九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

第三紀堆積物由来土壌中の14?中間種鉱物の構造及び生成

松枝，直人

https://doi.org/10.11501/3086555

出版情報：九州大学，1991，博士（農学），論文博士
バージョン：
権利関係：

第４章　１４Å中間種鉱物の生成様式

４－１　序論

１４Å中間種鉱物は、風化生成物として広く世界中の土壌で見い出されている(Rich,1968; BarnhiselとBertsch,1989; Douglas,1989)。しかしながら、第１章でも述べたように、１４Å中間種鉱物が粘土鉱物学的及び土壌学的に重要であるにもかかわらず、この１４Å中間種鉱物を中心とした鉱物変換に関する研究例は少ない。

天然における１４Å中間種鉱物の生成様式としては、大きく分けて２つの機構が考えられている。　そのうちの１つは、クロライトのブルサイト層が部分的に崩壊して欠陥構造となり、１４Å中間種鉱物へ変換するという機構である。 Stephen (1952) は、 $[Mg_4Al_2]^{VI}(OH)_{12}$というブルサイト層が酸性条件下（pH＜５）に置かれたときに、土壌溶液中の H^+ ２個によって Mg^{2+} が１個の割合で置換され、同時に H^+ が OH^- と結合して H_2O を形成するという反応が進行し、$Al_2(OH)_4(H_2O)_8$ という層間物質を持つ１４Å中間種鉱物（アルミニウムバーミキュライト）が生成するとした。 HarrisonとMurray (1959) は、鉄、アルミニウム及びマグネシウムから成る層間物質から、酸性条件下で鉄が選択的に除かれることにより、また Droste (1956) は、層間物質中の OH が H_2O に置き換えられることによって１４Å中間種鉱物が生成するとした。　これらの機構では、クロライト → １４Å中間種鉱物→ バーミキュライト（スメクタイト）

という鉱物変換が考えられている。

もう１つの機構は、バーミキュライトあるいはスメクタイトの層間にヒドロキシアルミニウム陽イオンが部分的に吸着・固定されるという機構で、より一般的と考えられている。ヒドロキシアルミニウム層が完全なヒドロキシ八面体層を形成しクロライトへ変換した例は、天然ではほとんどみられないが、これは完全なヒドロキシ八面体層を持つクロライトはカオリナイトへ変換しやすいからであるとされている（Rich,1968）。層間物質の形成が不完全である１４Å中間種鉱物の場合も、やはりカオリナイトへ変換するとする報告が多く、モンモリロナイト → （１４Å中間種鉱物） → カオリナイト（Altschulerら,1963）、白雲母 → １４Å中間種鉱物 → カオリナイト（Spyridakisら,1967）、雲母 → １４Å中間種鉱物 → カオリナイト→ ギブサイト（GlennとNash,1964）などの鉱物変換が報告されている。

これに対して２：１型粘土鉱物からカオリナイトへの変換を支持しない報告もあり、たとえば膨潤性２：１型粘土鉱物の中間種鉱物化は一般に層位が表層に近づくにつれて進行するのに対し、カオリナイト含量は減少することが知られている（Rich,1968）。また、１４Å中間種鉱物の層間物質が風化に伴い溶解除去されることにより、バーミキュライトあるいはスメクタイトが生成するというという報告もみられる（Harrisら,1987; 平井ら,1985）。

本章では、１４Å中間種鉱物を主要粘土鉱物として含む対馬・Inceptisols（第三紀堆積物由来）土壌１５点の粘土鉱物組成を、

１４Å中間種鉱物を中心として調べることにより、この１４Å中間種鉱物の生成様式とその後の鉱物変換を考察した。　その際、母材である堆積物の内容が地点間、表層と下層及び細土と礫で異なる可能性を考慮に入れながら、各土壌試料の表層及び下層土の細土と礫の粘土鉱物組成を比較検討した。

４－２　試料と実験方法

長崎県・対馬・島山島・御嶽地区の、第三紀堆積物に由来するInceptisols 土壌１５点を、表層と下層に分けて採取した。ここで、表層と下層とは、おおまかにＡ層とＢ層に対応し、厚さはそれぞれ５～１２ｃｍ及び６～５５ｃｍであった（第２章、表１参照）。　土壌は風乾後、篩別法により２ｍｍ以下と２ｍｍ以上の画分に分画した（以下、細土と礫）。　細土は細粒の部分を、礫は粗粒のもの（直径２０ｍｍ以上）をさらに選び出し、細土はそのまま、礫は水で湿して樫棒で粉砕した後、１ＭＮａＣｌ、次いで水で分散するまで洗浄した。H_2O_2処理、ＤＣＢ処理、pH調節等の分散処理は、１４Å中間種鉱物の層間物質への影響を考慮して行なわなかった。　分散した懸濁液から、沈降法により礫の２０μｍ以下及び細土の２μｍ以下の画分を得た。　さらに、沈降法及び遠沈法によって細土と礫の２０－２μｍ、２－０.２μｍ及び０.２μｍ以下の画分（以下、シルト、粗粘土及び細粘土）を得た。

WadaとKakuto（1983a）の方法に従い、各画分１００ｍｇをクエン

酸ナトリウム（１／３Ｍ、ｐＨ７.３）１００ｍｌと共に１００℃で２４時間加熱することによって、クエン酸ナトリウム処理とした。各画分の無処理物及びクエン酸ナトリウム処理物は、K^+ 及び Mg^{2+} 飽和処理・風乾後、さらに K^+ 飽和試料はヒドラジン処理後及び３００℃、５５０℃加熱後、Mg^{2+} 飽和試料はグリセロール処理後、Ｘ線回折を行なった。　ヒドラジン処理は、K^+ 飽和・風乾処理物のプレパラートにヒドラジンを噴霧後、真空デシケーター中にヒドラジンと共に入れ、ロータリーポンプで数秒間引いた後、一夜放置し、さらにＸ線回折を行なう前にヒドラジンを再び噴霧することにより行なった。

なお、礫の直径２０ｍｍ以上の粗粒物は、水に浸すことにより容易に砕くことができる砂岩様のもので、細土画分はこれらの礫が風化の過程で細粒化したものであると考えられた。

４－３　実験結果と考察

４－３－１　粘土鉱物の同定

粘土鉱物の同定は、Ｘ線回折に基づいて行った。　図１ａ及び図１ｂは、試料Ｎｏ.２とＮｏ.８の下層土の、礫及び細土から分離したシルト、粗粘土及び細粘土の３つの画分のＸ線回折パターンを示したものである。　そのほかの１３点の試料についても定性的にほぼ同じパターンが得られた。　これらのＸ線回折パターンから、（００１）

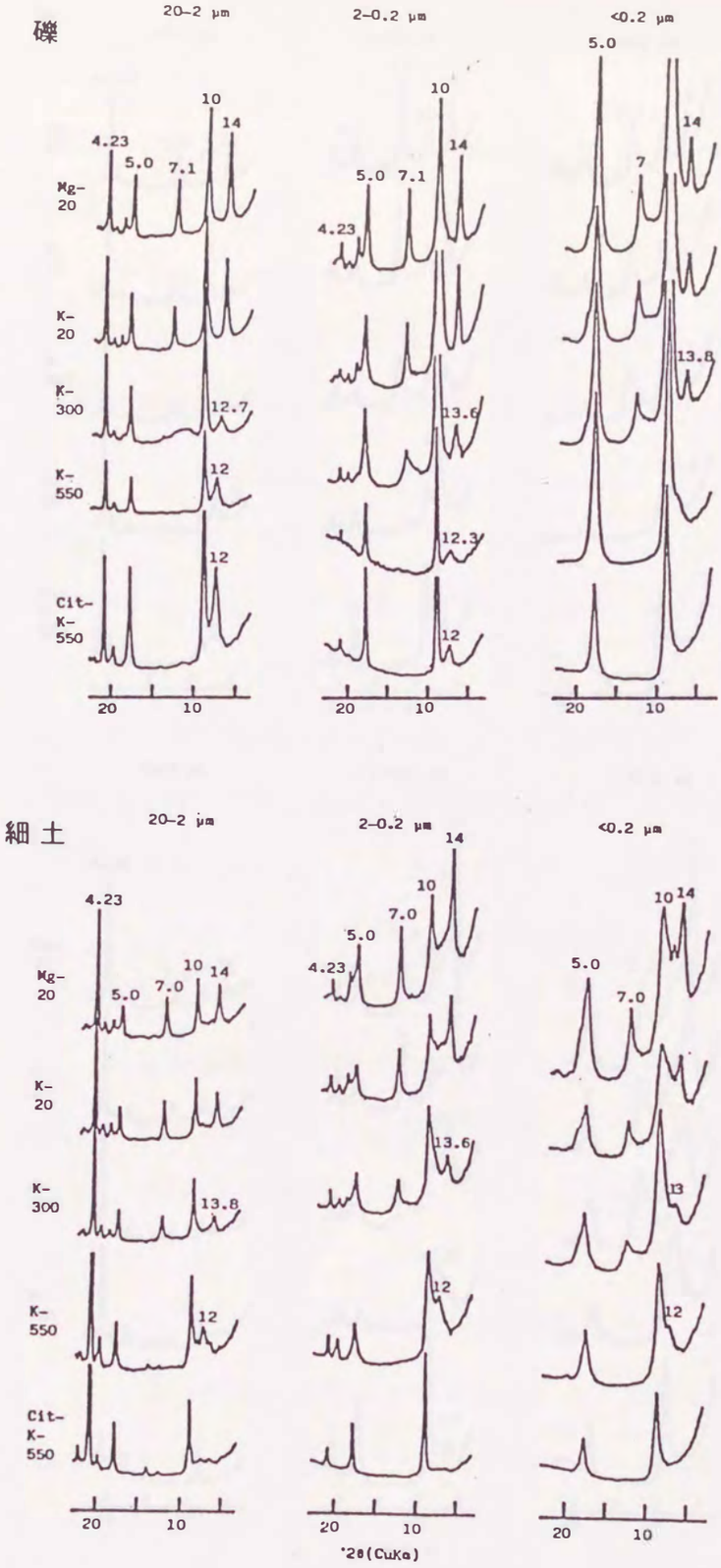


図１ａ.試料Ｎｏ.２、下層土のＸ線回折図

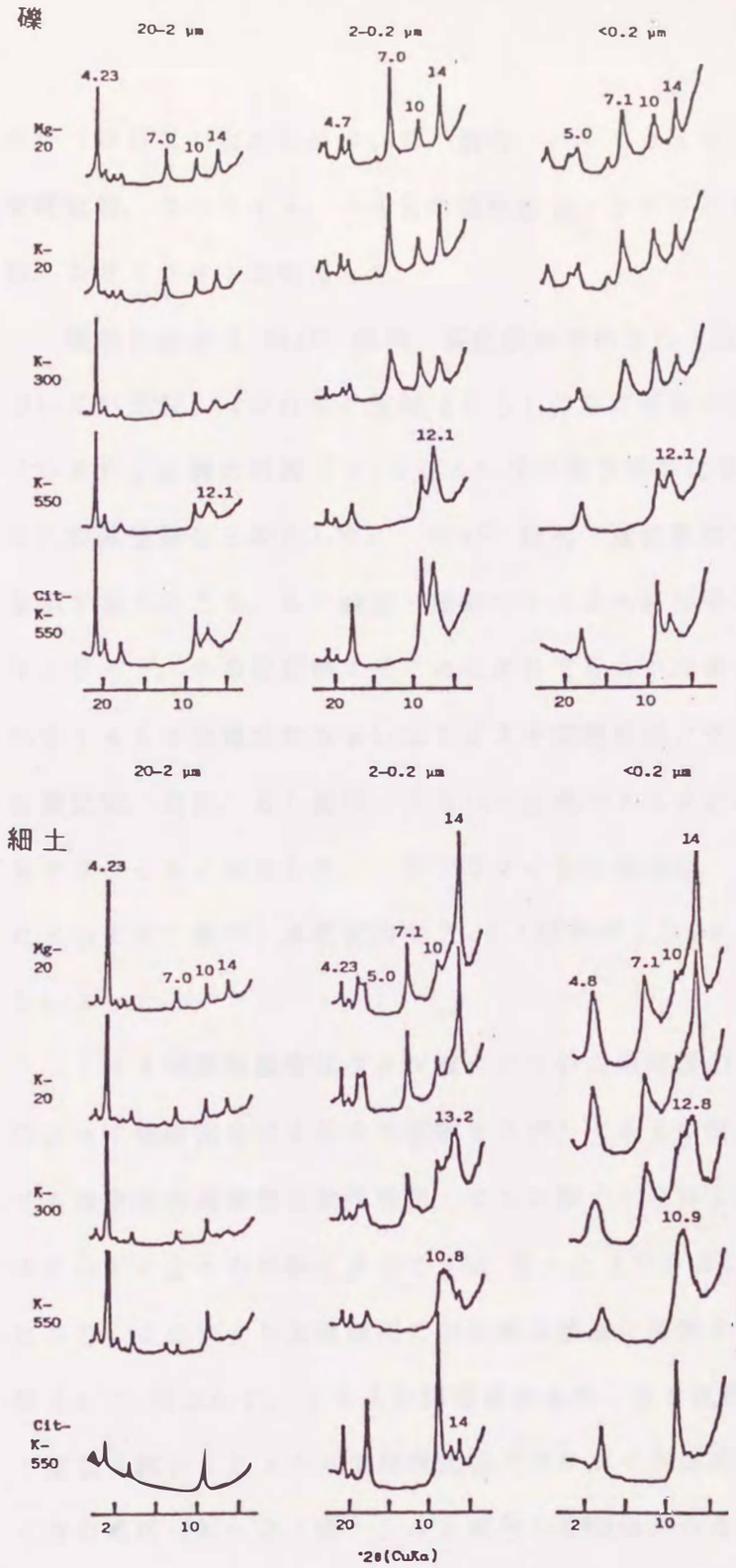


図１ｂ.試料Ｎｏ.８、下層土のＸ線回折図

及び（００２）反射に基づいて、雲母、バーミキュライト、１４Å中間種鉱物、クロライト、１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物、カオリナイトを同定した。

雲母の同定は Mg^{2+} 飽和・風乾試料での１０Å及び５Å反射に基づいているが、（００２）反射（５Å）の相対強度が強いことと（０６０）反射の位置（１.５０Å）及び第３章の化学分析の結果から２八面体型雲母と判定した。　Mg^{2+} 飽和・風乾試料で１４Åに反射を示す成分のうち、K^{+} 飽和・風乾で１０Åへ移行するものをバーミキュライト、その後加熱することにより１０Åへ向かって収縮するものを１４Å中間種鉱物あるいは１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物、また、K^{+} 飽和・５５０℃加熱で１４Åに反射を示すものをクロライトと同定した。　カオリナイトの同定は、ヒドラジン処理によって K^{+} 飽和・風乾試料の７.１Å反射が１０.４Åへ移行することによった。

１４Å中間種鉱物はクエン酸ナトリウム処理後の K^{+} 飽和・風乾によってほぼ完全に１０Åへ収縮するが、１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物は無処理物、クエン酸ナトリウム処理物共に、４００℃以上への加熱によって１２.０Åに（００２）反射を示すようになり、クロライトと同様にこの反射は高温に加熱するほど増大した。図２ａと 図２ｂ に、１４Å中間種鉱物を多く含む試料（No.８・細土・粗粘土画分）と１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物を多く含む試料（No.２・礫・シルト画分）を室温から５００℃まで段階的に加熱した際の、１０～１４Å反射の位置（ｄ値）と相対反射強度

