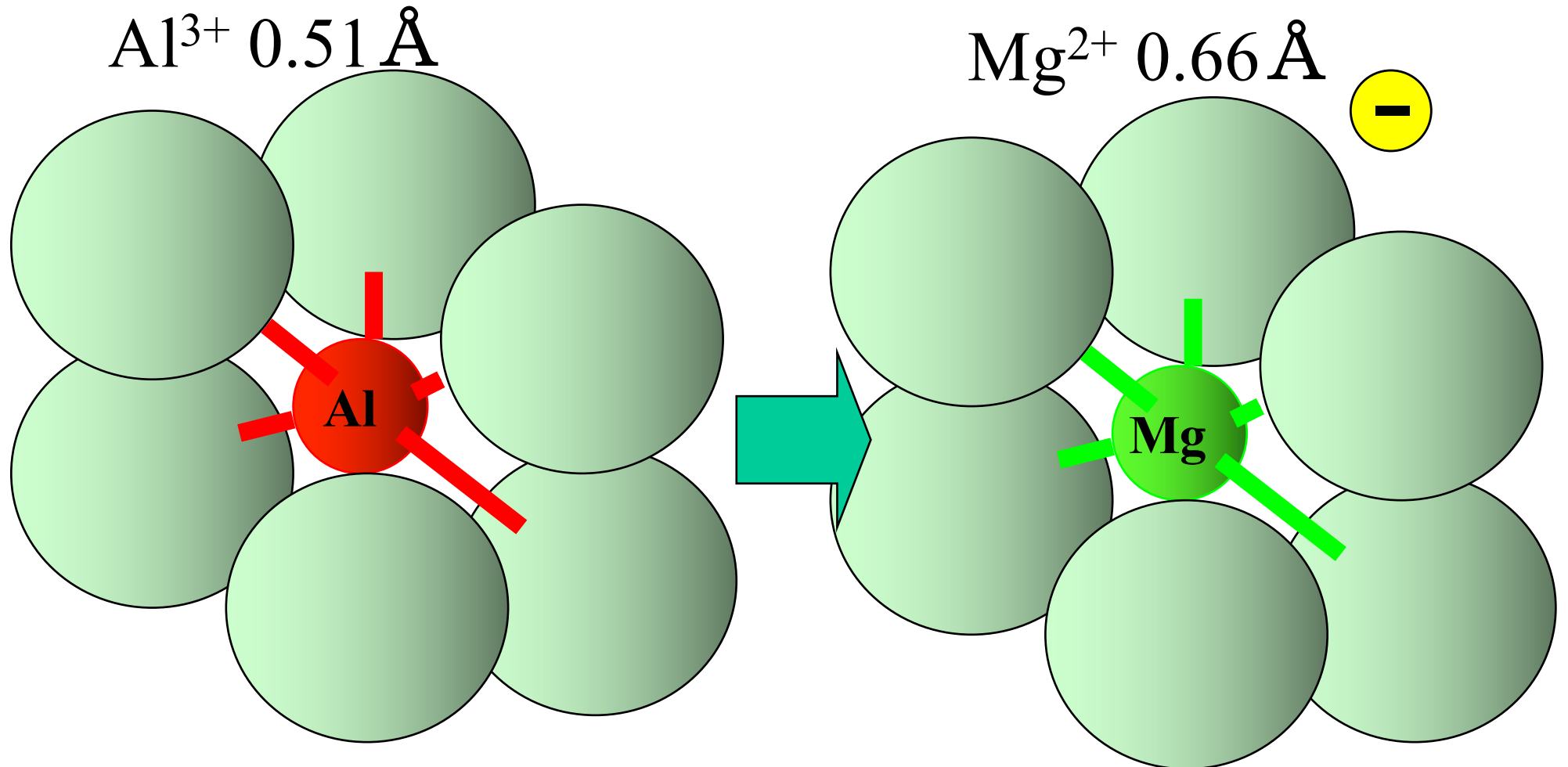


カオリナイト

2:1 型粘土鉱物 (モンモリロナイト)

