

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

土壌の無機成分

土壌の形成に伴う変化
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



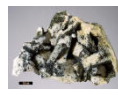
石英



正長石



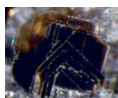
微斜長石



斜長石



白雲母



黒雲母



角閃石

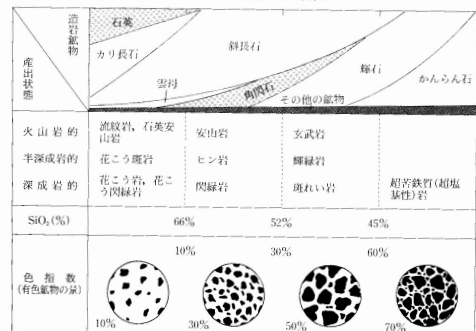


輝石

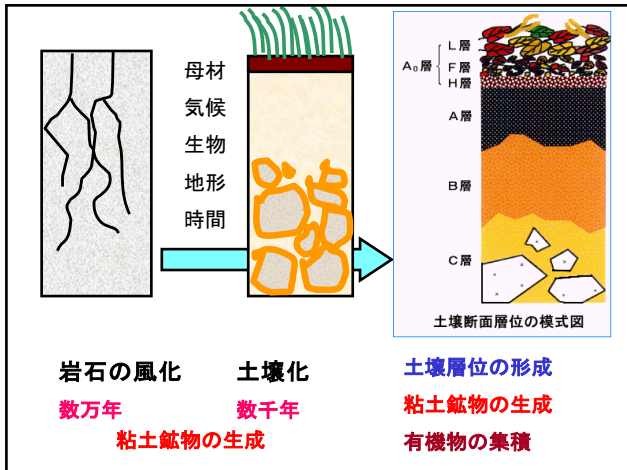


かんらん石

付表3 火成岩の分類表



火成岩の分類



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、高温高压下)
- ・ 熱水作用 (比較的高温の水による反応)
- ・ 風化作用 (常温・常压下)