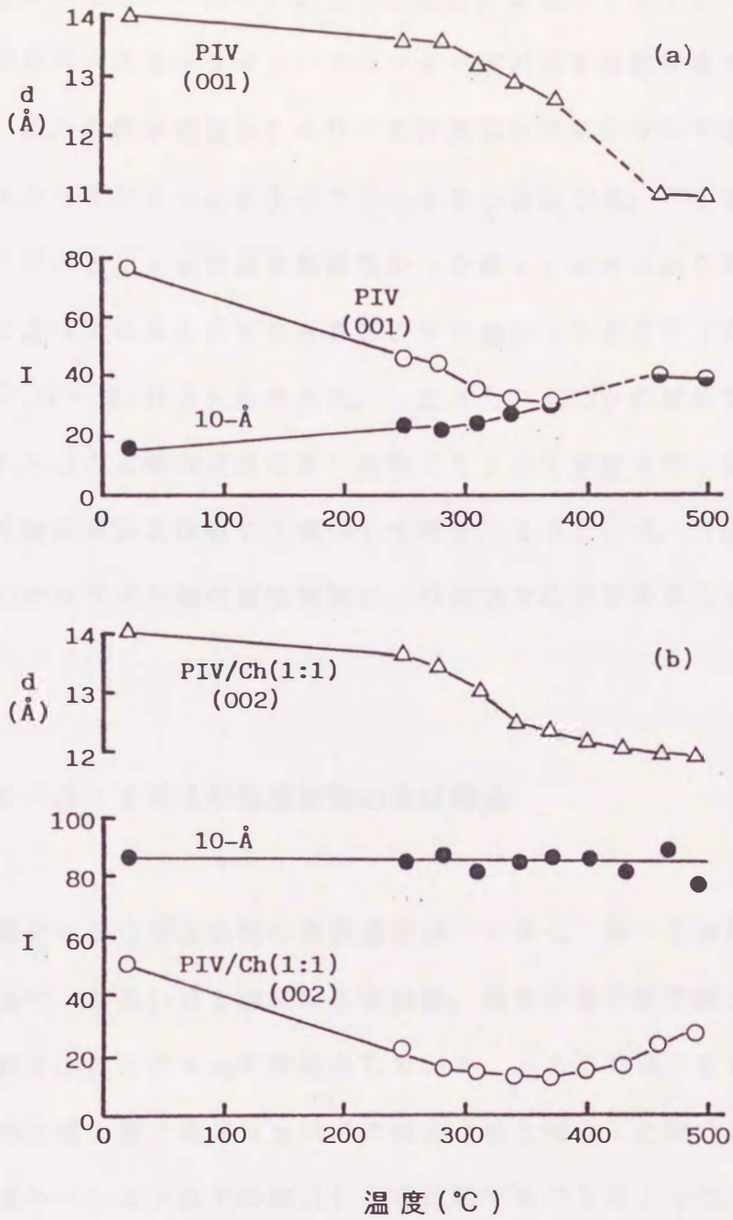


図2a、b.試料No.8(a)とNo.2(b)のX線反射に及ぼす温度の影響

の変化を示した。　図２ｂに示した反射が雲母／クロライト規則混合層鉱物やバーミキュライト／クロライト規則混合層鉱物由来でないことは、この反射が室温から４００℃付近にかけて徐々にその位置を１４Åから１２Åへと変化させることから判断した。　１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物の（００１）反射はみられないが、試料によっては４００℃から５００℃に加熱したときに（００３）反射（７.９～８.０Å）を与えた。　また、いくつかの試料では、クエン酸ナトリウム処理試料のK^+飽和・５５０℃加熱での１２Å反射が無処理物の場合と比較して減少しており、このことは、この混合層鉱物中のクロライト層の層間物質に、不完全なものがあることを示している。

４－３－２　１４Å中間種鉱物の生成様式

風化に伴う粘土鉱物の変換過程は、一般に、同一土壌断面内の各層位間で、あるいは土壌試料を分画後、各粒径画分間で粘土鉱物組成を比較することによって推定されている。　ここでは、まず、各土壌試料の下層土細土の２μｍ以下の画分（粘土画分）と礫の２０μｍ以下の画分（シルト以下の画分）とを比較することによって、１４Å中間種鉱物の生成様式を検討した。　これは、第三紀堆積物に由来する本土壌の下層土において、細土の粘土画分よりも礫のシルト以下の画分の方が、堆積後の土壌生成作用の影響がより小さいと推測され、したがって、両者を比較することによって土壌生成に伴う粘土鉱物の変

換を推定できると考えたからである。

図３a 及び図３b に、両画分のＸ線回折パターンの比較の例を示した。　試料No.８とNo.４は、それぞれ中間種割合が最大及び最小のものである。　両画分間でみられる明らかな相違点は、礫のシルト以下の画分の方が細土の粘土画分よりも１０Å反射が強いことと、細土でみられる１０Åと１４Åの間の反射（tailing）が、礫ではほとんど認められないことの２点であった。　これらの特徴は、ほかの１３点の試料についても同様であり、土壌生成に伴い雲母が風化し、雲母と１４Å鉱物（バーミキュライト、１４Å中間種鉱物及びクロライト）との混合層鉱物が生成することを示唆している。　また、上記の２つの相違点を除けば、細土と礫のＸ線回折パターンの全体の様子は類似していることから、これらの試料の細土と礫は同じ第三紀堆積物由来であると判断した。

１５点の下層土・細土の粘土画分について、それらのＸ線回折パターンから、雲母及びカオリナイトの含量を以下の式によって近似した。

雲母：$\{I_{10}/(I_{10}+I_{14})\}_{Mg}$

カオリナイト：$(I_{7}/I_{10})_{cit/K}$

I_{7}、I_{10}、I_{14}は、７、１０、１４ÅでのＸ線回折反射強度を、$_{Mg}$、$_{K}$ は Mg^{2+}、K^{+} 飽和を、$_{cit/}$ はクエン酸ナトリウムによる前処理をそれぞれ示している。　雲母の含量は、Mg^{2+} 飽和・風乾試料の１０Å反射が雲母のみ由来すること、また、カオリナイトの含量は、クエン酸ナトリウム処理後の K^{+} 飽和・風乾試料の７Å反射は主にカオリ

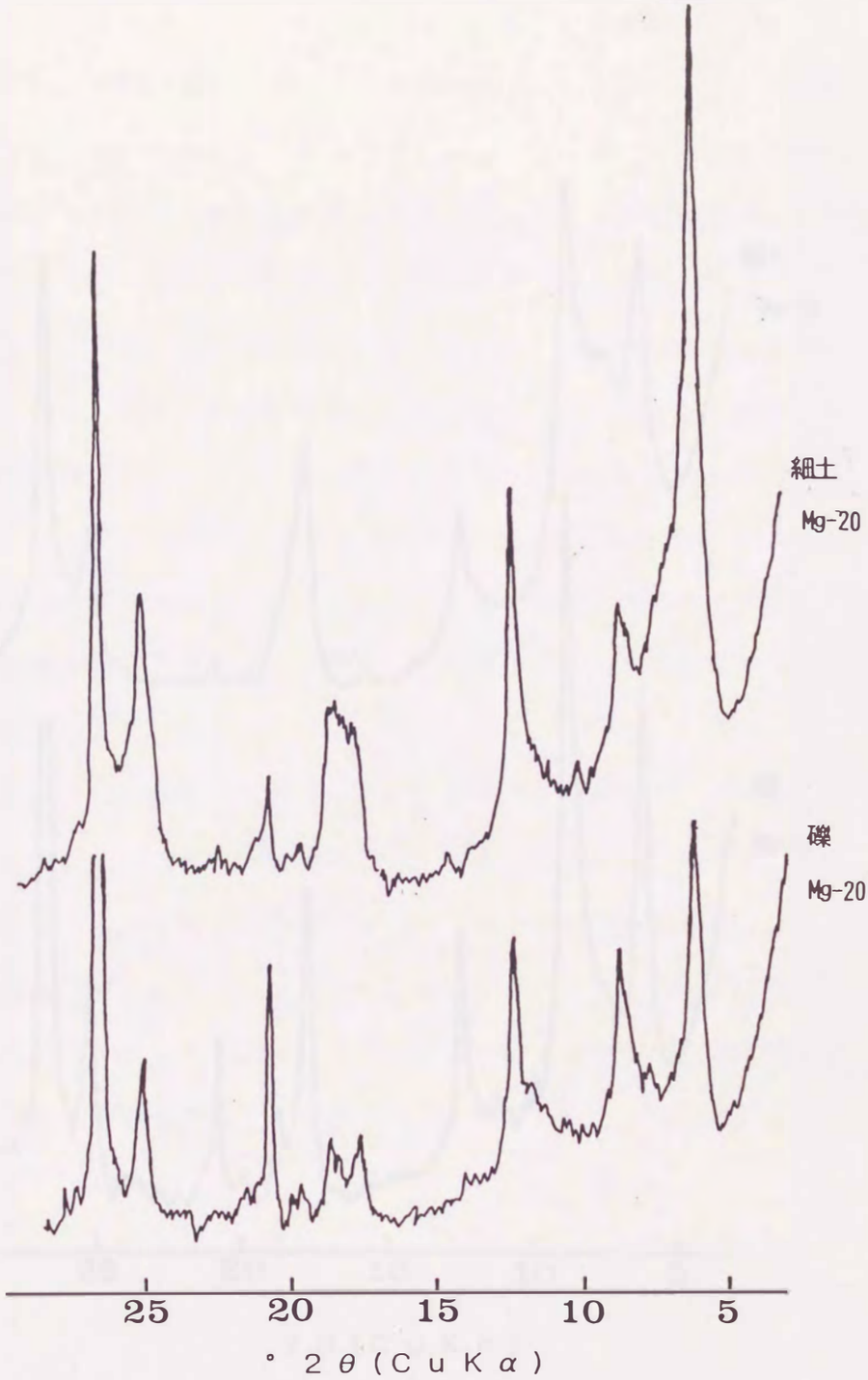


図3a.試料No.8での礫(シルト以下)と細土(粘土以下)のX線回折図の比較

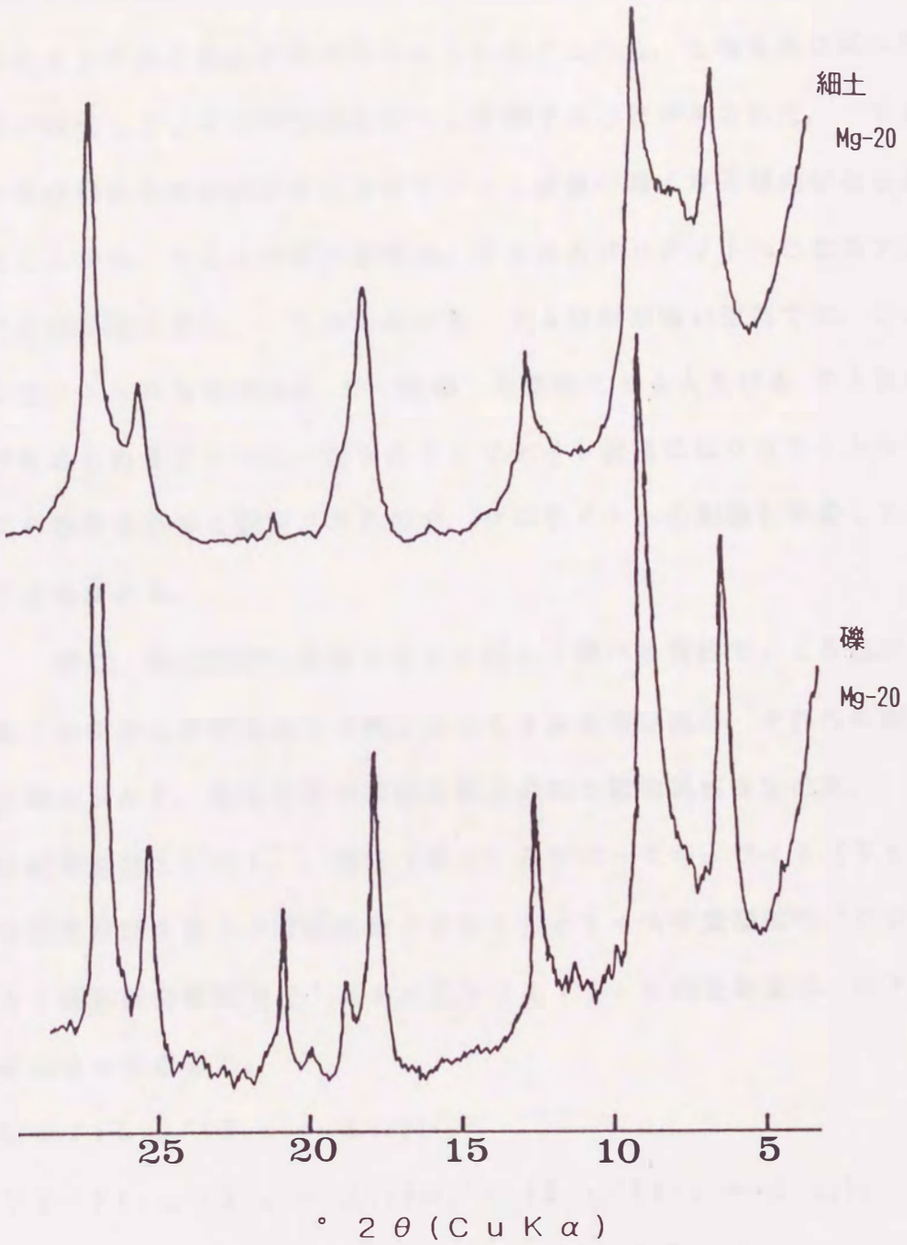


図3b. 試料No.4での礫(シルト以下)と細土(粘土以下)のX線回折図の比較

ナイトに由来すること（クロライトの７Å反射は微弱）によっている。

図４に雲母含量と中間種割合との関係を、図５にカオリナイト含量と中間種割合の関係をそれぞれ示した。　図４で、雲母含量と中間種割合との間に負の相関関係がみられたことから、土壌生成に伴い雲母が風化して１４Å中間種鉱物へと変換することが示された。　また、中間種割合の高い試料ほどカオリナイト含量が高くなる傾向がみられたことから、１４Å中間種鉱物は、さらにカオリナイトへと変換することが示唆された。　しかしながら、７Å反射が強い試料では、クエン酸ナトリウム処理後の K^+ 飽和・風乾物に１４Å及び４.７Å反射が認められることから、図５のカオリナイト含量にはクロライトもいくらか含まれると推定されるので、クロライトへの変換も考慮しておく必要がある。