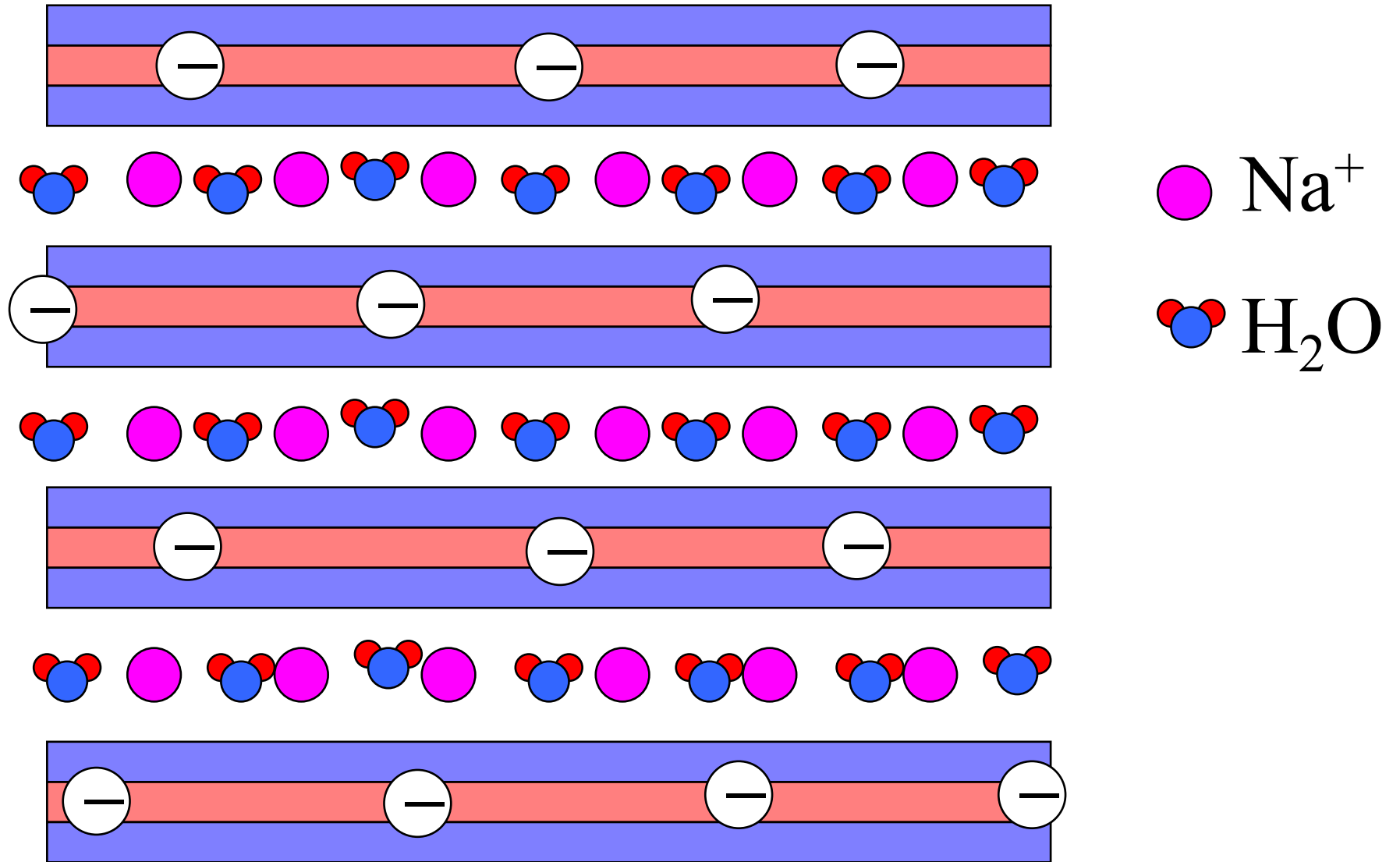


モンモリロナイトの負電荷の原因



8面体層の同像置換

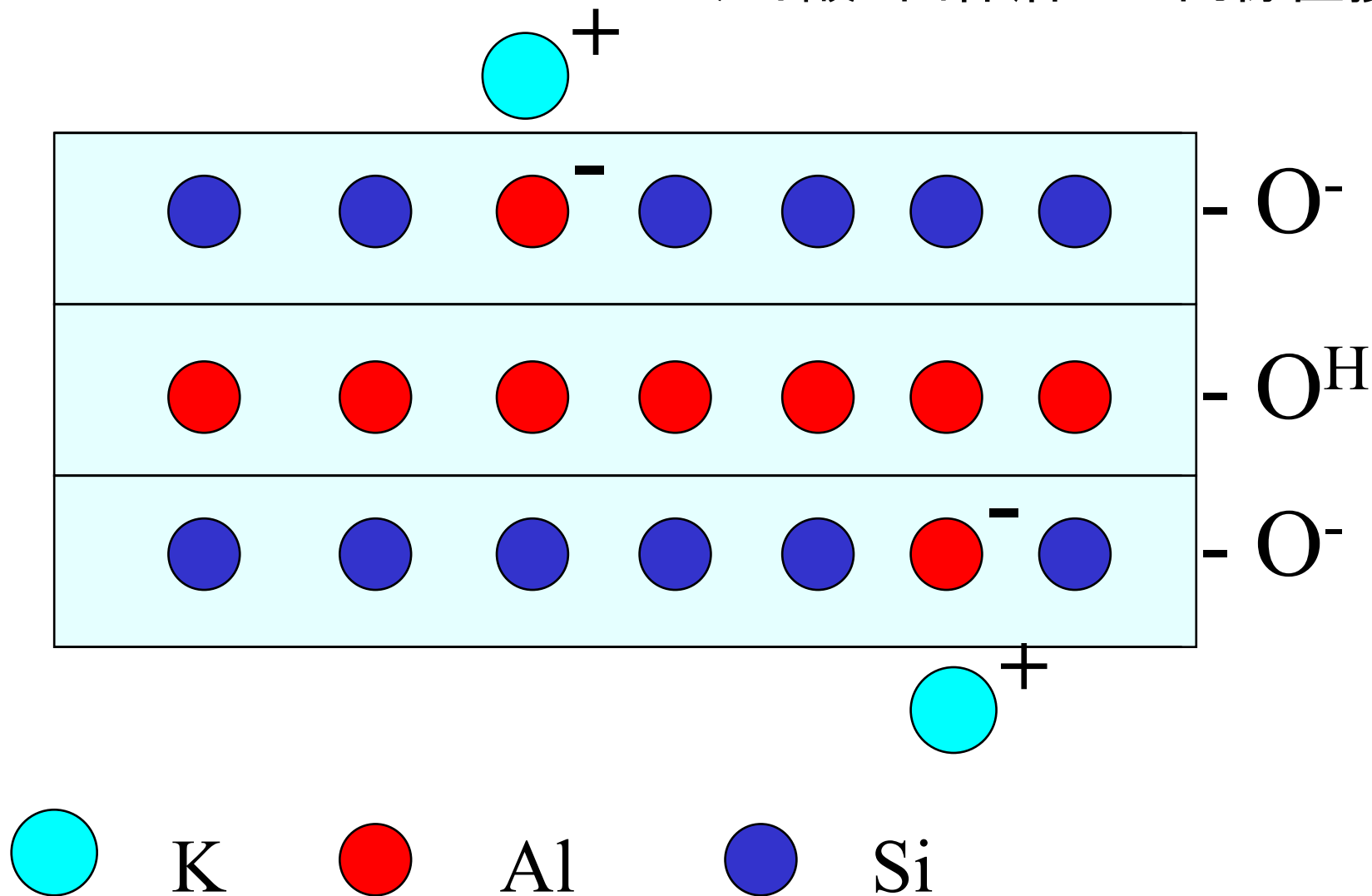
モンモリロナイトの構造



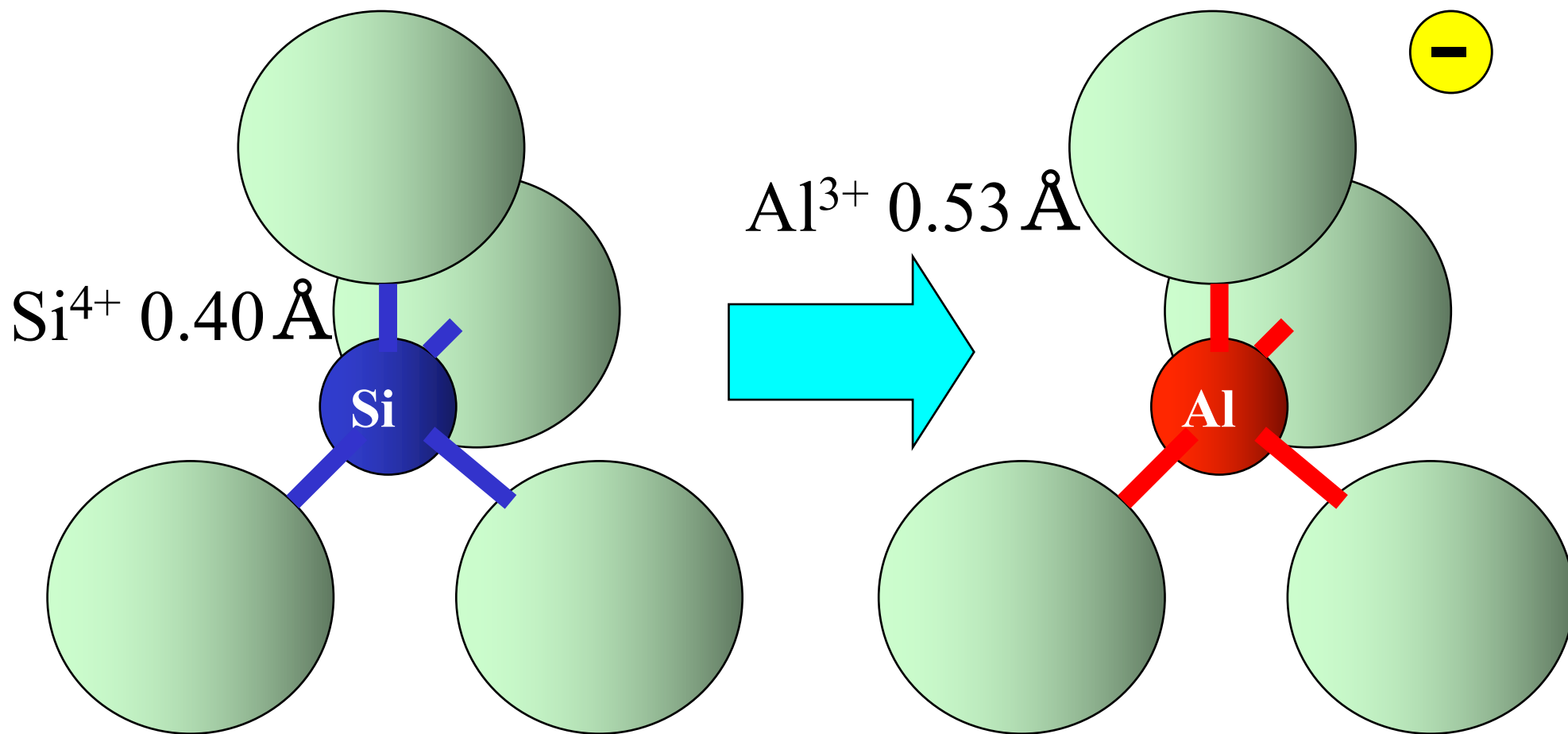
⊖ 同像置換による負荷電

2:1 型粘土鉱物（イライト、バーミキュライト）