微粉体と粘土の表面積

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

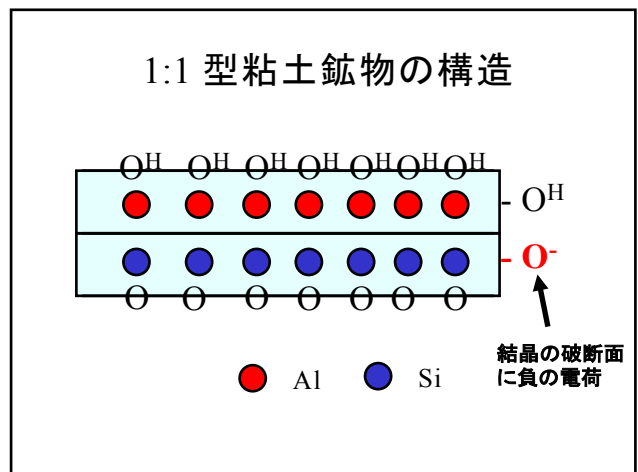
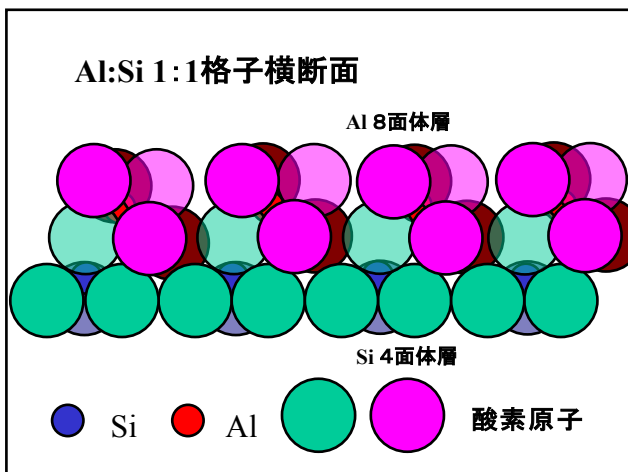
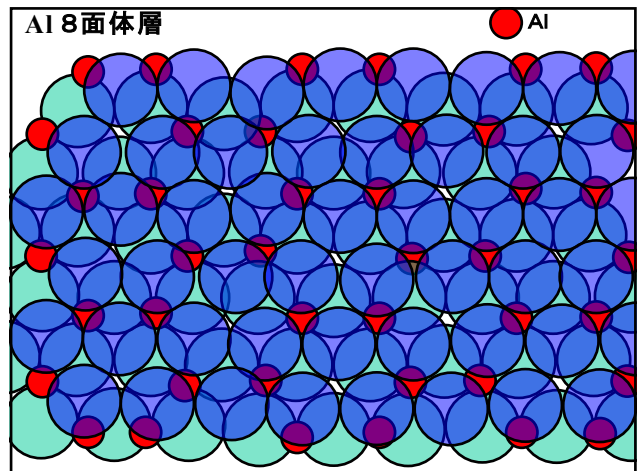
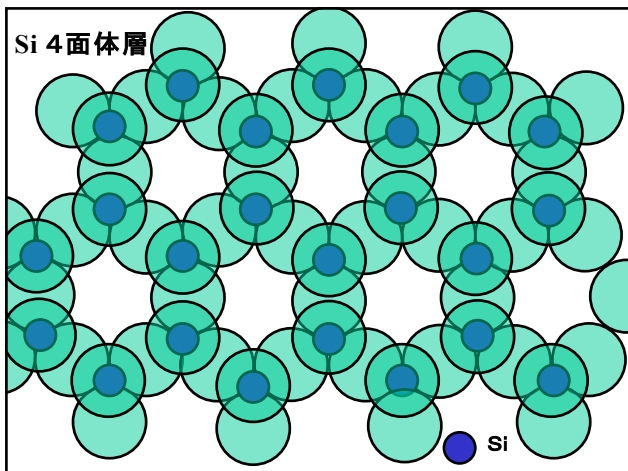
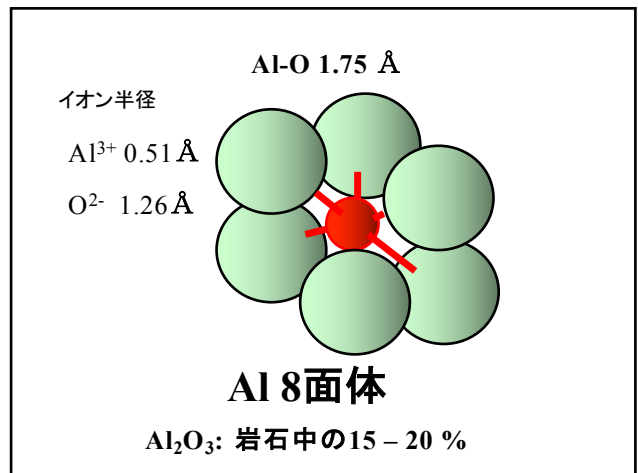
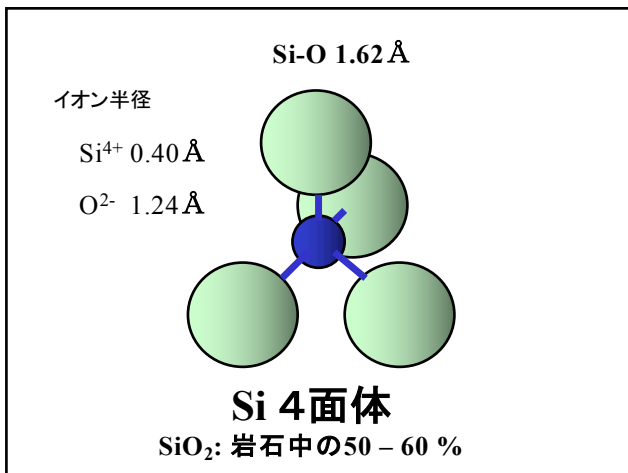
気体・液体・固体中に分散している直径 **10⁻⁵~10⁻⁷ cm**程度の粒子、およびそれが分散している状態。コロイド粒子が巨大分子からなる**分子コロイド**、固体または液体の微粒子からなる**粒子コロイド**、多数の分子の会合物からなる**ミセルコロイド**などに分類される。