次に、粘土鉱物の変換をさらに詳しく調べる目的で、１５点の下層土の中から中間種割合の値に応じて４点を選び出し、それらの細土と礫のシルト、粗粘土及び細粘土画分の粘土鉱物組成を求めた。　その結果を表１に示す。　雲母（Ｍａ）及びバーミキュライト（Ｖｔ）の含量及び１４Å中間種鉱物（Ｉｎｔ）と１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物｛Ｉｎｔ／Ｃｈ（１：１）｝の合計量は、以下の式によって求めた。

$$Ma : \{I_{10}/(I_{10} + I_{14})\}_{Mg}$$

$$Vt : \{I_{14}/(I_{10} + I_{14})\}_{Mg} - \{I_{14}/(I_{10} + I_{14})\}_{K}$$

$$Int + Int/Ch(1:1) : \{I_{14}/(I_{10} + I_{14})\}_{K}$$

ここで、I_{10}、I_{14} は１０Å、１４ÅでのＸ線反射強度を、$_{Mg}$、$_{K}$ は

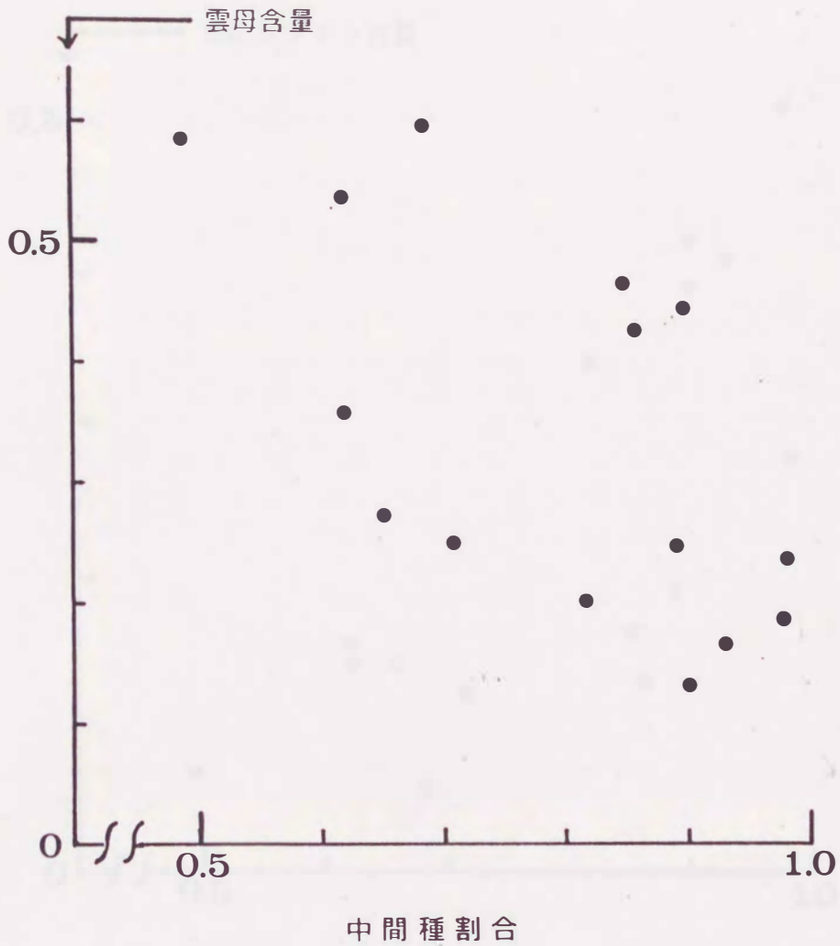


図4.下層土・細土・粘土画分での中間種割合と雲母含量との関係

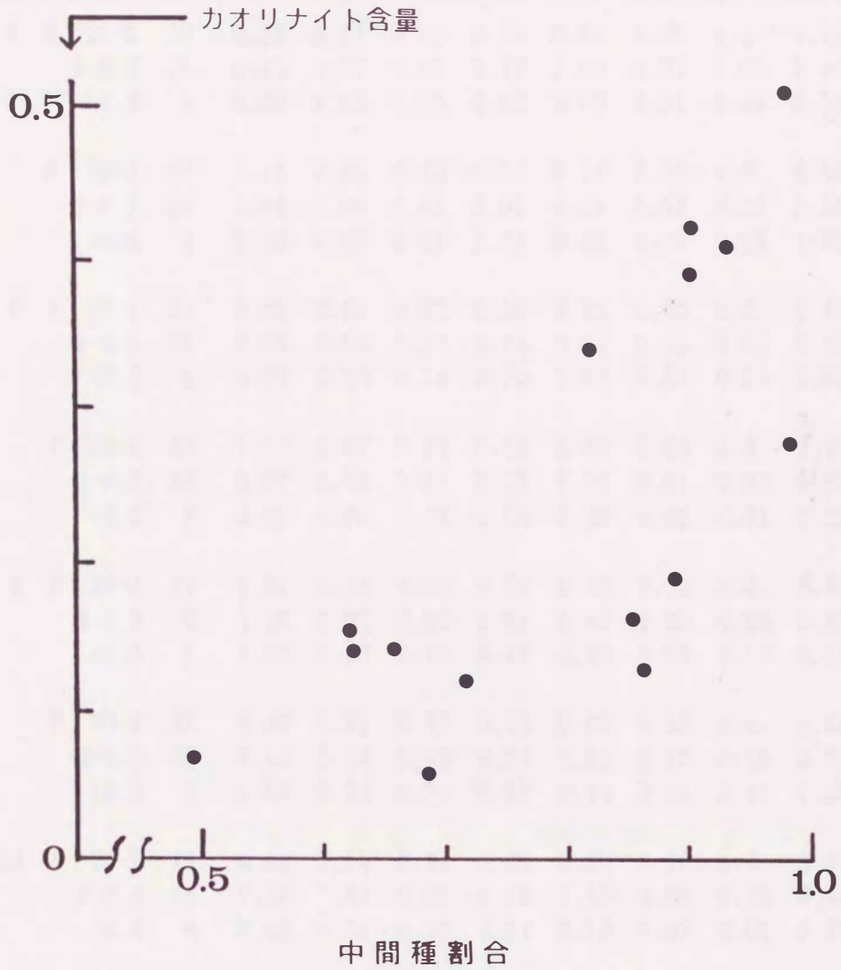


図5.下層土・細土・粘土画分での中間種割合とカオリナイト含量との関係

表１.粘土鉱物分析のまとめ

試料番号		画分[1] 粒径（μm）	画分[1] 含量（%）	相対含量[2] Qz	Ma	Int + Int/Ch (1:1)	Vt	Int /Ch (1:1)	Ch	Kt	反射幅[3] 14Å（°２θ）	反射幅[3] 10Å（°２θ）
2	G	20-2	20	0.38	0.57	0.39	0.04	0.28	0.05	n.d.[4]	0.38	0.30
		2-0.2	16	0.10	0.63	0.27	0.10	0.09	0.02	0.00	0.40	0.44
		<0.2	4	0.00	0.82	0.15	0.03	0.03	0.01	0.02	0.56	1.00
	F	20-2	37	1.12	0.56	0.40	0.03	0.11	0.08	n.d.	0.40	0.36
		2-0.2	29	0.09	0.48	0.51	0.01	0.01	0.02	0.00	0.56	0.70
		<0.2	4	0.00	0.55	0.41	0.04	0.00	0.00	0.02	1.00	-[5]
4	G	20-2	26	0.59	0.58	0.37	0.05	0.21	0.08	n.d.	0.40	0.34
		2-0.2	15	0.06	0.60	0.26	0.14	0.12	0.02	0.00	0.40	0.50
		<0.2	6	0.00	0.80	0.14	0.06	0.09	0.01	0.03	0.50	1.00
	F	20-2	32	1.00	0.67	0.25	0.10	0.20	0.03	n.d.	0.40	0.30
		2-0.2	23	0.07	0.54	0.34	0.12	0.04	0.01	0.03	0.60	0.60
		<0.2	6	0.00	0.67	0.27	0.06	0.08	0.02	0.01	1.00	1.20
8	G	20-2	12	1.81	0.43	0.53	0.03	0.32	0.12	n.d.	0.40	0.40
		2-0.2	6	0.19	0.35	0.64	0.01	0.43	0.08	0.08	0.40	0.40
		<0.2	1	0.00	0.50	0.44	0.07	0.30	0.05	0.16	0.44	1.00
	F	20-2	31	5.00	0.51	0.47	0.02	0.00	0.10	n.d.	0.40	0.30
		2-0.2	18	0.13	0.19	0.78	0.03	0.13	0.13	0.10	0.60	-
		<0.2	4	0.00	0.28	0.71	0.01	0.13	0.05	0.11	1.00	-
10	G	20-2	19	0.61	0.58	0.34	0.08	0.20	0.16	n.d.	0.36	0.40
		2-0.2	14	0.07	0.62	0.26	0.12	0.15	0.08	0.00	0.40	0.44
		<0.2	4	0.00	0.81	0.15	0.04	0.10	0.07	0.02	0.50	0.84
	F	20-2	41	1.11	0.66	0.26	0.06	0.13	0.15	n.d.	0.42	0.30
		2-0.2	21	0.07	0.52	0.38	0.10	0.04	0.03	0.01	0.60	0.60
		<0.2	4	0.00	0.62	0.29	0.09	0.11	0.03	0.04	1.00	1.30

１）G=礫、F=細土。２）Qz=石英、Ma=雲母、Int=１４Å中間種鉱物、Int/Ch(1:1)=１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物、Vt=バーミキュライト、Ch=クロライト、Kt=カオリナイト。３）Ｍｇ飽和・風乾試料の半値幅、°２θ。４）n.d.=測定値なし。５）１０Å反射なし。

Mg^{2+}、K^{+} 飽和・風乾を示す。　Int＋Int／Ch（1：1）含量は、K^{+} 飽和・風乾試料の14Å反射が14Å中間種鉱物及び14Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物に由来することに基づいている。　Vt含量は、Mg^{2+} 飽和・風乾試料の14Å反射がバーミキュライト、14Å中間種鉱物及び14Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物に由来することから、これからInt＋Int／Ch（1：1）を差し引くことによって求めた。　表1及び上の式からわかるように、Ma、Vt、及びInt＋Int／Ch（1：1）の相対含量の合計は常に1になる。　これは、風乾物のX線回折図において、クロライトの14Å反射が微弱なため、10及び14Åに反射を与えるのは、この4つの鉱物だけであるという仮定に基づいて各鉱物の相対含量を求めたからである。　したがって、表1における値は、これら4つの鉱物の合計量に占める各鉱物の相対含量を示している。I_{10} や I_{14} を（$I_{10}+I_{14}$）で割ってあるのは、Mg^{2+} 飽和・風乾試料と K^{+} 飽和・風乾試料でのX線回折強度の違いを補正するためである。

一方、石英（Qz）、Int／Ch（1：1）、クロライト（Ch）及びカオリナイト（Kt）の相対含量を、以下の式によって求めた。

$Qz:\{I_{4.23}/(I_{10}+I_{14})\}_{Mg}$

$Int/Ch(1:1):\{I_{12}/(I_{10}+I_{12}+I_{14})\}_{cit/K-550}$

$Ch:\{I_{14}/(I_{10}+I_{12}+I_{14})\}_{cit/K-550}$

$Kt:\{I_{7}/(I_{7}+I_{10}+I_{14})\}_{K}-\{I_{7}/(I_{7}+I_{10}+I_{14})\}_{K/hyd}$

ここで、$_{cit/}$ はクエン酸ナトリウムによる前処理を、$_{K-550}$ は K^{+}

飽和後の５５０℃加熱処理を、K/hyd は K^+ 飽和・風乾後のヒドラジン処理を示している。　Ｑｚ含量は、石英の（１００）反射に基づいている。　Ｉｎｔ／Ｃｈ（１：１）含量及びＣｈ含量は、クエン酸ナトリウム処理・５５０℃加熱試料の１２Å及び１４Å反射が、それぞれ１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物及びクロライトに由来することに基づく。　また、Ｋｔ含量は、K^+ 飽和・風乾後のヒドラジン処理によってカオリナイトの７Å反射が１０Åへ移行することから算出した。　Ｑｚ、Ｉｎｔ／Ｃｈ（１：１）、Ｃｈ 及び Ｋｔ含量は、その試料に含まれる層状鉱物（の一部）に対する相対含量として示してあり、試料間及び画分間での比較はできるが、同一試料内でのほかの鉱物との含量の比較はできない。　ただし、Ｉｎｔ／Ｃｈ（１：１）とＣｈとの比較はできる。　また、Ｉｎｔ＋Ｉｎｔ／Ｃｈ（１：１）からＩｎｔ／Ｃｈ（１：１）を差し引くことによってＩｎｔの含量が求められることを示すものでもない。

シルト及び粗粘土画分の含量は、それぞれの試料で、礫よりも細土で多い。　また、石英の相対含量は、シルト画分では礫よりも細土の方が多いが、粗粘土画分では、両者に差はみられない。　これらのことは、細土に比べて礫は土壌生成過程の影響をさほど受けていないこと、礫のシルト画分中の層状ケイ酸塩粘土鉱物の一部が土壌生成過程で細土の粗粘土画分へ移行し、その結果、細土のシルト画分に石英が濃縮したことを示している。　したがって、礫のシルト画分と細土の粗粘土画分の粘土鉱物組成を比較することにより、土壌生成に伴う粘土鉱物の変換を推定できる。　一方、１０Åと１４Å反射の幅で示

されているように、これらの反射を与える鉱物結晶の大きさは、特に粗粘土画分と細粘土画分の場合、細土よりも礫の方が大きい。　このことは、礫の中に含まれる粘土鉱物の方が、細土中のものよりも風化による変化を受けていないことを意味する。　したがって、これら２つの画分の粘土鉱物組成を細土と礫で比較することによっても、粘土鉱物の生成と変換に関する情報を得ることができる。

上記のような観点に基づいて表１の結果を検討した結果、すべての下層土において、土壌生成に伴い雲母と１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物の含量が減少し、１４Å中間種鉱物の含量が増大していることがわかった。　鉱物変換の程度は、試料No.８で最も大きく、次いでNo.２で、No.４とNo.１０が最小であった。　バーミキュライト、カオリナイト及びクロライト含量は低く、一定の変化の方向を示していない。　これらの観測結果と、各画分のX線回折パターン（図１）とから、以下の鉱物変換を推定した。

Ｍａ　→　Ｍａ／Ｉｎｔ　→　Ｉｎｔ

Ｉｎｔ／Ｃｈ（１：１）　→　Ｉｎｔ

ここで、Ｍａ／Ｉｎｔは、雲母と１４Å中間種鉱物の不規則混合層鉱物を示す。　１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物から１４Å中間種鉱物への変換は、おそらく、１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物中のクロライト層の層間物質が風化の過程で部分的に溶解することにより起きたものであろう。　そのことは、クエン酸ナトリウム処理後、１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物由来の反射が一部収縮することから推測される（図１）。　しかし、この

１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物が、第三紀堆積物中にもともと含まれていたものか、クロライトから生成したものかは不明である。

Jackson (1963) がその総説で述べているように、土壌中でクロライトからの１４Å中間種鉱物の生成が示唆されているが、層間物質がヒドロキシアルミニウムであるクロライトに関しては、そのような報告は少ない。　クロライト／バーミキュライト規則混合層鉱物がクロライトの風化生成物として、ペンシルバニアの土壌で見いだされている (Johnson,1964)。　Johnson (1964) は、母材のクロライトは、発達程度の異なるブルサイト層が交互に積み重なった、２層型のポリタイプで、洗脱条件下に置かれたときに、より弱く結合した層間物質の方が優先的に除かれたと考えた。　本土壌中の１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物は、その底面反射において、Johnson (1964) が報告したクロライト／バーミキュライト規則混合層鉱物とは異なる。本研究で同定された１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物は、雲母と同様に１４Å中間種鉱物の前駆体であることが示された。

表１の結果からは、１４Å中間種鉱物から先の鉱物変換の推定はできなかったが、クロライトは同一試料の粒径画分間で比較すると、シルト画分でその含量が最も多いことから、第三紀の堆積時からクロライトは存在していて、土壌化に伴い次第にほかの鉱物へ変換していったこと、したがって１４Å中間種鉱物から風化によって生成したものではないと推定した。　カオリナイトも　表１では細土と礫で含量に差は認められず、風化に伴い生成したとは結論づけられないが、粗