ケイ酸4面体層での同像置換

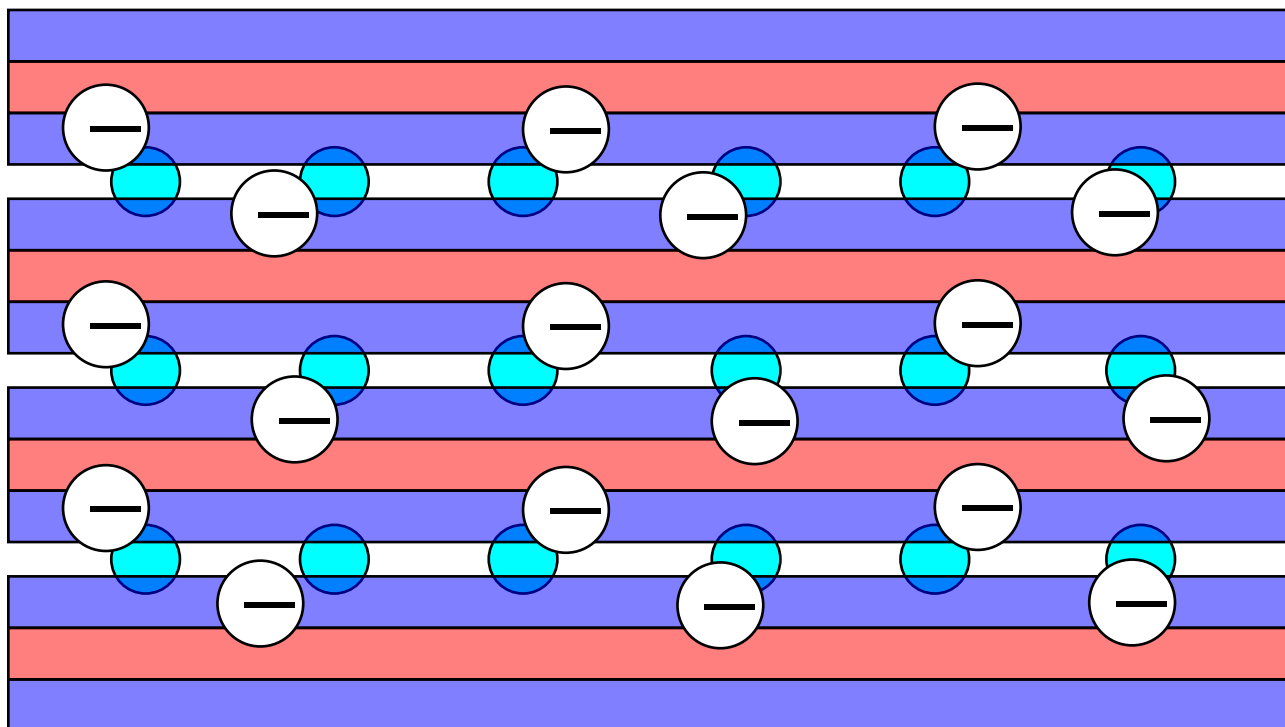




イライトの負電荷の原因



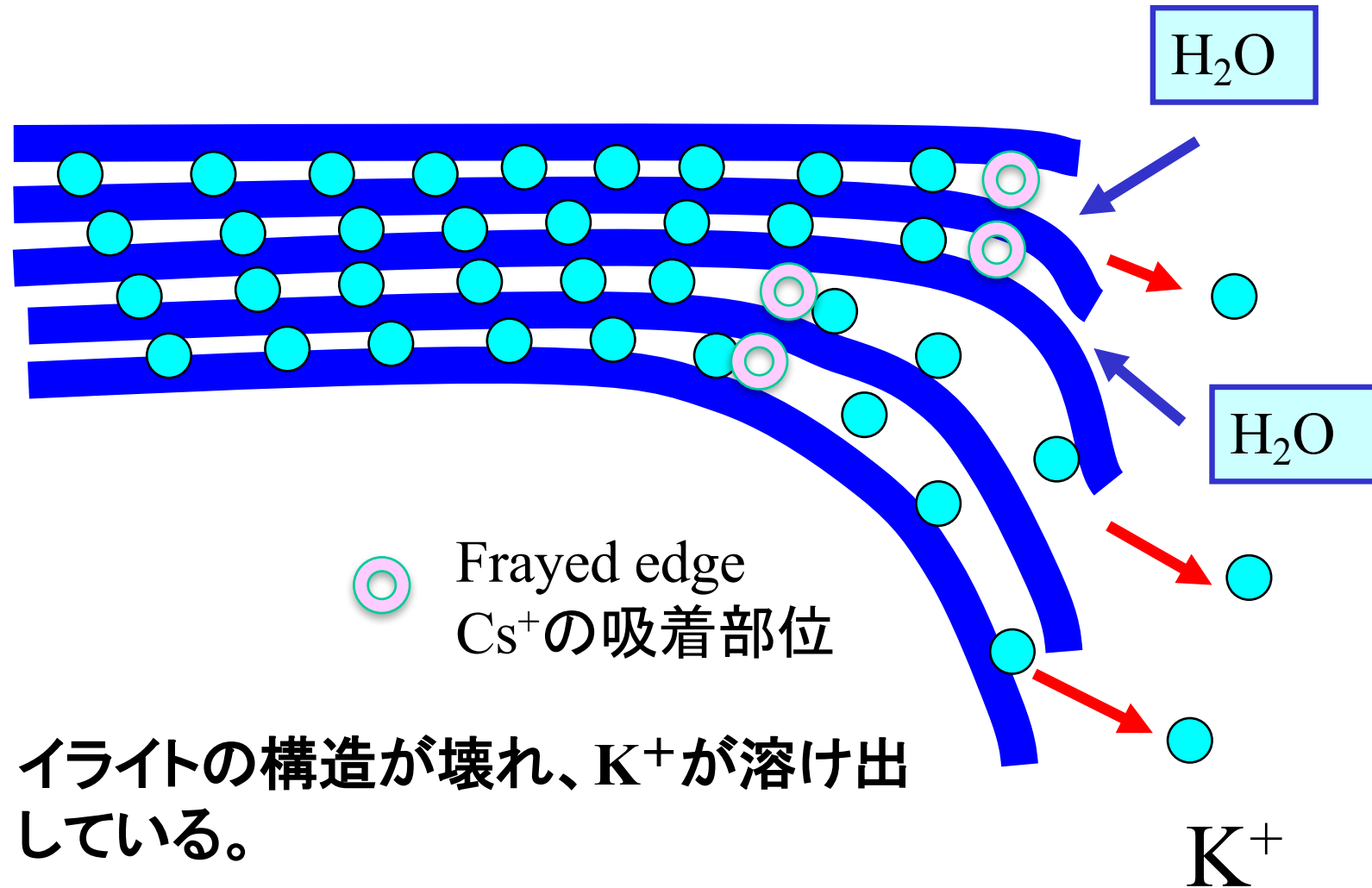
4面体層の同像置換

イライト(雲母型粘土鉱物)の構造



-  K⁺
-  同像置換による負荷電

バーミキュライトの構造



フレイド・エッジ(frayed edge)によるセシウムの吸着