0.1~0.001 μm, 100~1 nm, 1000~10 Å

土壌コロイド

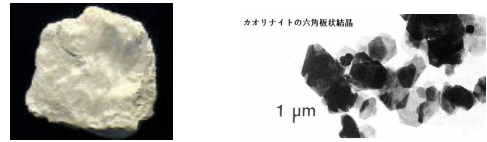
- ・ 粘土鉱物
- ・ 腐植物質

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壌環境に不可欠



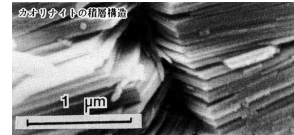
カオリナイトの負電荷の原因

結晶破断面のSiO⁻



カオリナイトの六角板状結晶

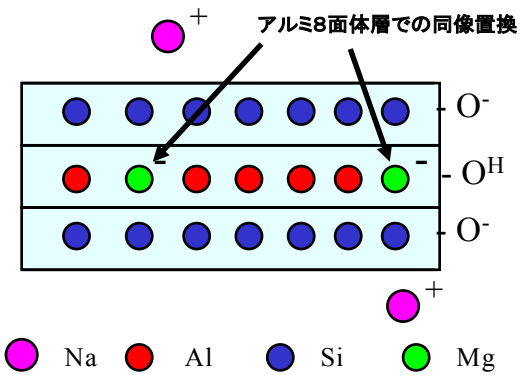
1 μm



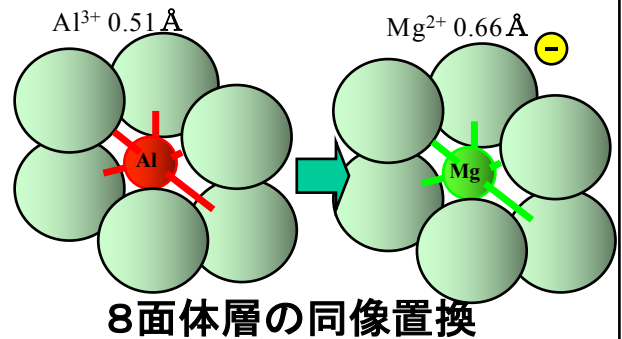
カオリナイトの積層構造

カオリナイト

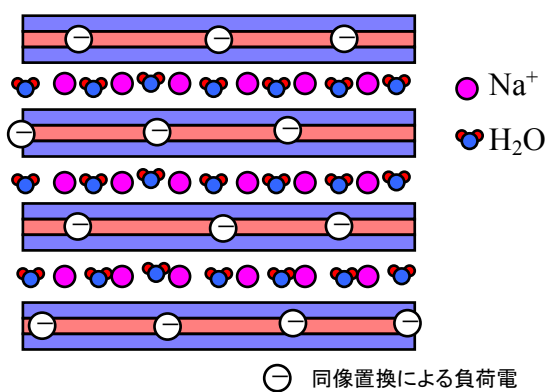
2:1 型粘土鉱物(モンモリロナイト)



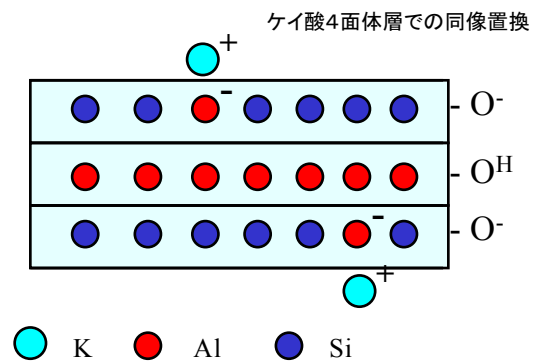
モンモリロナイトの負電荷の原因



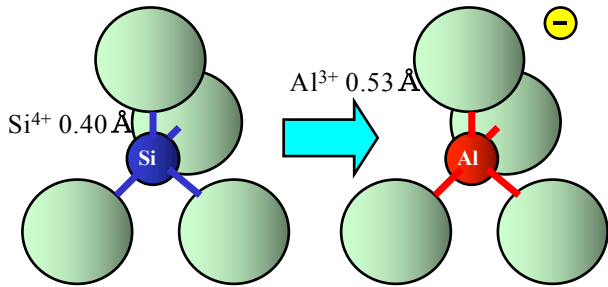
モンモリロナイトの構造



2:1 型粘土鉱物(イライト、バーミキュライト)