粘土よりも細粘土でその含量が高く、また、中間種割合の高い試料No.8に多く含まれている。　これらのことと、図5の結果及び第2章で述べた14Å中間種鉱物の構造と合わせて考えると、カオリナイトは14Å中間種鉱物が変換したものであると推定できる。　しかし、カオリナイトの含量を全層状ケイ酸塩粘土鉱物に占める割合としてより厳密に見積った表1の値からみると、その含量は一様に低く、14Å中間種鉱物からカオリナイトへの変換は本土壌ではあまり進行していないと判断した。

4－4　要約

長崎県・対馬の第三紀堆積物を母材とする Inceptisols 土壌の礫と細土の粘土鉱物組成を比較検討し、14Å中間種鉱物は、雲母及び14Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物に由来すると推定した。雲母由来の場合はカリウムイオンの放出と層間物質形成反応の進行とともに、雲母／14Å中間種鉱物不規則混合層鉱物を経て、また、14Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物由来の場合は、クロライト層の層間物質が風化に伴い部分的に崩壊することによって、それぞれ14Å中間種鉱物が生じると推定した。　14Å中間種鉱物はその後カオリナイトへ変換すると推測したが、この変換過程はあまり進行していなかった。

第５章　１４Å中間種鉱物の生成に影響を及ぼす因子

５－１　序論

第４章では、対馬・Inceptisols 土壌中の１４Å中間種鉱物の生成様式を明らかにしたが、本章ではその結果に基づいて、この１４Å中間種鉱物の生成及びその後の変換に影響を及ぼす土壌環境因子を調べることを目的とする。

１４Å中間種鉱物の層間物質がアルミニウムを主体とする場合、その生成例は酸性土壌中の場合が最も多い。　Brydonら（1961）は、pH（H_2O）＝３.９を示すブリティッシュコロンビア州の褐色土壌、Alberni 土壌のB_{cc} 層に、ヒドロキシアルミニウム層がよく発達した“dioctahedral chlorite”（１４Å中間種鉱物）を見いだした。GlennとNash（1964）は、南ミシシッピ州の沿岸平野の赤褐色ラテライト土壌中にクロライト化した２：１型膨潤性層状ケイ酸塩粘土鉱物（２：１型層がバーミキュライトかスメクタイトかは不明）を見いだし、ギブサイトの等電点との関係から、土壌溶液のpH が４.５付近でクロライト化がよく進行すると報告した。　RichとObenshain（1955）及び KlagesとWhite（1957）は、１４Å中間種鉱物はそれぞれ pH（H_2O）が４.６８及び５.２０でよく生成するとした。　しかし、これらの報告は、ある一土壌断面内での結果からその至適 pH を推測したもので、１４Å中間種鉱物が最もよく生成していたとする層位もまちまちであり、また、弱アルカリ性土壌中でのアルミニウムを層間物質

の主体とする１４Å中間種鉱物の報告例もあることから（Wadaと Kakuto,1983b）、１４Å中間種鉱物の生成に対する土壌 pH の影響は再検討を要すると考えた。

土壌溶液中の有機物は、バーミキュライトあるいはスメクタイトの層間部位への吸着反応においてアルミニウムと競合するので、１４Å中間種鉱物生成反応の阻害要因と考えられる。　実際に、１４Å中間種鉱物が見いだされるのは有機物含量が低い土壌中が多い（Rich, 1968）。　また、１４Å中間種鉱物の生成には土壌の頻繁な乾燥と湿潤の繰り返しも必要とされていて、層間にヒドロキシアルミニウム層がよく発達した“dioctahedral chlorite”（１４Å中間種鉱物）が見いだされた Alberni 土壌は、冬季は湿潤、夏季は乾燥気候という条件がモンモリロナイトからクロライトへの変換に好都合だったと推測されている（Brydonら,1961）。　これは、乾燥と湿潤の繰り返しによって、２：１型鉱物の層間に吸着した Al^{3+} あるいはヒドロキシアルミニウムの重合反応が促進されるためであると考えられている。　層位別にみると、一般的には表層の方が１４Å中間種鉱物ができやすいとされているが、これは表層の方が乾燥・湿潤の繰り返し頻度が高いからであり、有機物の影響の点からは下層の方が１４Å中間種鉱物の生成には適していると推定されている。

本章では、対馬の Inceptisols 土壌１５点の表層土と下層土を試料として、１４Å中間種鉱物の生成に対する土壌環境の影響について考察した。　これらの土壌はすべての地点、層位が同じ第三紀堆積物由来であると推測されているが、地形や植生の相違にともない pH や

有機物含量が各地点・層位間で異なっているため、１４Å中間種鉱物の生成に対する環境因子の影響を検討するのには都合がよいと判断した。

５－２　試料と実験方法

長崎県・対馬・島山島・御嶽地区の、第三紀堆積物に由来する Inceptisols 土壌１５点を、表層（厚さ５～１２ｃｍ）と下層（厚さ６～５５ｃｍ）に分けて採取した。　ここで、表層と下層とは、大まかにＡ層とＢ層に対応する。　土壌は風乾後、篩別法により２ｍｍ以下と２ｍｍ以上の画分に分画した（以下、礫と細土）。　礫画分は、粒径の大きいもの（直径２０ｍｍ以上）を特に選んで用いた。　細土はそのまま、礫は水で湿して樫棒で粉砕した後、１ＭＮａＣｌ、次いで水で分散するまで洗浄した。　H_2O_2処理、ＤＣＢ処理、pH 調節等の分散処理は、１４Å中間種鉱物の層間物質への影響を考慮して行なわなかった。　分散した懸濁液から、沈降法により礫の２０μｍ以下（シルト以下の画分）及び細土の２μｍ以下（粘土画分）を採取した。

細土はそのまま、礫は水で湿して樫棒で粉砕し風乾後、それぞれ乾土当り１０ｇを５０ｍｌ容ポリ遠沈管に入れ、水あるいは １Ｍ ＫＣｌ ２５ｍｌと共に５時間振とうし、１時間静置後 pH を測定した。１ＭＫＣｌ懸濁液の方は pH 測定後、遠心分離で上澄液を採取し、さらに３５ｍｌの １ＭＫＣｌ を加えて３０分振とう後、遠心分離により上澄液を採取するという操作を２回行い、計３回の上澄液中の Ａｌ 濃

度を原子吸光々度法で測定して交換性アルミニウム含量を求めた。沈降法で採取した各画分は、K^+、Mg^{2+} 飽和・風乾後、さらに K^+ 飽和試料は　３００℃、５５０℃加熱後、CuKα 線を用いてX線回折を行なった。

５－３　実験結果と考察

５－３－１　１４Å中間種鉱物の生成と土壌酸性

第４章の結果から、１４Å中間種鉱物は雲母及び１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物から風化に伴い生成し、その後カオリナイトへ変換すると推測した。　１４Å中間種鉱物を中心とするこれらの鉱物の生成と変換に対する土壌酸性の影響を考察する目的で、１５点の下層土試料についてこれらの鉱物の含量と土壌 pH 及び交換性アルミニウム含量との関係を調べた。　対象を下層土に限定したのは、表層土では有機物の影響も加わるために、土壌酸性のみの効果を考察できないと考えたからである。　これらの土壌試料の下層土・細土の交換性アルミニウム含量と pH（H_2O）及び pH（KCl）との関係を図１に示した。　交換性アルミニウム含量と pH（H_2O）及び pH（KCl）との間には負のよい相関関係がみられたことから、下層土における土壌酸性の主体はアルミニウムイオンであることがわかる。また、すべての試料でpH（H_2O）よりもpH（KCl）の方が約１．２低い。

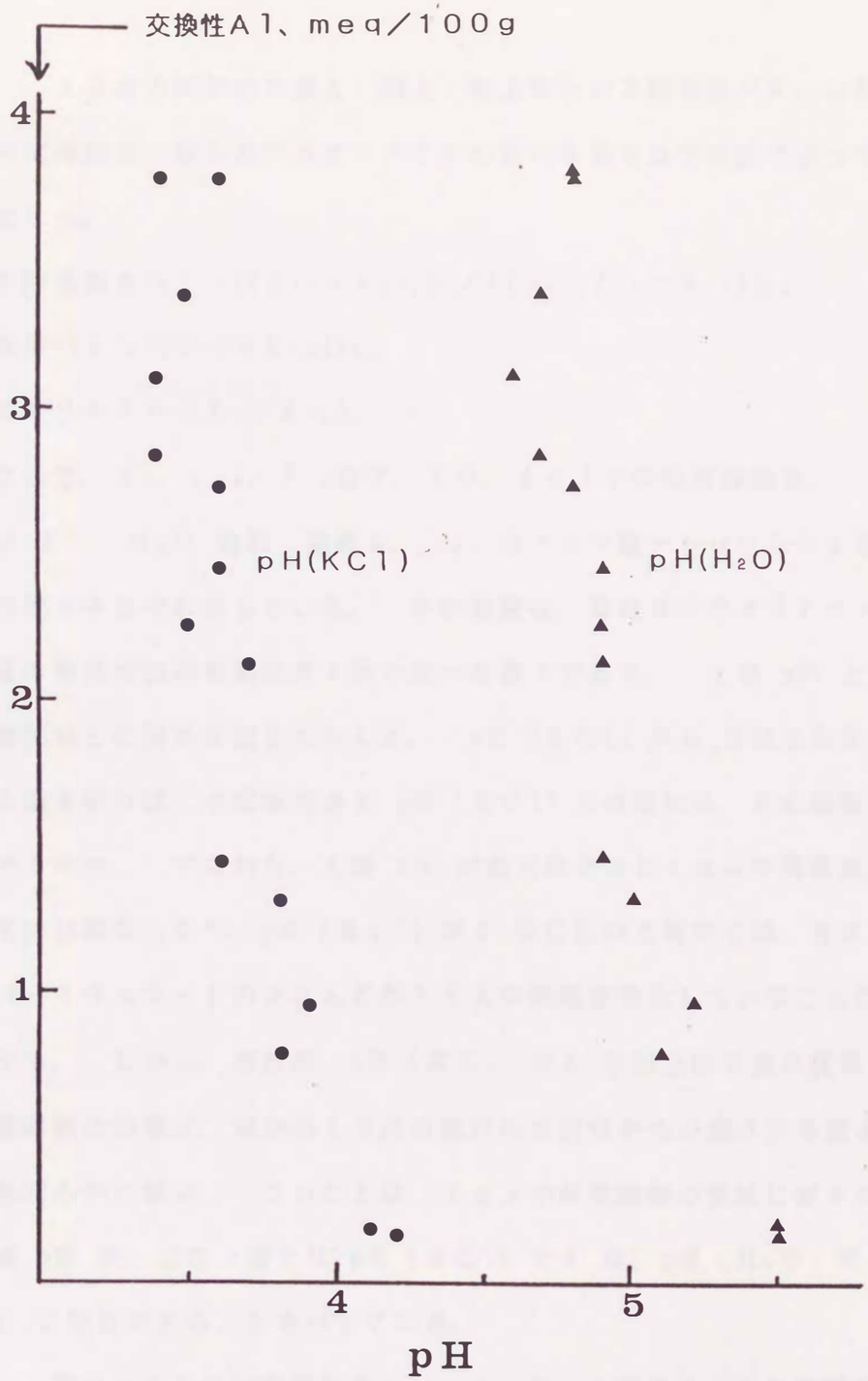


図1.下層土・細土の交換性アルミニウム含量とpH(KCl)及びpH(H_2O)との関係

１５点の試料の下層土・細土・粘土画分のＸ線回折パターンから、中間種割合、雲母及びカオリナイトの相対含量を以下の式によって算出した。

中間種割合:$\{I_{14}/(I_{10}+I_{14})\}_{K}/\{I_{14}/(I_{10}+I_{14})\}_{Mg}$

雲母:$\{I_{10}/(I_{10}+I_{14})\}_{Mg}$

カオリナイト:$(I_{7}/I_{10})_{cit/K}$

ここで、I_{7}、I_{10}、I_{14}は7、１０、１４Åでの反射強度を、$_{K}$、$_{Mg}$は K^{+}、Mg^{2+} 飽和・風乾を、$_{cit/}$ はクエン酸ナトリウムによる前処理をそれぞれ示している。　中間種割合、雲母及びカオリナイト含量の算出方法の根拠は第４章で述べた通りである。　土壌 pH と中間種割合との関係を図２に示した。　pH（ＫＣl）が４.０以上の２点の土壌を除けば、中間種割合と pH（ＫＣl）との間には、正の相関が認められた。　すなわち、土壌 pH が高くなるほど１４Å中間種鉱物の生成は顕著となり、pH（ＫＣl）が４.０付近の土壌中では、含まれるバーミキュライトのほとんどが１４Å中間種鉱物化していることがわかる。　しかし、前述の、pH（ＫＣl）が４.０以上の２点の試料の中間種割合の値は、ほかの１３点の試料の規則性から予測される値よりも明らかに低い。　このことは、１４Å中間種鉱物の生成に対する至適 pH が、この土壌では pH（ＫＣl）で４.０、pH（$H_{2}O$）で５.２付近であることを示している。

礫のシルト以下の画分についても、細土と同様にして中間種割合を計算し、礫画分の pH（ＫＣl）に対してプロットして図３に示した。細土で pH（ＫＣl）が４以上であった２点の試料を除けば、細土と礫