- バーミキュライトの層状構造のほころびた部分の一番奥にあるくさび状の部分をフレイド・エッジと呼ぶ。
- この部分には水和した陽イオンは近づけない。
- 水和しないセシウムイオンはちょうどこの隙間にぴったりとはまり込む。
- 中尾 淳

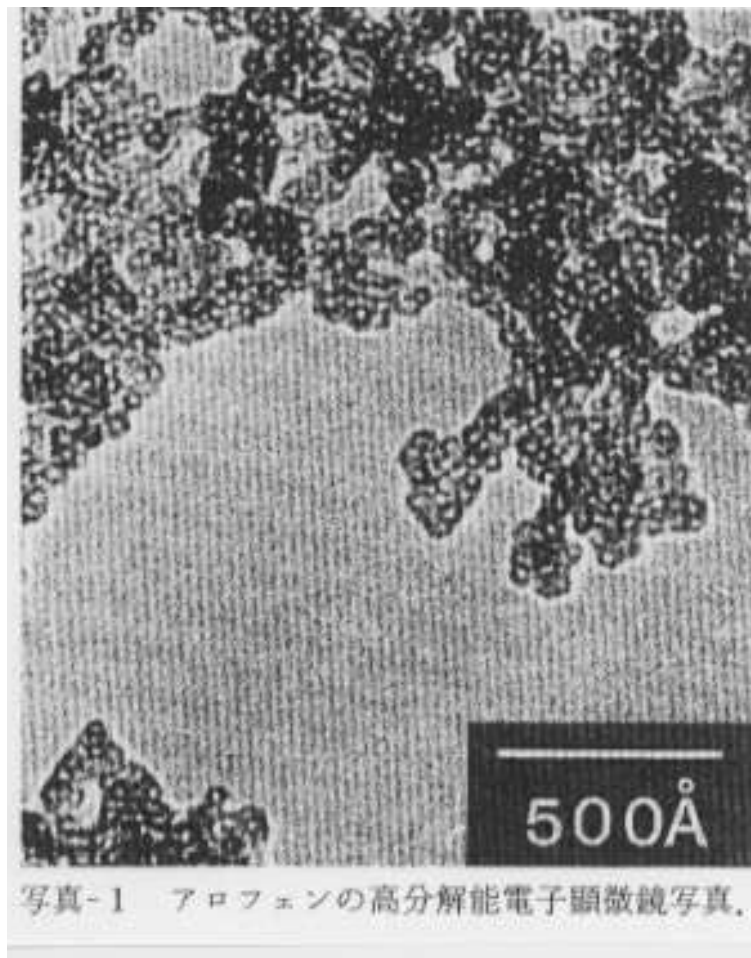
<http://www.kpu.ac.jp/cmsfiles/contents/0000002/2873/nakao.pdf>