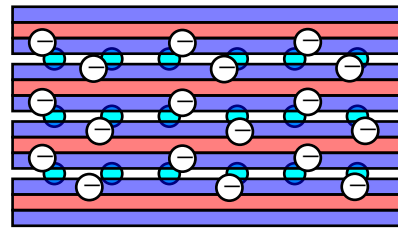


イライトの負電荷の原因



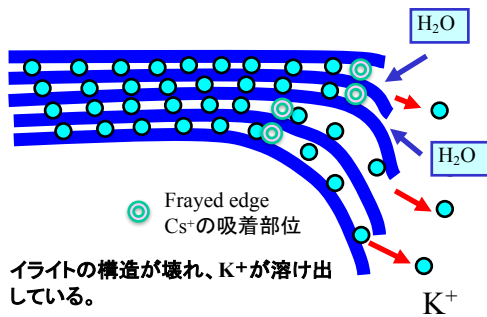
4面体層の同像置換

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

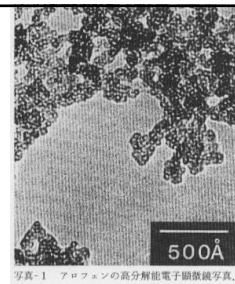


フレイド・エッジ(frayed edge)によるセシウムの吸着

- 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>

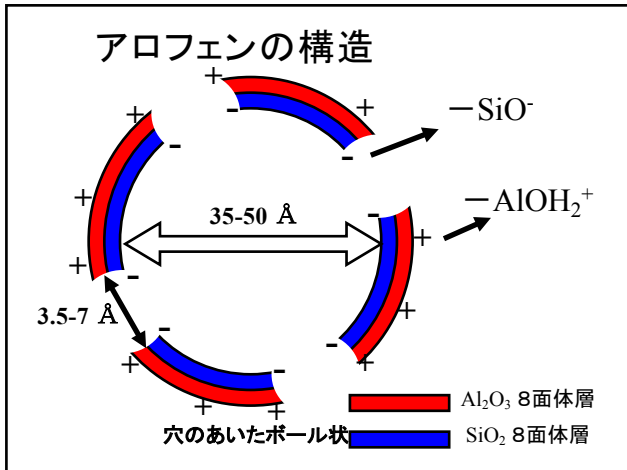
Mg²⁺とのイオン交換によるバーミキュライトへのCs⁺の吸着

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

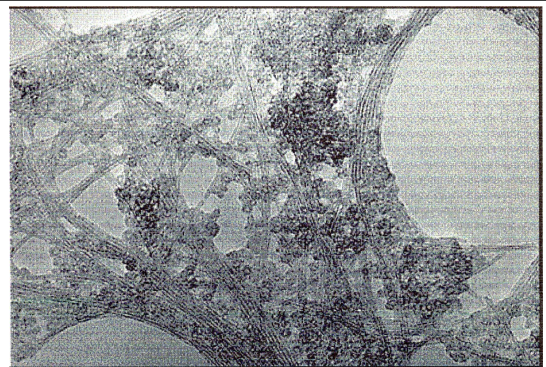


オングストロームとは？

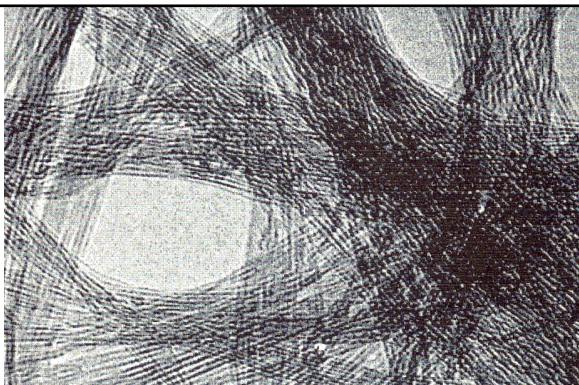
- $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-1} \text{ nm} = 10^{-4} \mu\text{m}$
- すなわち、アロフェン粒子の大きさ
35 - 50 Åは、1 μm の 3.5 ~ 5.0 / 1000倍
= 3.5 - 5.0 nm

アロフェンの働き

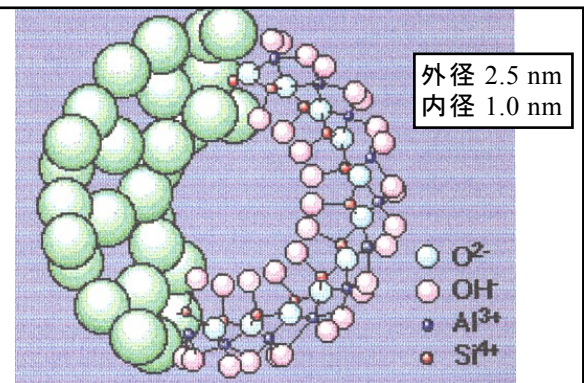
- 陰荷電と正荷電の給源
- 陽イオン・陰イオンの吸着
- リン酸の固定
- 水分の吸収
- 良好な物理性への貢献



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



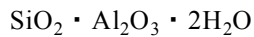
イモゴライトの構造モデル
(Cradwick et al. 1972)

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 cmol(+) / 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
	パーミキュライト	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

土壌が帯びる負電荷

- 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

土壌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)

土壌が帯びる正電荷

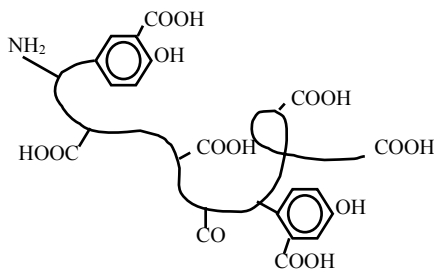
- 1) アロフェン表面および破壊原子価の AlOH^+
- 2) 腐植の窒素官能基
 R-NH_3^+ , $\text{R-N}^+\text{H}_2\text{CH}_3$ 等
pHが低下すると増加する。

土壌が帯びる正電荷の働き



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

土壌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