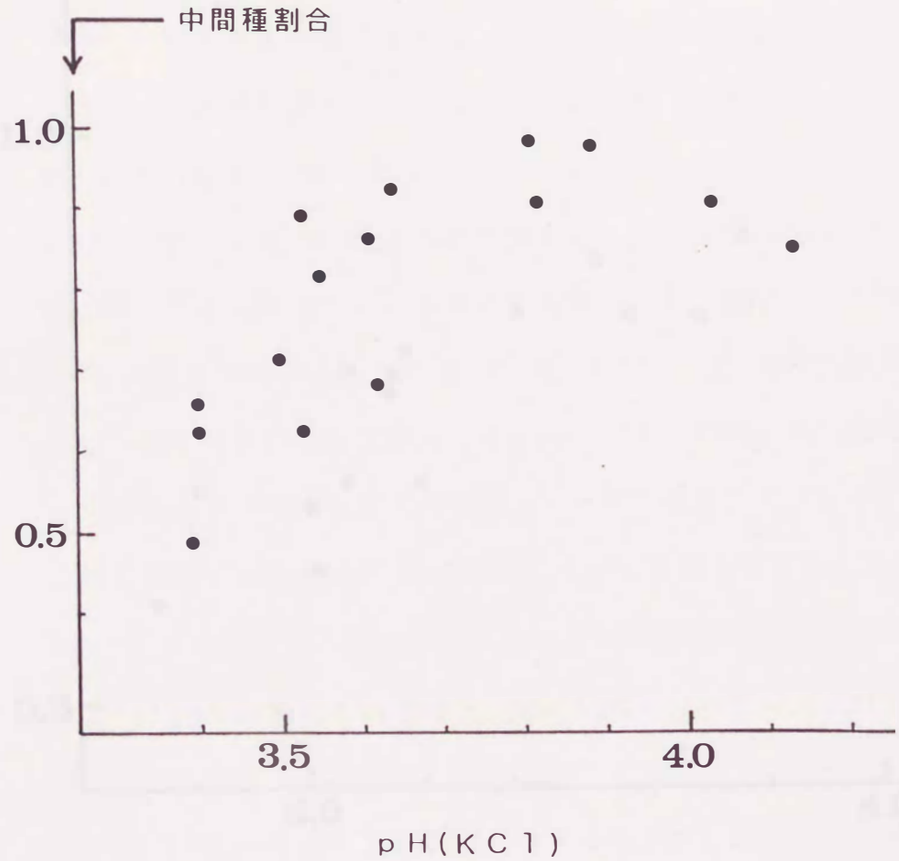


図２.下層土・細土のｐＨ(ＫＣｌ)と中間種割合との関係

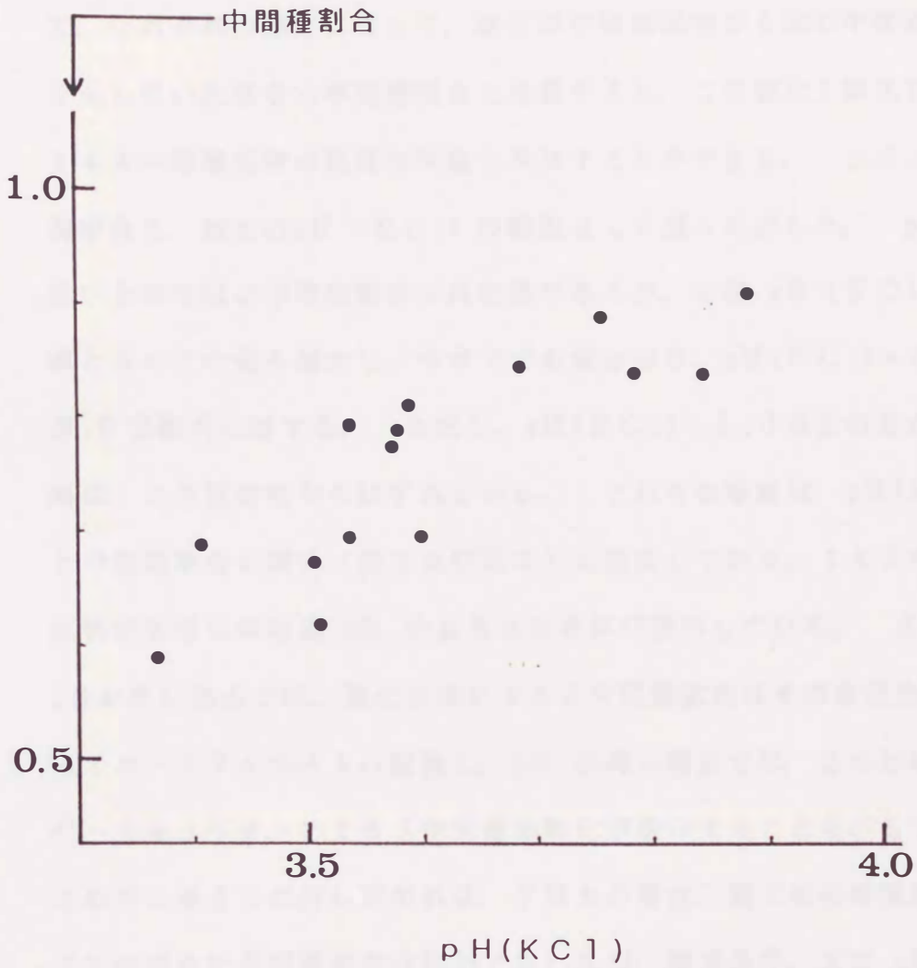


図３．下層土・礫のｐＨ（ＫＣｌ）と中間種割合との関係

のpH（KCl）は、ほぼ一致している。　また、細土と同様に礫の場合もpH（KCl）と中間種割合との間に正の相関がみられた。　しかし、細土の中間種割合（0.49～0.98）と比べて礫の中間種割合（0.58～0.90）は、その分布幅がやや狭くなっている。　ここで、それぞれの地点について、細土の中間種割合から礫の中間種割合を差し引いた値を⊿中間種割合と定義すると、この値は土壌化に伴う14Å中間種鉱物の消長の尺度とみなすことができる。　この⊿中間種割合を、細土のpH（KCl）の関数として図4に示した。　pH が低い土壌では⊿中間種割合は負の値であるが、土壌 pH（KCl）の上昇と共にこの値も増大し、やがて正の値となり、pH(KCl)=3.8～3.9で極大に達する。　ただし、pH(KCl)=4.0以上の2点の試料は、この規則性からはずれている。　これらの挙動は、pH(KCl)と中間種割合の関係（図2及び図3）と類似しており、14Å中間種鉱物の生成には至適 pH のあることを再び指示している。　さらに、pHが低い地点では、風化に伴い14Å中間種鉱物はその層間物質を失ってバーミキュライトへ変換し、pH の高い地点では、これとは逆にバーミキュライトの14Å中間種鉱物化が進行することを示している。この考えをさらに押し進めれば、下層土の場合、第三紀の堆積時には全ての地点で中間種割合は同じであったが、環境条件、主に pH の違いによって各地点の中間種割合に差が生じたとする推論も可能である。

図2、3及び4から推測した至適 pH（pH(KCl)=3.8～4.0、pH(H_2O)=5.1～5.2）の値は、Rich（1968）によって、2：1型ケイ酸塩層部分がバーミキュライトである14Å中間種鉱物

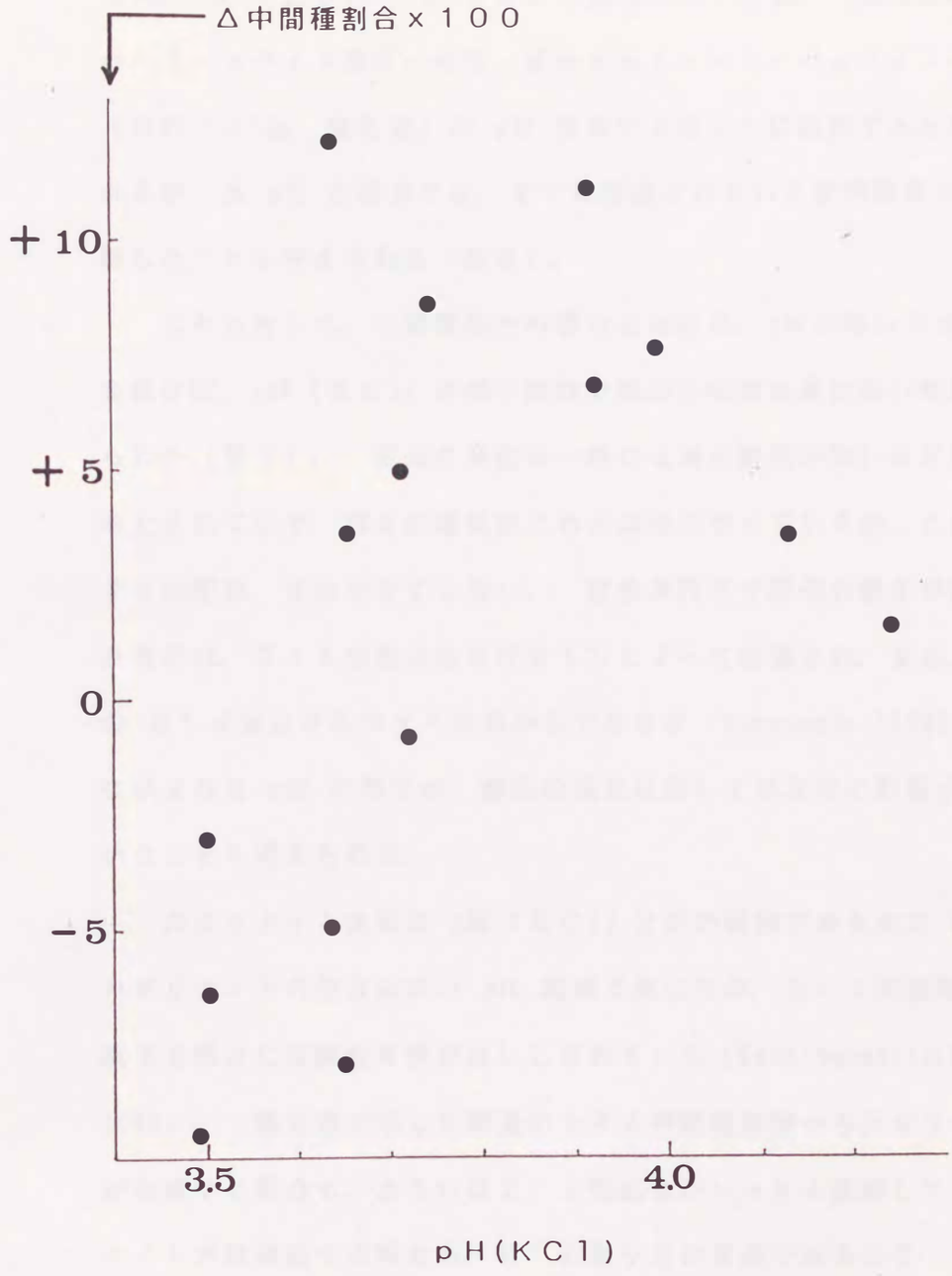


図４．下層土のΔ中間種割合と細土のｐＨ(ＫＣｌ)との関係

Δ中間種割合＝細土の中間種割合－礫の中間種割合

とスメクタイトである１４Å中間種鉱物に対してそれぞれ見積られた、４.５～５.０と５.０～６.０という値の中間である。　図２の関係は、バーミキュライト層間へ吸着・保持されるアルミニウムイオンの形態（ＯＨ／Ａl比、重合度）が pH 依存であることに起因すると推測されるが、低 pH の地点では、すでに形成されていた層間物質が再び崩壊したことも考えられる（図４）。

これに対して、中間種割合の場合とは逆に、pHの高い２点の試料を除けば、pH（ＫＣl）が低い試料で雲母の相対含量が高い傾向がみられた（図５）。　雲母の風化は一般に土壌の酸性が強いほど進行するとされていて、図５の結果はこれとは逆になっているが、これに対する解釈は、まだできていない。　酸性条件下で雲母の風化が促進されるのは、２：１型層自体もプロトンによって攻撃され、また、層間の K^+ が放出されやすくなるからであるが（Fanningら,1989）、ここに示された pH の差では、雲母の風化に対してはさほど影響がないということも考えられる。

カオリナイト含量は pH（ＫＣl）と正の相関がみられた（図６）。カオリナイトの生成は広い pH 範囲で起こるが、２：１型鉱物から変換する場合には酸性条件が良いとされている（KarathanasisとHajek, 1983）。　第２章で示した構造の１４Å中間種鉱物からカオリナイトが生成する場合も、あるいは２：１型鉱物がいったん溶解してカオリナイトが再結晶する場合も、H^+ の取り込み反応であるので（KarathanasisとHajek,1983）、カオリナイトの生成は土壌溶液の pH が低いほうが有利であるが、このことと図６の結果とが関連があ