Mg²⁺とのイオン交換によるバーミキュライトへのCs⁺の吸着

バーミキュライトにCs⁺を吸着させたところ、同じ荷電量のMg²⁺が溶液中に放出された。

バーミキュライトに吸着されたCs⁺を脱着させる能力はMg²⁺においてのみ認められ、K⁺、NH₄⁺、Ca²⁺などはCs⁺を脱着できなかった。

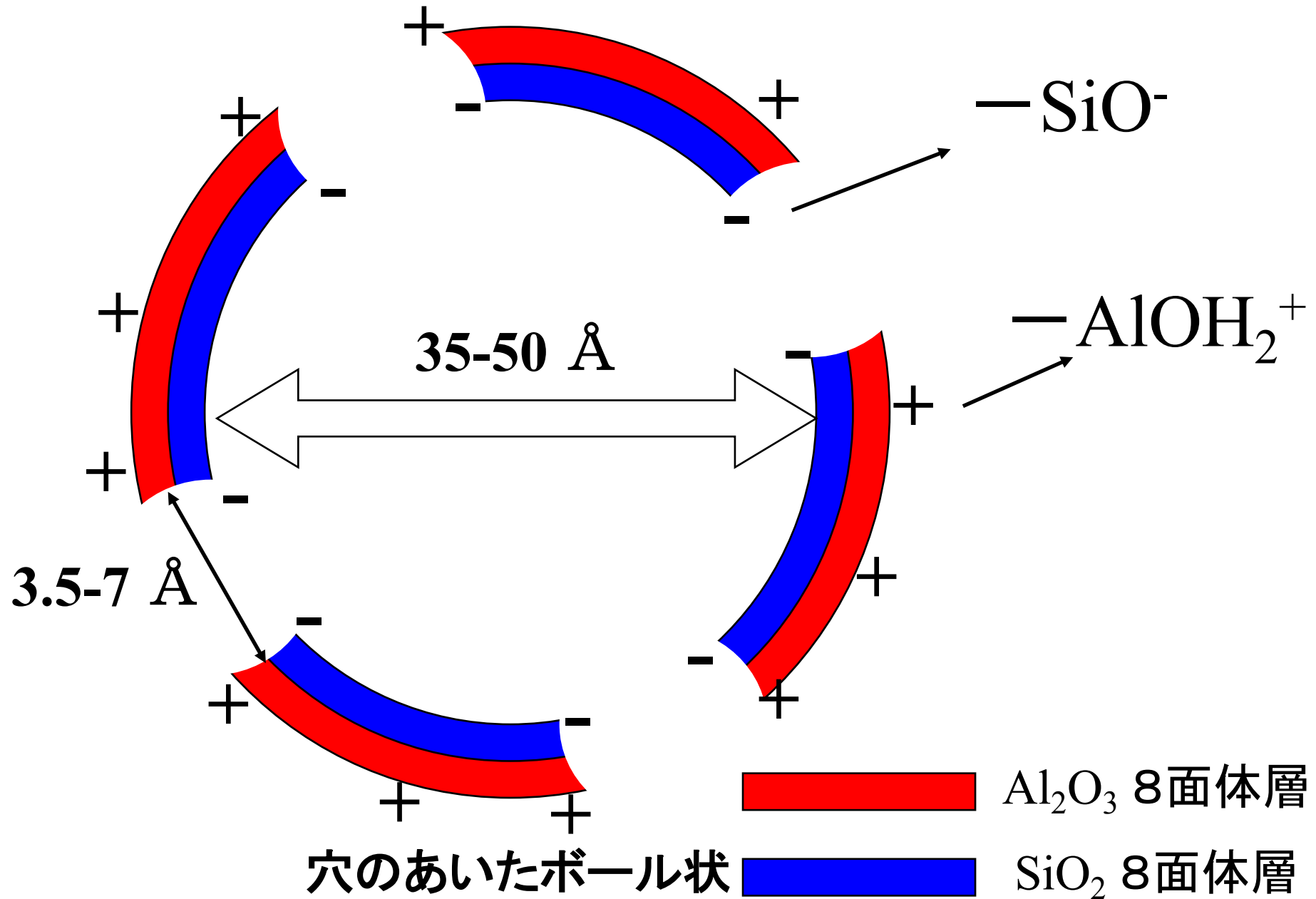
山岸皓彦ら http://www.lab.tohoku.ac.jp/sci/chem/sakutai/research/clay_yamagishi5.html