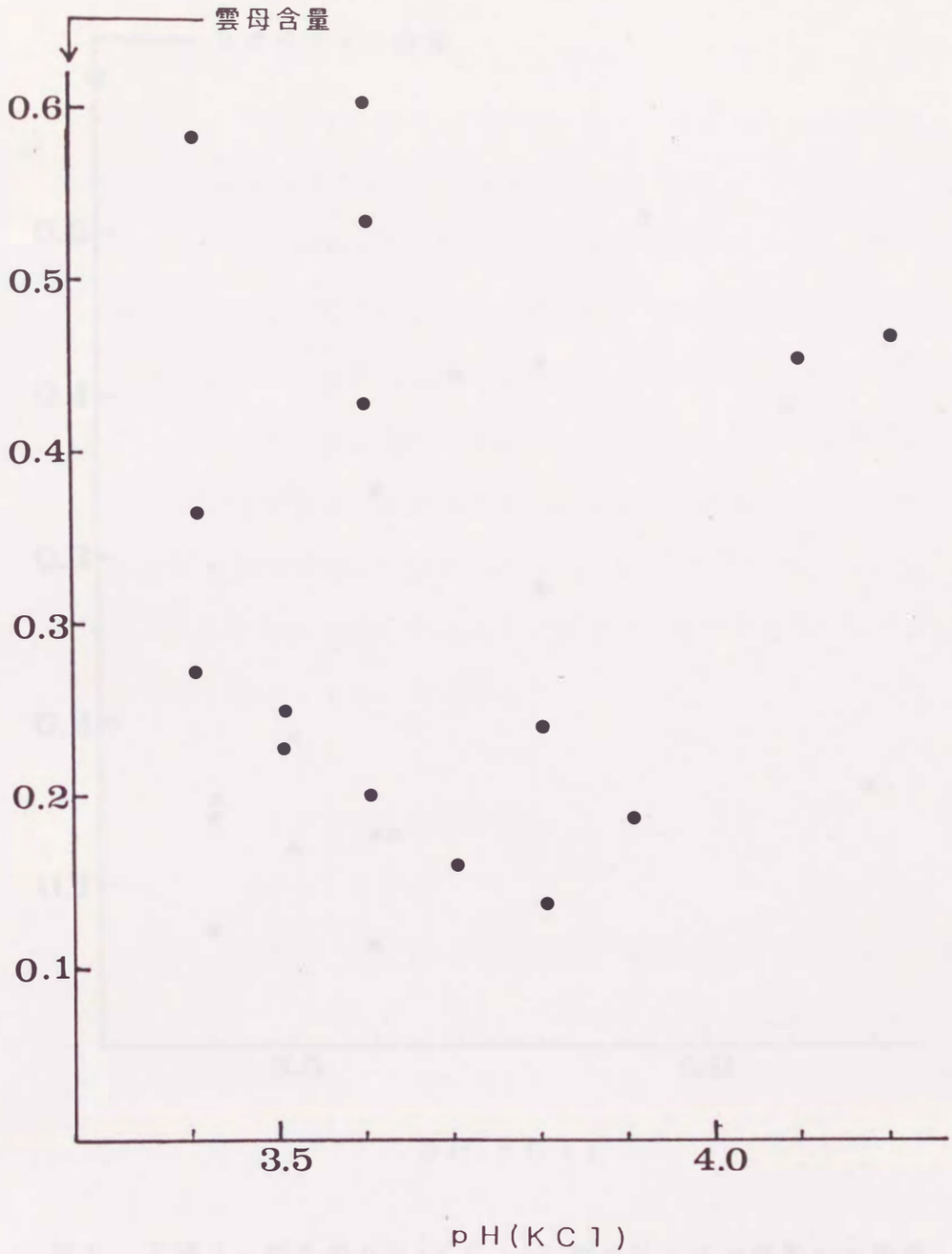


図５．下層土・細土のｐＨ(ＫＣｌ)と雲母含量との関係

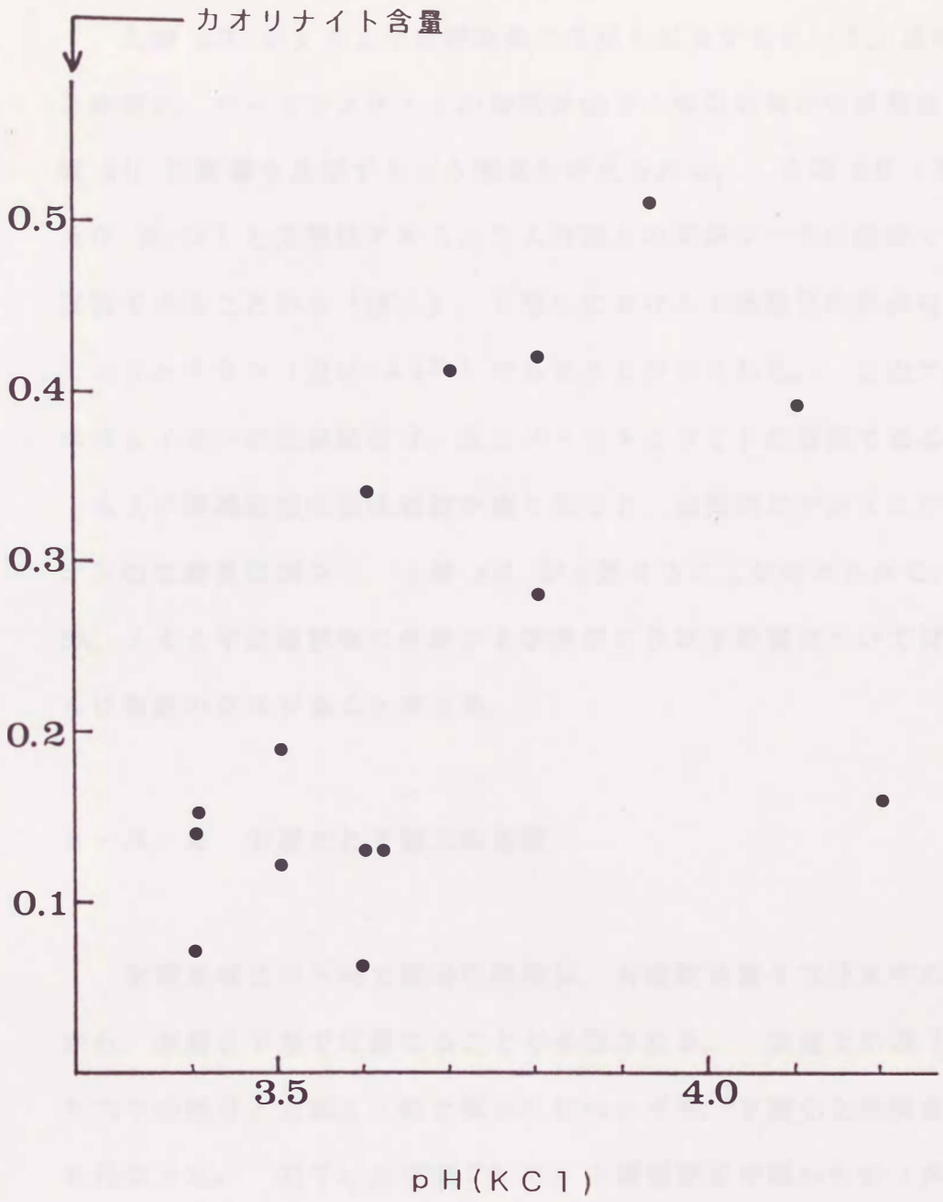


図６．下層土・細土のｐＨ(ＫＣｌ)とカオリナイト含量との関係

るかどうかはわからない。

土壌 pH が１４Å中間種鉱物の生成を左右するという上述の機構とは逆に、バーミキュライトの層間部位での層間物質の生成程度が土壌 pH に影響を及ぼすという機構も考えられる。 土壌 pH（KCl 及び H_2O）と交換性アルミニウム含量との関係が一本の曲線でほぼ近似できることから（図１）、下層土における土壌酸性の主体はアルミニウムイオン（主に Al^{3+}）であることが示された。 このアルミニウムイオンの吸着部位は、主にバーミキュライトの層間であるので、１４Å中間種鉱物の生成程度が高くなると、必然的にアルミニウムイオンの吸着量は減少し、土壌 pH が上昇することが考えられる。 この、１４Å中間種鉱物の生成が土壌酸性に及ぼす影響については、さらに検討の余地があると考える。

５－３－２ 表層土と下層土の比較

土壌生成に伴う粘土鉱物の変換は、有機物含量や水分条件の違いから、表層と下層では異なることが予想される。 表層土の礫（シルト以下の画分）と細土（粘土画分）についても、下層土と同様の解析を行なった。 図７a 及び図７b に、中間種割合が低いもの（No.４）と高いもの（No.８）２点の試料について、表層土と下層土のX線回折パターンの比較の例を示した。 風化の影響をあまり受けていないと推定される礫についてみると、両者のX線回折パターンの全体的な特徴がよく似ていた。 ほかの１３点の試料についても同様の特徴

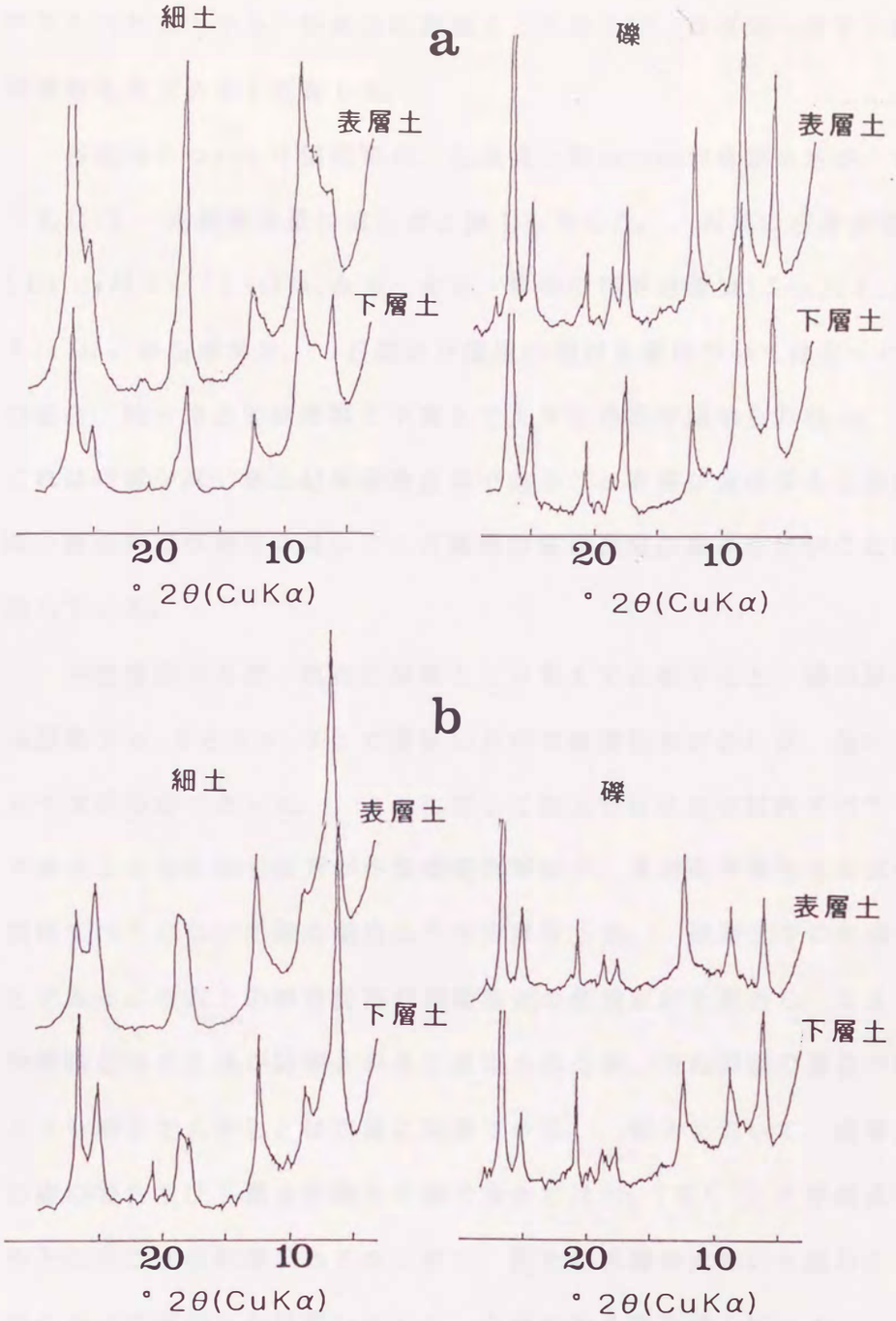


図７.表層土と下層土のＸ線回折図の比較(Ｍｇ飽和・風乾試料)
　ａ：試料Ｎｏ.４、ｂ：試料Ｎｏ.８

が見られたことから、各地点の表層土と下層土は、ほぼ同一の第三紀堆積物由来であると判断した。

各試料について中間種割合、石英及び雲母の相対含量を求め、pH（KCl）、有機物含量の値と共に表1に示した。　石英の相対含量は$\{I_{4.23}/(I_{10}+I_{14})\}_{Mg}$から、また、雲母の相対含量は$\{I_{10}/(I_{10}+I_{14})\}_{Mg}$から求めた。　石英及び雲母の相対含量についてはとくに礫の場合、同一地点では表層と下層とで大きな差異が認められない。これは両者が同じ第三紀堆積物由来であることを再び指示すると共に、同一断面内では層位の違いによる雲母の風化速度の差が小さいことを示している。

中間種割合を同一地点の表層土と下層土で比較すると、礫の場合は試料No.2とNo.11で表層の方が中間種割合が低いが、他の4点では同程度であった。　これに対して細土では6点の試料すべてで下層土よりも表層土の方が中間種割合が低く、その低下割合も6点の試料すべてについて礫の場合よりも大きかった。　表層土では有機物とアルミニウムとの結合反応が層間物質の形成反応と競合し、14Å中間種鉱物の生成が抑制されると推定されるが、その抑制の度合が礫よりも細土で大きことは容易に想像できる。　表1において、表層土の礫の場合及び下層土の細土と礫の場合にはpH（KCl）と中間種割合との間に正の相関があるのに対し、風化の影響が大きいと思われる細土では相関がみられないことも、上述の考えを支持している。　一般に中間種鉱物は下層よりも表層で良く生成するとされているが（Rich,1968, BarnhiselとBertsch,1989）、本土壌の場合は土壌溶液

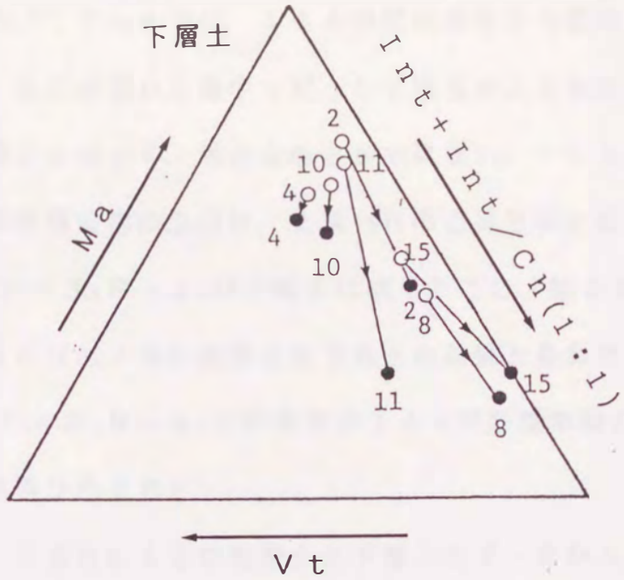
表１．６点の試料の粘土鉱物組成、土壌ｐＨ及び有機物含量

試料番号	層位	画分	石英	雲母	中間種割合	pH(KCl)	有機物含量(C%)
2	表層	礫	0.08	0.67	0.55	3.5	-
		細土	0.11	0.43	0.40	3.5	8.6
	下層	礫	0.08	0.73	0.81	3.6	-
		細土	0.00	0.43	0.86	3.6	-
4	表層	礫	0.15	0.57	0.66	3.6	-
		細土	0.00	0.72	0.35	4.2	28
	下層	礫	0.15	0.61	0.58	3.4	-
		細土	0.03	0.58	0.49	3.4	-
8	表層	礫	0.35	0.48	0.85	4.0	-
		細土	0.00	0.20	0.87	3.9	6.2
	下層	礫	0.46	0.41	0.90	3.9	-
		細土	0.11	0.19	0.98	3.9	-
10	表層	礫	0.21	0.66	0.71	4.4	-
		細土	0.00	0.53	0.44	4.6	32
	下層	礫	0.21	0.63	0.67	3.8	-
		細土	0.00	0.54	0.62	3.6	-
11	表層	礫	0.12	0.76	0.41	3.6	-
		細土	0.00	0.35	0.25	3.3	9.1
	下層	礫	0.11	0.68	0.79	3.5	-
		細土	0.07	0.25	0.71	3.5	-
15	表層	礫	0.35	0.49	0.85	4.2	-
		細土	0.00	0.38	0.80	4.1	6.2
	下層	礫	0.32	0.48	0.87	3.8	-
		細土	0.08	0.24	0.98	3.8	-

中の有機物の存在という１４Å中間種鉱物の生成に対する負の因子が、表層における頻繁な乾燥・湿潤の繰り返しという正の因子を上回っているのであろう。　同じような傾向は、RichとObenshain（1955）、JohnsonとJeffries（1957）、Nash（1963）、平井ら（1985）、Harrisら（1987）によっても報告されている。

６点の試料について、表層土の礫（シルト以下の画分）と細土（粘土画分）の鉱物分析をまとめて図８に示した。　図８において、礫と細土の鉱物組成を示す２つの点を結ぶことにより、各試料における鉱物の変換の様子がわかるようになっている。　６点の下層土は、鉱物変換の様子によって、３つのグループに分けられる（No.２とNo.１１、No.４とNo.１０、No.８とNo.１５）。　雲母から１４Å中間種鉱物への変換は、No.２とNo.１１及びNo.８とNo.１５に特徴的である。　１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物から１４Å中間種鉱物への変換はこの図には示されていないが、第４章の表１でNo.２とNo.８に対して示したように、No.２とNo.１１よりもNo.８とNo.１５でより卓越していると推定される。　No.４とNo.１０では、バーミキュライトも１４Å中間種鉱物も共に生成しているが、鉱物変換の程度は小さい　（図８）。

表層土の場合、No.２とNo.１１では、雲母は１４Å中間種鉱物ではなくバーミキュライトへと変化するが、No.８とNo.１５では、雲母は１４Å中間種鉱物へ変換し、またおそらくは、１４Å中間種鉱物は１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物からも生成する。表層土では、バーミキュライトの生成が、No.１０においても顕著に



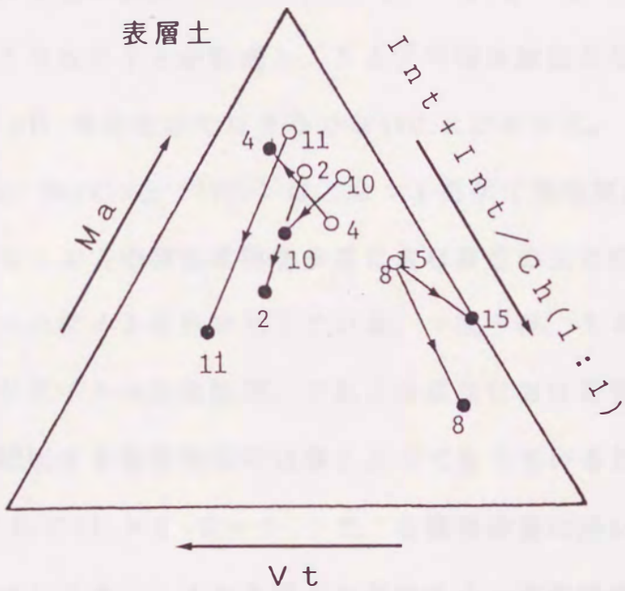


図８．６点の試料の粘土鉱物組成の三角図

○：礫(<20μm)

●：細土(<2μm)

図中の番号は試料番号。

みられる。　No.4では、１４Å中間種鉱物から雲母への変換がみられるが、ｐＨの低い土壌中でどうして雲母がより生成しやすいのかは、図５の場合と同じく、理由は明らかではない。　１５点の下層土の１４Å中間種鉱物の生成は、土壌 pHの上昇と共に顕著になり、pH（ＫＣl）＝３.８～４.０で極大に達したこと（図２及び図３）と図８のNo.８とNo.１５の表層土と下層土の結果と合わせて考えると、pH（ＫＣl）＝３.８～４.０の条件が１４Å中間種鉱物の生成に適していることが再び示された。

No.２とNo.１１の表層土と下層土のデータから、有機物含量が高く、pH の低い条件下（pH（ＫＣl）＝３.３～３.６）では、雲母からバーミキュライトが生成し、１４Å中間種鉱物の生成は阻害されるが、低 pH 条件だけではそうでないことがわかる。　Malcolmら（1969）と Harrisら（1987）は、２：１型ケイ酸塩層部分がスメクタイトである１４Å中間種鉱物を多量に含む層位の上に位置するＡ層とＥ層にスメクタイトを見いだしている。　彼らは、１４Å中間種鉱物からスメクタイトへの変換が、これらの層位における低 pH と高有機物含量に起因する層間物質の崩壊によって生じていると考えた。　逆に、pH（ＫＣl）＝３.５～４.０で、有機物含量の低い土壌では、雲母から、バーミキュライトを経ずに直接１４Å中間種鉱物が生成している。　雲母から、あるいは１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物から１４Å中間種鉱物が生成する際の pHはほぼ等しく、このことは、クロライト層の層間物質の部分的な溶解は、pH（ＫＣl）がおよそ４.０付近で起こることを示唆している。

５－４　要約

長崎県・対馬の Inceptisols土壌１５点の表層土と下層土は、同じ第三紀堆積物に由来するが、その堆積後、植生、地形、層位などの相違によって様々な土壌環境におかれ、また、同一地点でも、粒径画分によってそれらの土壌環境から受ける影響は異なると推定した。そこで、試料採取地点間及び粒径画分間で粘土鉱物組成を比較することにより、１４Å中間種鉱物の生成に及ぼす環境因子の影響を検討した。

１４Å中間種鉱物は、ｐＨ（ＫＣｌ）が４.０付近の有機物含量が低い条件下でよく生成し、この条件下では、バーミキュライトはほぼ完全に１４Å中間種鉱物へ変換していた。　ｐＨが低い土壌中では、バーミキュライト層間へアルミニウムが固定されにくく、また、すでに形成されていた層間物質が溶解して、１４Å中間種鉱物がバーミキュライトへ変換すると推定した。　有機物はアルミニウム（アルミニウムイオン及びヒドロキシアルミニウムイオン）と結合して、アルミニウムが層間へ侵入・固定するのを妨害するために、有機物含量の高い表層土では、同一地点の下層土よりも１４Å中間種鉱物の含量が低かった。　低ｐＨで有機物含量が高い土壌中では、両者の複合作用で、１４Å中間種鉱物の生成がとくに抑制されていた。

第６章　要約及び結論

層状ケイ酸塩粘土鉱物は、土壌中はもとより堆積物、堆積岩、変成岩などに含まれ、地球上のあらゆる場所に分布していると言っても過言ではない。　堆積岩や変成岩中の層状ケイ酸塩粘土鉱物は、粒径の大きい均一な結晶が得られることから、精密なＸ線分析によってその構造が明らかにされている。　一方土壌中の層状ケイ酸塩粘土鉱物についても、岩石中の標準的な粘土鉱物の構造、性質に基づいて理解されてきたが、単一の純粋な試料が得難く粒子も微小であることから、その構造や組成を厳密に決定することは困難な場合が多い。

１４Å中間種鉱物は、温帯から亜熱帯の湿潤気候下にある土壌中でしばしば見いだされ、バーミキュライト（あるいはスメクタイト）とクロライトとの中間の性質を示す鉱物である。　Ｘ線及び熱的性質が中間であることから、その構造も端成分であるバーミキュライト（あるいはスメクタイト）とクロライトの中間的なもので、すなわちクロライトの層間ヒドロキシ層の形成が不十分なものであるとされてきた。　実際、クエン酸ナトリウム処理などを適用して層間物質を溶解除去することによって、この鉱物はバーミキュライト（あるいはスメクタイト）の性質を示すようになり、また逆にバーミキュライト（あるいはスメクタイト）の層間にヒドロキシアルミニウムを部分的に固定することによって、１４Å中間種鉱物様のものを合成することもできる。

しかし、天然の１４Å中間種鉱物の構造をＸ線回折によって決定

した例はなく、筆者はその構造に関してはいくつかの疑問点があると考えている。　たとえば層間のヒドロキシ層の形成がクロライトに比べて不完全であるものが１４Å中間種鉱物であるならば、そのヒドロキシ層の形成がさらに進んで、１４Å中間種鉱物はクロライトへ変換することも考えられるが、土壌中でそのような変換が報告された例は少なく、むしろカオリナイトへの変換が多く報告されている。　また、天然の１４Å中間種鉱物の層間隔は１４Åとほぼ一定であるが、ヒドロキシアルミニウムを添加して合成した１４Å中間種鉱物の層間隔は１２～２０Åと、合成条件によって異なる。　さらに、クエン酸ナトリウム処理などによって層間物質を除去する際に、アルミニウムだけではなくケイ素や鉄も溶解することが知られているが、この点に関する検討はあまりなされていない。　実際の土壌溶液中にはケイ素や鉄も多量に含まれていることからすると、層間物質がアルミニウムだけから成っていると考えるほうがむしろ不自然であろう。

本論文では、上記の疑問点を念頭におきながら、長崎県・対馬の第三紀堆積物に由来する Inceptisols土壌中の１４Å中間種鉱物の構造と組成を調べた。　供試した１５点の土壌はすべて１４Å中間種鉱物を含み、しかも各土壌で土壌ｐＨや有機物含量が異なり、１４Å中間種鉱物の含量や層間物質の発達程度にも差がみられた。　このことを利用して、これまで系統的に調べられていなかった１４Å中間種鉱物の生成様式と生成に影響を及ぼす因子を、各土壌内の粒径や層位間で、あるいは各土壌間で粘土鉱物組成の比較を行うことによって考察した。　結果は以下の通りである。

１．１４Å中間種鉱物の層間物質の組成と構造

１４Å中間種鉱物の層間物質の組成と構造を、溶解分析（シュウ酸ナトリウム処理及びクエン酸ナトリウム処理）とＸ線回折、荷電特性及び赤外吸収スペクトル測定とを組み合わせることによって検討した。１４Å中間種鉱物含量／（バーミキュライト含量＋１４Å中間種鉱物含量）の比をＸ線回折強度比から求め、この比を中間種割合と名付けて、各試料中の１４Å中間種鉱物生成程度の尺度とした。１５点の試料の下層土・細土の粘土画分にクエン酸ナトリウム処理を施すことによって、１４Å中間種鉱物に由来するＫ飽和・風乾試料での１４Å反射が１０Åへ移行したが、このとき、アルミニウムに加えてケイ素も溶解した。　１５点の試料の中間種割合は、溶解成分のアルミニウム量との間に正の相関関係が、また、Ｓｉ／Ａｌモル比との間に負の相関関係が認められたが、ケイ素の溶解量とは相関が認められなかった。

クエン酸ナトリウム処理の時間を変えてアルミニウム及びケイ素の溶解量と層間の収縮程度を調べたところ、層間の収縮とアルミニウム及びケイ素の溶解量はよく対応していて、アルミニウムとケイ素が同一起源で、その大部分が層間物質由来であることが示された。

シュウ酸ナトリウム処理（ｐＨ３.５、４時間及びｐＨ３.０、２４時間）及びクエン酸ナトリウム処理（１～２４時間）の各処理を比較すると、溶解成分のＳｉ／Ａｌモル比が大きい試料ほど処理後に層間が収縮することがわかった。　また、シュウ酸ナトリウム処理

（ｐＨ３．５、４時間）では層間は収縮せず溶解成分のＳｉ／Ａｌモル比は０．１以下と低かったが、荷電特性の測定から、このとき溶解したアルミニウムは層間物質由来ではないと推定した。

クエン酸ナトリウム溶解成分の赤外吸収スペクトルは無処理物に比べてＳｉ－Ｏ－Ｓｉ変角振動に由来する４７５cm^{-1}付近の吸収が弱く、層間物質には重合したケイ素が少ないことが示された。

以上の観察結果から、作業仮説として１４Å中間種鉱物の構造モデルを提案した。　このモデルは層間のヒドロキシアルミニウム層に２：１型ケイ酸塩層のケイ素四面体が一部反転して結合したもので、層間の収縮に対してアルミニウムと同等にケイ素の溶解も必要であること、及び層間物質にはＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合が少ないこととよく対応する。

２．１４Å中間種鉱物の化学組成

クエン酸ナトリウム処理で１４Å中間種鉱物の層間物質を除去する際に、層間物質以外の成分が溶解するのを防ぐために、前処理としてＤＣＢ処理、シュウ酸ナトリウム処理及び過酸化水素水処理を検討した。　その結果、ＤＣＢ－シュウ酸ナトリウム－過酸化水素水の逐次処理試料が層間物質除去前の試料として適当であると結論した。また、これに対応する層間物質除去後の試料として、ＤＣＢ－シュウ酸ナトリウム－クエン酸ナトリウム－過酸化水素水逐次処理試料を選んだ。

両試料のＴＧ曲線の比較から、１４Å中間種鉱物の層間物質中のＯＨあるいはH_2Oは５５０℃以下で、雲母、バーミキュライト及び１４Å中間種鉱物の２：１型ケイ酸塩層のＯＨは５５０℃以上で脱離すること、またＯＨあるいはH_2Oの相対含量は２：１型ケイ酸塩層よりも層間物質中で多いことが示された。　赤外吸収スペクトル測定からも層間物質がＯＨあるいはH_2Oに富むことが示されたが、さらに、１．で述べたように層間物質中にはＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合が少ないことが示された。

Ｘ線回折図よりカオリナイト含量を求め、カオリナイトの理想構造式をｃｉｔ－Ｈ試料の化学分析値から差し引いた。　層間物質中のケイ素は２：１型ケイ酸塩層の四面体層のケイ素が層間アルミニウムに反転結合したものであるという１．で述べた作業仮説に基づき、ｏｘａ－Ｈ試料とｃｉｔ－Ｈ試料の差より求めた層間物質中のケイ素をｃｉｔ－Ｈ試料に加えた。　これは、層間物質中のケイ素を含む１４Å中間種鉱物、雲母及びバーミキュライトの３種類の粘土鉱物の合計の化学組成である。　この３種類の粘土鉱物で２：１型ケイ酸塩層の構造式が同じであると仮定して雲母とバーミキュライトの構造式を算出し、３種類の粘土鉱物の合計の化学組成式から雲母とバーミキュライトを差し引くことによって、１４Å中間種鉱物の２：１型ケイ酸塩層の構造式を求めた。　得られた構造式から、本土壌中の１４Å中間種鉱物の２：１型ケイ酸塩層は２八面体型で、四面体層のケイ素の一部をアルミニウムが置換し、八面体層のアルミニウムの一部を鉄とマグネシウムが置換した構造であることがわかった。　層間物質に

よって閉塞されていた陽イオン交換部位は、２：１型ケイ酸塩層の八面体層中の陽イオンの合計量と層間物質中のアルミニウム含量との比較から、約５０％と見積られた。

３．１４Å中間種鉱物の生成様式

同一地点の土壌中の細土画分と礫画分のＸ線回折図が類似のパターンを示したことから、この両画分は同一の堆積物由来であると推定した。　そこで、両画分の粘土鉱物組成を比較することによって、堆積後の風化に伴う１４Å中間種鉱物を中心とする粘土鉱物変換の様子を考察した。

風化が進行するにつれて、雲母（Ｍａ）及び１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物｛Ｉｎｔ／Ｃｈ（１：１）｝の含量が低下し、１４Å中間種鉱物（Ｉｎｔ）含量が増加していることから、次の１４Å中間種鉱物の生成様式を推定した。

Ｍａ　→　Ｍａ／Ｉｎｔ　→　Ｉｎｔ

Ｉｎｔ／Ｃｈ（１：１）　→　Ｉｎｔ

１４Å中間種鉱物の生成は、雲母からの場合は、雲母層間でのK^+の放出と層間物質形成の進行と共に、雲母と１４Å中間種鉱物の不規則混合層鉱物を経て、また１４Å中間種鉱物／クロライト規則混合層鉱物からの場合は、クロライト層の層間物質が風化の過程で部分的に溶解することによって起こったと推定した。

１４Å中間種鉱物は、さらにカオリナイトへ変換すると思われる

が、すべての試料でカオリナイト含量は低く、本土壌では１４Å中間種鉱物 → カオリナイトの変換が不完全な段階にあると判断した。

４．１４Å中間種鉱物の生成に影響を及ぼす因子

本土壌の表層土と下層土は同一の第三紀堆積物に由来するが、その堆積後、植生、地形、層位などの相違によって様々な土壌環境におかれ、また、土壌の粒径画分間でも、それらの土壌環境から受ける影響は異なるものと推定した。　以上のことを考慮に入れて、１４Å中間種鉱物の生成とその後の変換に対する土壌環境因子の影響を考察した。

有機物含量が低く、層間物質の形成に対する有機物からの抑制作用が小さいと推定される下層土の場合、土壌 pH {pH（ＫＣl）及び pH（H_2O）} と１４Å中間種鉱物の生成程度（中間種割合）との間に密接な関係があった。　土壌 pH が低い（pH（ＫＣl）＝３.４）地点の試料では中間種割合は低いが、土壌 pHが高い土壌では１４Å中間種鉱物がよく生成するようになり、pH(ＫＣl）＝３.８～４.０の土壌の場合、含まれるバーミキュライトのほとんどが１４Å中間種鉱物へ変換していた。　pH（ＫＣl）がさらに高い試料では中間種割合が低下する傾向がみられたことから、本土壌における１４Å中間種鉱物の生成に対する至適 pHは、pH（ＫＣl）で３.８～４.０であると推定した。　礫と細土の中間種割合を比較して風化に伴う１４Å中間種鉱物の生成割合の変化をみた場合にも、同じpH（ＫＣl）範囲で中

間種割合の増加割合が最大であった。

同一地点の表層土と下層土で中間種割合を比べると、表層の方が中間種割合が低く、とくに細土画分ではその傾向が顕著であった。１４Å中間種鉱物の生成に対して有利とされている表層での頻繁な乾燥・湿潤の繰り返しの効果を上回る、層間物質形成への有機物の抑制効果が示唆された。　土壌の低 pH と高有機物含量は、単独では１４Å中間種鉱物の生成をさほど阻害しないが、両者が組み合わさった場合には１４Å中間種鉱物の生成は著しく抑制され、バーミキュライトの相対含量が高くなることが示された。

参考文献

Ahlrichs,J.L. (1968) : Hydroxy stretching frequencies of synthetic Ni-, Al-, and Mg-hydroxy interlayers in expanding clays. Clays and Clay Minerals 16, 63-71.

Altschuler,Z.S., Dwornik,E.J., Kramer,H. (1963) : Transformation of montmorillonite to kaolinite during weathering. Science 141, 148-152.

Bailey,S.W. (1979) : Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee. Clay Science 5, 209-220.

Barnhisel,R.I. (1969) : Changes in specific surface areas of clays treated with hydroxy-aluminum. Soil Science, 107, 126-130.

Barnhisel,R.I., Bertsch,P.M. (1989) : Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. in Minerals in Soil Environments. Chapter 10, 331-356.

Bernas,B. (1968) : A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry. Analytical Chemistry 40, 1682-1686.

Brown,G. (1953) : The dioctahedral analogue of vermiculite. Clay Minerals Bulletin 2, 64-69.

Brown,G. (1954) : Soil morphology and mineralogy. A qualitative study of some gleyed soils from North-West England. Journal of Soil Science 5, 145-155.