pH 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

アロフェン

アロフェンの構造

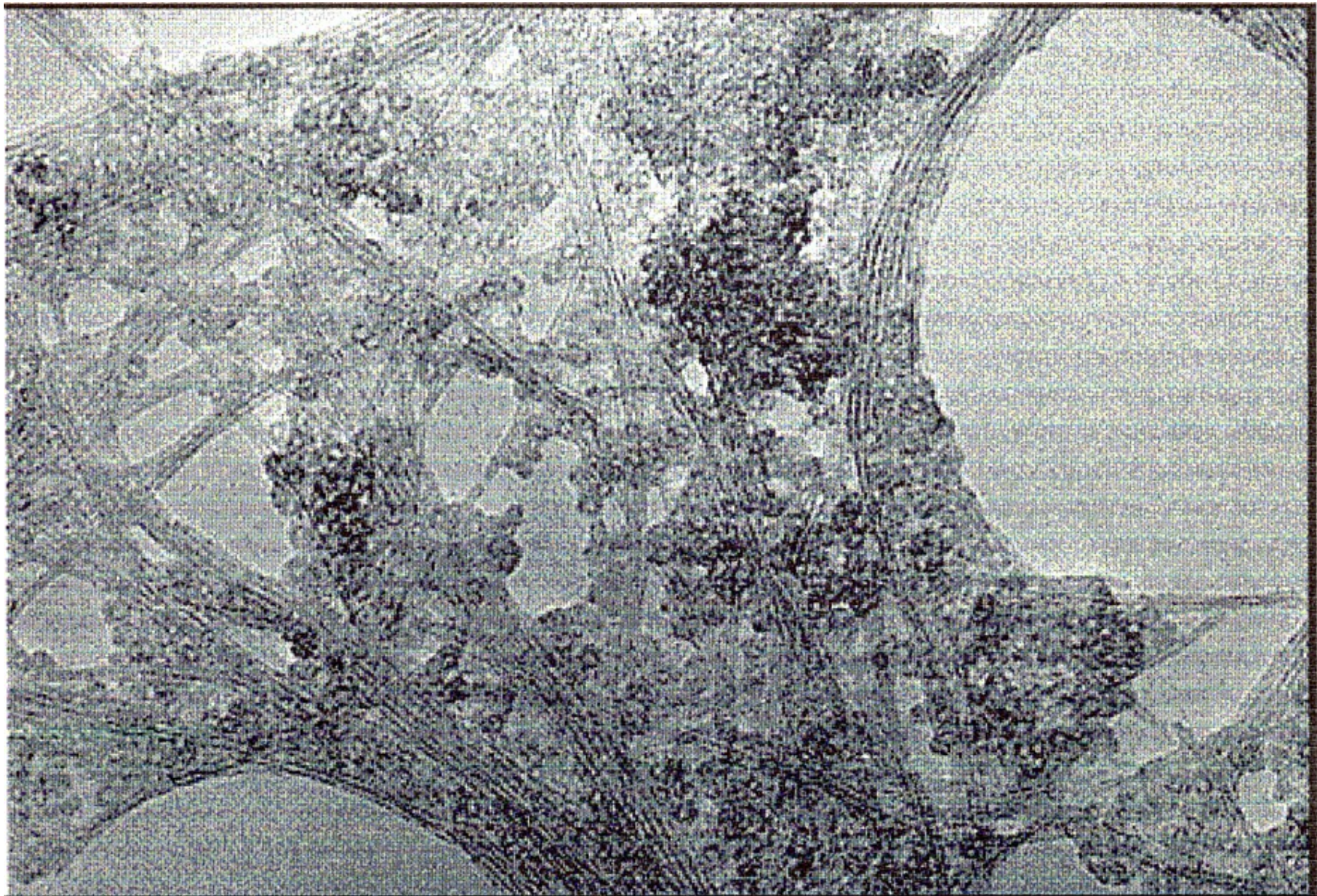


オングストロームとは？

- $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-1} \text{ nm} = 10^{-4} \text{ \mu m}$
- すなわち、アロフェン粒子の大きさ
 $35 - 50 \text{ \AA}$ は、 1 \mu m の $3.5 \sim 5.0 / 1000$ 倍
 $= 3.5 - 5.0 \text{ nm}$