Brydon,J.E., Clark,J.S., Osborne,V. (1961) : Dioctahedral chlorite. Canadian Mineralogist 6, 595-609.

Brydon,J.E., Kodama,H. (1966) : The nature of aluminum hydroxide -montmorillonite complexes. American Mineralogist 51,875-889.

Carstea,D.D. (1968) : Formation of hydroxy-Al and -Fe interlayers in montmorillonite and vermiculite : Influence of particle size and temperature. Clays and Clay Minerals 16,231-238.

Carstea,D.D., Harward,M.E., Knox,E.G. (1970) : Comparison of iron and aluninum hydroxy interlayers in montmorillonite and vermiculite. II. Dissolution. Soil Science Sciety of America, Proceedings 34, 522-526.

Clark,J.S., Brydon,J.E., Farstad,L. (1963) : Chemical and clay mineralogical properties of the concretionary brown soils of British Columbia, Canada. Soil Science 95, 344-352.

De Kimpe,C.R., Laverdiere,M.R. (1980) : Amorphous material and aluminum interlayers in Quebec Spodosols. Soil Science Society of America, Journal 44, 639-642.

Dixon,J.B., Jackson,M.L. (1959) : Dissolution of interlayers from intergradient soil clays after preheating at 440℃. Science 129, 1616-1617.

Dixon,J.B., Jackson,M.L. (1962) : Properties of intergradient chlorite-expansible layer silicates of soils. Soil Science Society of America, Proceedings 26, 358-362.

Douglas,L.A. (1989) : Vermiculites. in Minerals in Soil Environments. Chapter 13, 635-674.

Droste,J.B. (1956) : Alteration of clay minerals by weathering in Wisconsin hills. Geological Society of America, Bulletin 67, 911-918.

Fanning,D.S., Keramidas,V.Z., El-Desoky,M.A. (1989) : Micas. in Minerals in Soil Environments Chapter 12, 551-634.

Farmer,V.C., Fraser,A.R., Tait,J.M. (1979) : Characterization of the chemical structures of natural and sysnthetic gels and sols by infrared spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 1417-1420.

Frink,C.R. (1965) : Characterization of aluminum interlayers in soil clays. Soil Science Society of America, Proceedings 29, 379-382.

Glenn,R.C. (1960) : Chemical weathering of layer silicate minerals in loess-derived Loring silt loam of Mississippi. Transactions of 7th International Congress of Soil Science 4, 523-532.

Glenn,R.C., Nash,V.H. (1964) : Weathering relationships between gibbsite, kaolinite, chlorite, and expansible layer silicates in selected soils from the lower Mississippi Coastal Plain. Clays and Clay Minerals 12, 529-548.

Goh,T.B., Huang,P.M. (1984) : Formation of hydroxy-Al-montmorillonite complexes as influenced by citric acid. Canadian Journal of Soil Science 64, 411-421.

Goh,T.B., Huang,P.M. (1986) : Influence of citric and tannnic acids on hydroxy-Al interlayering in montmorillonite. Clays and Clay Minerals 34, 37-44.

Grim,R.E., Johns,W.D. (1954) : Clay mineral investigation of sediments in the northern Gulf of Mexico. Clays and Clay Minerals, Natl. Acad. Sci.-Natl. Res. Council Publ. 327, 81-103.

Gruner,J.W. (1934) : The structure of vermiculites and their collapse by dehydration. American Mineralogist 19, 557-578.

Harris,W.G., Carlisle,V.W., Van Rees,K.C.J. (1987) : Pedon zonation of hydroxy-interlayered minerals in Ultic Haplaquods. Soil Science Society of America, Journal 51, 1367-1372.

Harris,W.G., Hollien,K.A., Yuan,T.L., Bates,S.R., Acree,W.A. (1988): Non-exchangeable potassium associated with hydroxy-interlayered verm[1]culite from coastal plain soils. So[1]l Science Socity of America, Journal 52, 1486-1492.

Harrison,J.L., Murray,H.H. (1959) : Clay mineral stability and formation during weathering. Clays and Clay Minerals, 6th Conference, Pergamon Press 144-153.

逸見彰男、清原律恵、越智幸久（1987）： イモゴライトの生成に及ぼす共存する結晶性粘土鉱物の影響。 日本土壌肥料学会講演要旨集 第３３集 26.

Higashi,T., Ikeda,H. (1974) : Dissolution of allophane by acid oxalate solution. Clay Science 4, 205-211.

平井英明、荒木茂、久馬一剛（1985）： 京都府北部の古生層頁岩を母材とする褐色森林土の生成（第２報）－その粘土鉱物－ 日本土壌肥料学会講演要旨集 第３１集 144.

Hsu,P.H., Bates,T.F. (1964) : Fixation of hydroxy-aluminum polymers by vermiculite. Soil Science Society of America, Proceedings 28, 763-769.

井上克弘、Pavan,M.A.、吉田稔（1986）： スメクタイトによるヒドロキシアルミノケイ酸イオンの固定とそれに伴うカチオン吸着性の変化。 日本土壌肥料学会講演要旨集 第３２集 26.

Jackson,M.L. (1963) : Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. Clays and Clay Minerals 11, 29-46.

Johnson,L.J. (1964) : Occurrance of regularly interstratified chlorite-vermiculite as a weathering product of chlorite in a soil. American Mineralogist 49, 556-572.

Johnson,L.J., Jeffries,C.D. (1957) : The effect of drainage on the weathering of the clay minerals in the Allenwood catena of Pennsylvania. Soil Science Society of America, Proceedings 21, 539-542.

Karathanasis,A.D., Hajek,B.F. (1983) : Transformation of smectite to kaolinite in naturally acid soil systems : Structural and thermodynamic considerations. Soil Science Society of America Journal 47, 158-163.

Kirkland,D.L., Hajek,B.F. (1972) : Formula derivation of Al-interlayered vemiculite in selected soil clays. Soil Science 114, 317-322.

Klages,M.G., White,J.L. (1957) : A chlorite-like mineral in Indiana soils. Soil Science Society of America, Proceedings 21, 16-20.

MacEwan,D.M.C. (1949) : Some notes on the recording and interpretation of X-ray diagrams of soil clays. Journal of Soil Science 1, 90-103.

Malcolm,R.L., Nettleton,W.D., McCracken,R.J. (1969) : Pedogenic formation of montmorillonite from a 2:1-2:2 intergrade clay mineral. Clays and Clay Minerals 16, 405-414.

McKeague,J.A., Brydon,J.E., Miles,N.M. (1971) : Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. Soil Science Society of America, Proceedings 35, 33-38.

Nash,V.E. (1963) : Chemical and mineralogical properties of an Orangeburg profile. Soil Science Society of America, Proceedings 27, 688-693.

Pearson,R.W.,Ensminger,L.E. (1949) : Types of clay Minerals in Alabama soils. Soil Science Society of America, Proceedings 13, 153-156.

Poncelete,G.M., Brindley,G.W. (1967) : Experimental formation of kaolinite from montmorillonite at low temperatures. American Mineralogist 52, 1161-1173.

Rich,C.I. (1968) : Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. Clays and Clay Minerals 16, 15-30.

Rich,C.I., Obenshain,S.S. (1955) : Chemical and clay mineral properties of a Red-Yellow Podzolic soil derived from Muscovite schist. Soil Science Society of America, Proceedings 19, 334-339.

佐藤満雄 (1986) : 混合層鉱物の研究に関する最近の話題。 鉱物学雑誌 17, 89-94.

Sawhney,B.L. (1960) : Aluminum interlayers in clay minerals. Transactions of 7th International Congress of Soil Science 4, 476-482.

Sawhney,B.L. (1968) : Aluminum interlayers in layer silicates. Effect of OH/Al ratio of Al solution, time of reaction, and type of structure. Clays and Clay Minerals 16, 157-163.

白水晴雄（1988）： 粘土鉱物学－粘土科学の基礎－ 朝倉書店刊 47頁。

Spyridakis,D.E., Chesters,G., Wilde,S.A.（1967）： Kaolinization of biotite as a result of coniferous seedling growth. Soil Science Society of America, Proceedings 31, 203-209.

Stephen,I.（1952）： A study of rock weathering with reference to the soils of the Marvern Hills. II. Weathering of apatite and 'Ivy-Scar rock'. Journal of Soil Science 3, 219-237.

Stubican,V., Roy,R.（1961）： A new approach to assignment of infra-red absorption bands in layer structure silicates. Zeitschrift fur Kristallographie 115, 200-214.

須藤俊男（1974）： 粘土鉱物学。岩波書店刊 349-400頁。

Tamura,T.（1958）： Identification of clay minerals from acid soils. Journal of Soil Science 9, 141-147.

Veith,J.A.（1977）： Basicity of exchangeable aluminum, formation of gibbsite, and composition of exchange acidity in the presence of exchangers. Soil Science Society of America, Journal 41, 865-870.

Veith,J.A.（1978）： Selectivity and adsorption capacity of smectite and vermiculite for aluminum of varying basicity. Clays and Clay Minerals 26, 45-50.

Violante,A., Violante,P.（1978）： Interactions between H-bentonite and aluminous chlorite-like complexes. Geoderma 21, 147-159.

Volk,V.V., Jackson.M.L. (1964) : Inorganic pH dependent cation exchange charge in soils. Clays and Clay Minerals, Pergamon Press, New York 12, 218-295.

和田光史 (1983) : ２：１型から１：１型粘土鉱物への変化。粘土科学 23, 131-136.

和田光史 (1986a) : ２：１型構造基盤の中間種粘土鉱物の構造と機能。昭和６０年度科学研究費補助金（一般研究Ｃ）研究成果報告書

和田光史 (1986b) : 土壌粘土鉱物学のすすめ。粘土科学 26, 1-11.

Wada,K., Greenland,D.J. (1970) : Selective dissolution and differential infrared spectroscopy for characterization of `amorphous' constituents in soil clays. Clay Minerals 8, 241-254.

Wada,K., Kakuto,Y. (1983a) : Intergradient vermiculite-kaolin mineral in a Korean Ultisol. Clays and Clay Minerals 31, 183-190.

Wada,K., Kakuto,Y. (1983b) : A new intergradient vermiculite-kaolin mineral in 2:1 to 1:1 mineral transformation. Science Geologiques Memoire 73, 123-131.

Wada,K., Kakuto,Y. (1989) : “Chloritized” vermiculite in a Korean Ultisol studied by ultramicrotomy and transmission electron microscopy. Clays and Clay Minerals, 37, 263-268.

Wada,K., Kakuto,Y., Fukuhara,K. (1987) : "Chloritized" vermiculite and smectite in some Inceptisols and Spodosols. Soil Science and Plant Nutrition 33, 317-326.

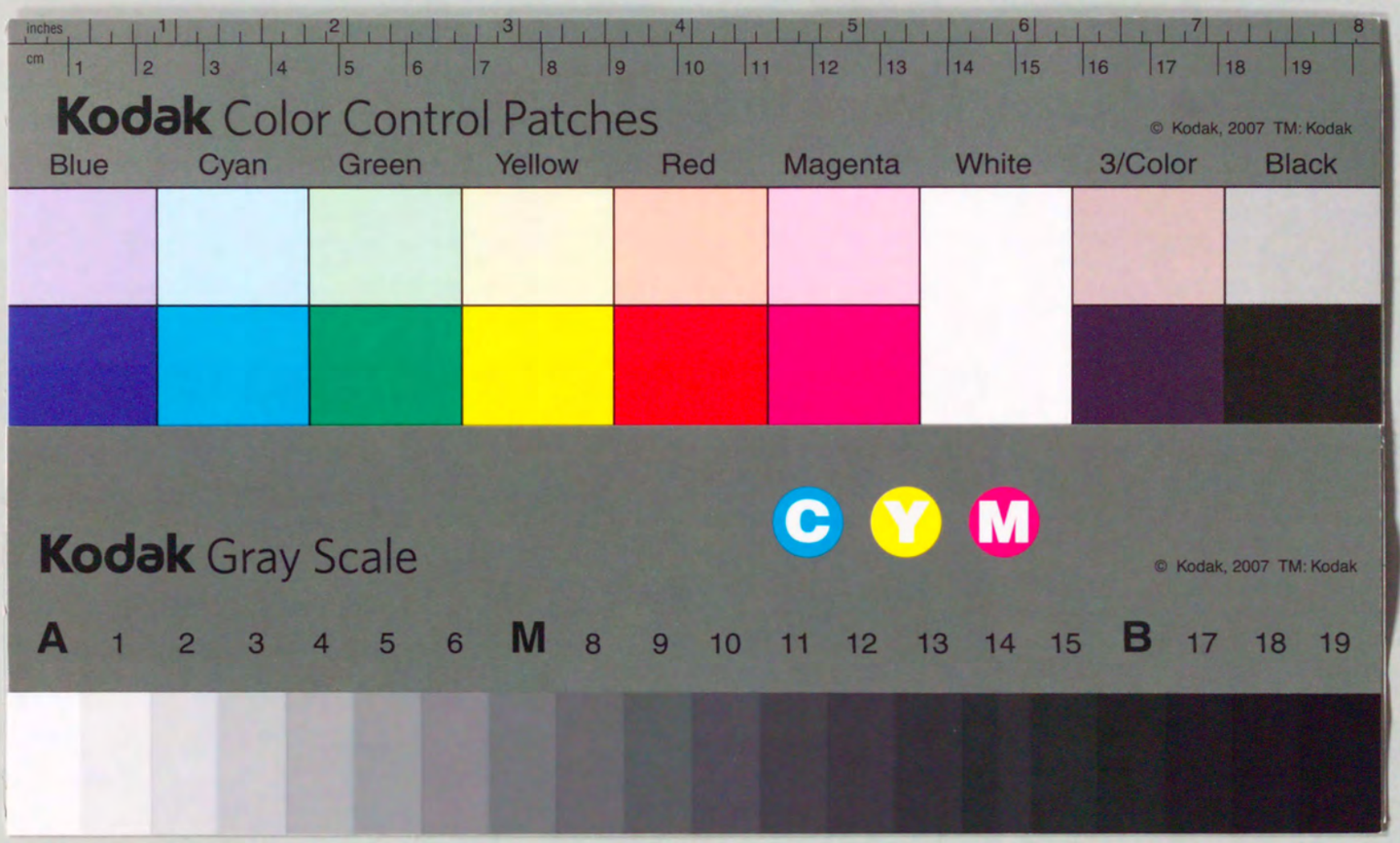
Wada,S.-I., (1983) : pH- and ionic concentration-dependance of monovalent cation retention by clays and clay minerals expected in soils. Soil Science and Plant Nutrition 29, 561-564.

Wada,S.-I., Wada,K. (1980) : Formation,composition and structure of hydroxy-aluminosilicate cations. Journal of Soil Science 31, 457-467.

Weismiller,R.A., Ahlrichs,J.L., White,J.L. (1967) : Infrared studies of hydroxy-aluminum interlayer material. Soil Science Society of America, Proceedings 31, 459-463.

Whittig,L.D. (1959) : Characterization and genesis of a Solodized-Solonetz of California. Soil Science Society of America Proceedings 23, 469-473.

吉永長則、溝田智俊、中井信（1983）：土壌非晶質粘土成分の分析法－選択溶解－示差赤外吸収スペクトル法－。 粘土科学 23, 31-37.


inches
cm
Kodak Color Control Patches
© Kodak, 2007 TM: Kodak
Blue
Cyan
Green
Yellow
Red
Magenta
White
3/Color
Black
C
Y
M
Kodak Gray Scale
© Kodak, 2007 TM: Kodak
A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19