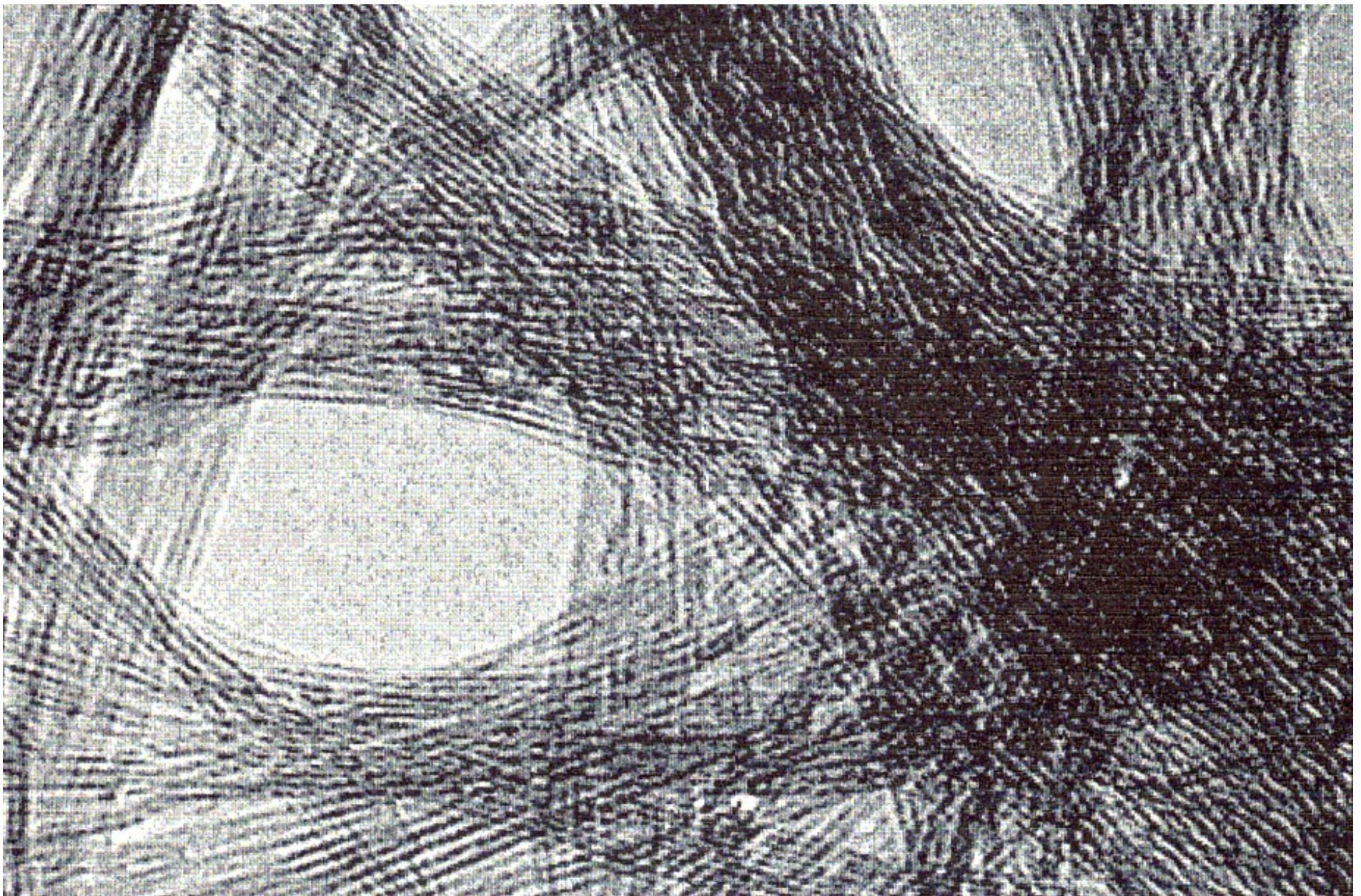
アロフェンの働き

- 陰荷電と正荷電の給源
- 陽イオン・陰イオンの吸着
- リン酸の固定
- 水分の吸収
- 良好な物理性への貢献



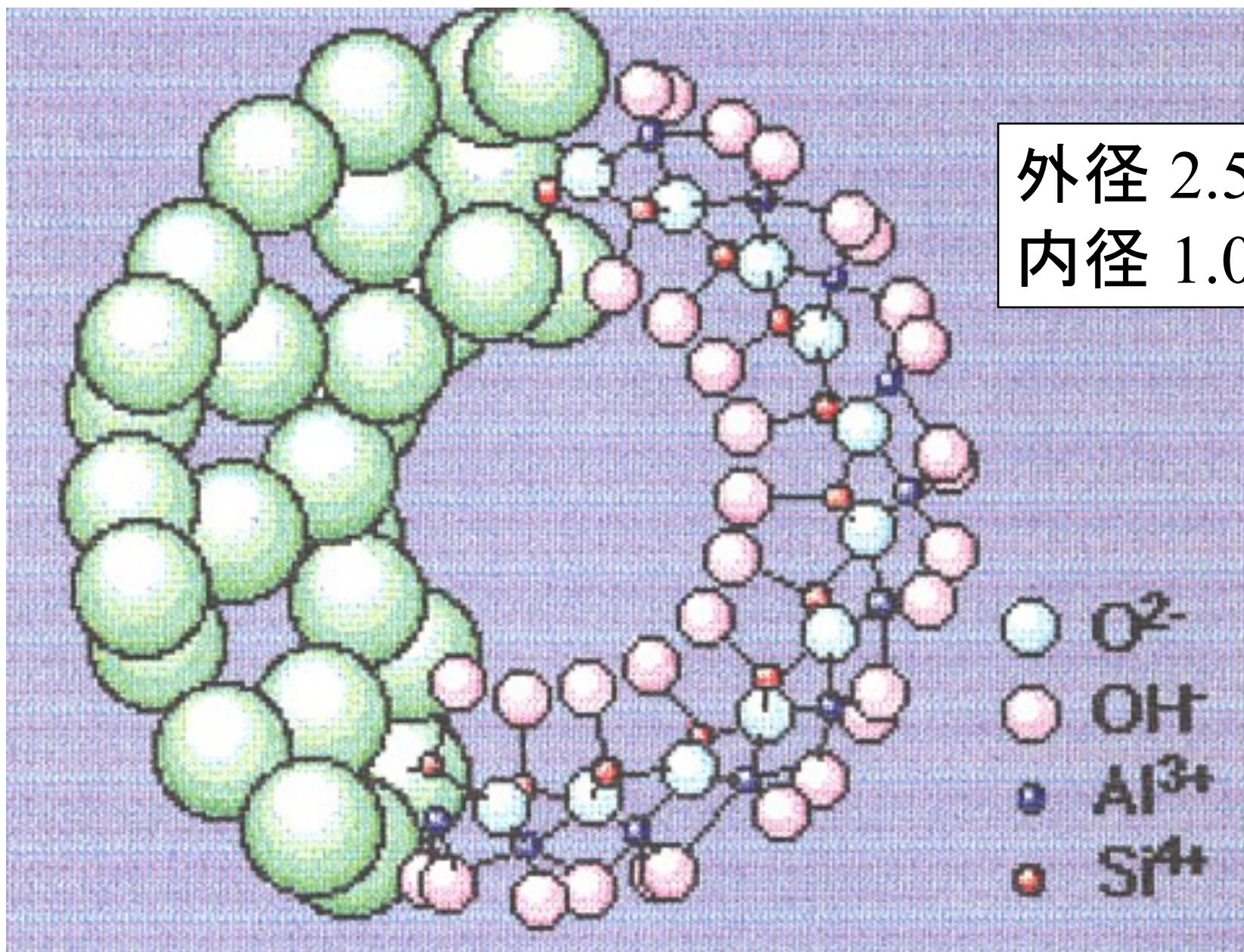
イモゴライトとアロフェン

愛媛大学 吉永長則教授 撮影



イモゴライトの電子顕微鏡写真

愛媛大学 吉永長則教授 撮影



イモゴライトの構造モデル
(Cracdwick et al. 1972)

イモゴライト

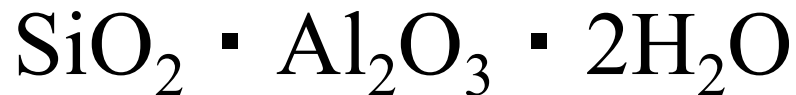
形態

チューブ状のアルミニウムケイ酸塩

外径 2.5 nm、 内径 1.0 nm

長さ 数十 ~ 数千 nm

化学組成



由来

火山ガラス 非晶質含水酸化物

粘土鉱物の特性

土壌中の主な粘土鉱物とその特性

分類	鉱物名	粒子の形態	比表面積 m^2/g	陽イオン交換容量 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$
1:1型				
	カオリナイト	板～薄板状	10-55	2-10
	ハロイサイト (10Å)	中空管状, 球状	60-1100	5-40
	ハロイサイト (7Å)	中空管状	60-1100	5-15
2:1型				
	スメクタイト	薄膜状	770	60-100
	バーミキュライト	板～薄板状	770	100-150
	イライト	板～薄板状	10-55	10-15
2:1:1型				
	クロライト	板～薄板状	10-55	2-10
準晶質				
	イモゴライト	中空管状	1025	20-30
非晶質				
	アロフェン	中空球状	1050	30-135

土壤が帯びる負電荷

- 1) 2:1型粘土の同像置換
- 2) 1:1型粘土やアロフェンの
破壊原子価 SiO^-
- 3) 腐植の酸性官能基
 COO^- , フェノール性 O^-

永久陰荷電

1) 2:1型粘土の同像置換

pHによって変化しない。

強酸としての性質。

pH 依存性陰荷電

1) 1:1型粘土やアロフェンの

破壊原子価 SiO^-

2) 腐植の酸性官能基

COO^- , フェノール性 O^-

pHが低下すると減少する。

弱酸としての性質。pH緩衝作用

土壤が帯びる負電荷の働き

NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ,
 Na^+ 等の陽イオンの保持

陽イオン交換能 (CEC)

土壤が帯びる正電荷

1) アロフェン表面および

破壊原子価 の AlOH^+

2) 腐植の窒素官能基

R-NH_3^+ , $\text{R-N}^+\text{H}_2\text{CH}_3$ 等

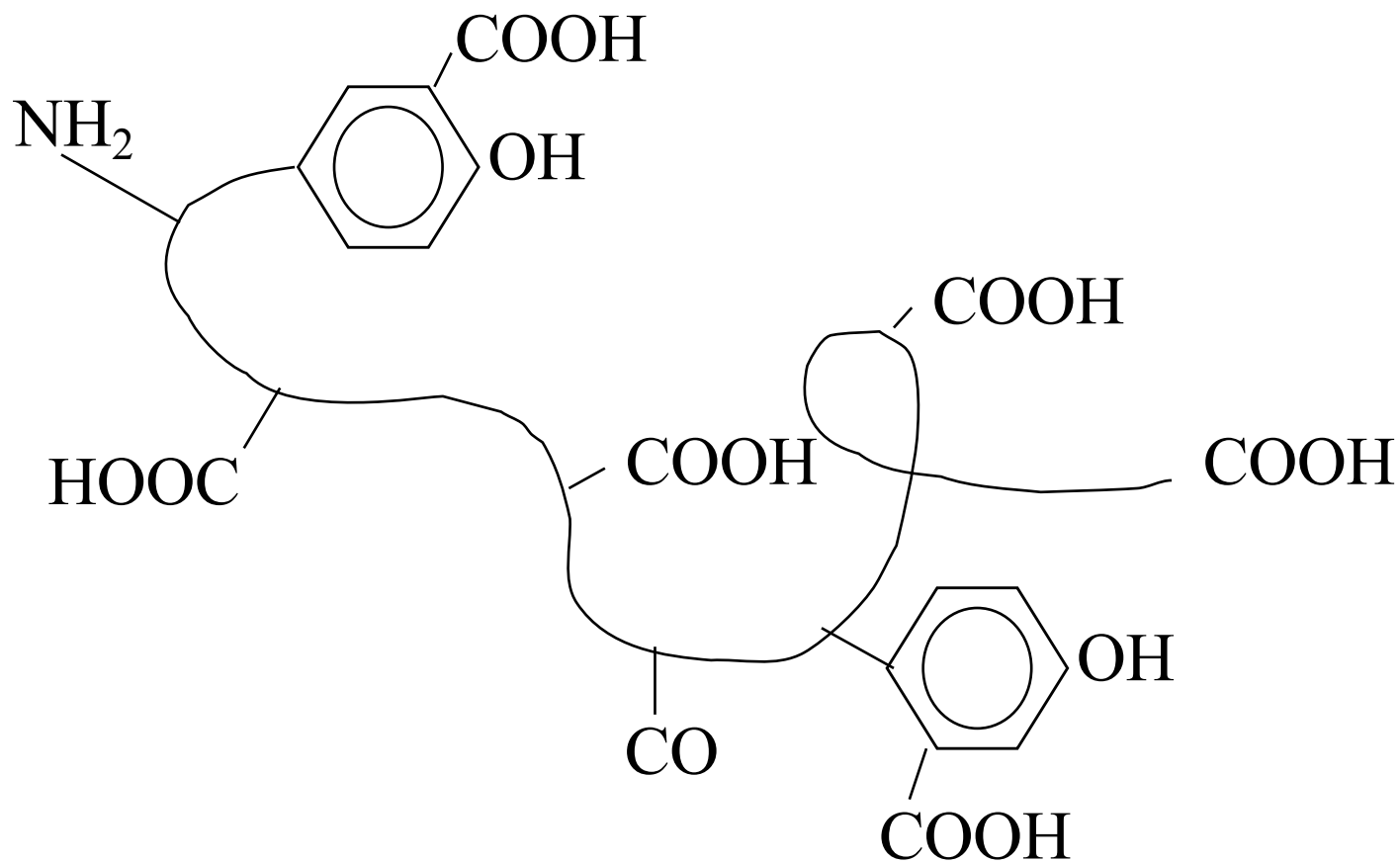
pHが低下すると増加する。

土壤が帯びる正電荷の働き

NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ,

有機アニオン, 腐植
の保持

腐植物質の簡略構造モデル



分子量 数万～数百万

土壤有機コロイドの特徴

- 重量あたり多量の荷電・・・ 主要な荷電
- カルボキシル基の解離・・・ 陰荷電
- アミノ基のプロトン化 …… 陽荷電
- pH依存性の変異荷電
- 低pHでも陰荷電を保持(等電点低い)
- 分解により消失しやすい
- 有機物施用により増やすことができる