

有明海沖積水田土壤の粘土鉱物

青峰, 重範
九州大学農学部

和田, 光史
九州大学農学部

<https://doi.org/10.15017/21311>

出版情報 : 九州大学農学部学藝雑誌. 14 (3), pp.377-386, 1954-03. 九州大学農学部
バージョン :
権利関係 :

有明海沖積水田土壌の粘土鉱物

青峰重範・和田光史

Clay minerals of a paddy soil derived from
the marine alluvium of the Ariake Sea

Shigenori Aomine and Koji Wada

緒 言

近時粘土鉱物に関する研究が土壌学の他に地質学、鉱物学、窯業化学、石油工学など種々の方面において盛んに行われ、その性質、構造、生成、分類などが次第に明らかになってきた。それにつれて粘土鉱物の機能が土壌において甚だ重要であることが認められ、土壌の粘土を構成する鉱物の種類を知ることは土壌研究上の必要条件になった。粘土鉱物の検出方法にはX線分析法、化学的方法（化学組成及び塩基置換容量）、熱分析（脱水及び示差熱曲線）、電子顕微鏡写真、光学的方法、内面積の測定など多くの方法が知られている。そして土壌の粘土鉱物を鑑定するためには例外の場合を除けば、これ等諸実験法のうち唯一の方法を以ては確実な判定を行うことは不可能であり、それを行うには多くの方法を併用し、それ等の結果から総合判定する必要があるとされている。それには種々の理由があげられるが、主なものは次の如くである。1) 2種以上の鉱物が混在し、各単一の種類に分離することが困難である。2) 2:1型鉱物には種々の程度に同像置換しているものがある。3) 別種の構造をもつ格子層が混層して一粒子を形成しているものがある。4) 結晶度の低いものがある。5) 鉄化合物によつて汚染され、鉱物を損傷することなしに消滅にすることが容易でない。6) 有機物を含み、しばしばこれを完全に除去することが出来ないなどである。従つて土壌の粘土鉱物を検出するためには粒径或は比重別に粒子を分別し、これ等について成可く多くの方法を用いて粘土の性質を詳細に検し、その結果から鉱物の種類を判定すべきである。近時諸外国においてこのような手段によつて土壌の粘土鉱物について多数の研究が行われているが、わが国の土壌については多くの研究成績の発表を見ない。本邦土壌の粘土鉱物については川村及び船引⁹⁾は化学分析及びX線廻折像からHalloysiteの存在を推定した。その後塩入等¹¹⁾は粘土の屈折率と複屈折の値を求め、藤原等⁸⁾は電子顕微鏡写真を掲げ、鴨下等⁷⁾はKの含量からIlliteの含量を概算し、原田⁶⁾は色素法によつて粘土鉱物の鑑定を行い結果を報告している。また佐々木¹⁰⁾は酸性白土について数種の実験法を併用して研究し、Endellite (Hydrated halloysite) 及びHalloysiteの含まれることを結論し、農業技術研究所¹²⁾においても粘土の示差熱分析が行われているものの如くである。

有明海周辺のその沖積土は土性の如何によらず概して豊沃である。これ等の土壌は NH_4^+ を固定する性質があり、特に NH_4^+ 添加後土壌を乾燥すれば固定量を著しく増加するために、膨脹格子型鉱物(Montmorillonoid)を含むものと推定された¹⁾。本土壌が隣接の河成沖積土に比べて肥沃である理由については種々の方面から研究を行う必要を認

めるが、平坦な近接地においても兩種土壤の生産力の間に差異があり、且つ粘土含量の少ない本土壤が粘土の多い隣接河成沖積土よりも却つて高収であること³⁾、低位収獲田に客土すれば明らかに増収することなどから窺えば、本土壤の粘土の性質が肥沃度に重要な関係をもつものと考えられる。そこでまず有明海沖積土に由来する水田土壤の粘土について研究を行った。

試 料

実験に用いた土壤は佐賀県佐賀郡北川副村江上野田秀夫氏所有田にしてそのA層（深さ 0~11 cm）及び BG 層（深さ 22~82 cm）を材料として使用した。これ等の風乾細土をまず 10% H_2O_2 水で処理し、この懸濁液 1 l に対して n-NaOH 液 4 cc の割合に加え、振盪して分散せしめ、沈降法によつて $< 1 \mu$, $1 \sim 5 \mu$, $5 \sim 20 \mu$ の 3 部を分割採取する。これ等の分散液に NaCl を加えて粒子を沈澱させ、大部分の上澄液を除去する。これに HCl を加えて pH を約 4 とし、中性の n-醋酸石灰を加えて攪拌し、粒子が沈降した後、上澄液を棄てる。この醋酸石灰処理を数回反復した後、内容を遠心分離管に移し、再びこの処理を数回行う。次に水を以て大部分の遊離醋酸塩を洗滌し去つた後、Methanol を以て濾液に Ca^{++} の反応が認められなくなるまで洗い、これを風乾或は 50% H_2SO_4 を入れたデシケーター中に放置し、試料として用いた。

アンモニウムの固定と吸収

土壤から分離した各部分及びそれと同様に処理して調製した Ca^{++} 土壤について NH_4^+ の固定、吸収及び置換容量を湿潤及び乾燥状態において測定した。その実験方法は次の如くである。風乾試料 0.5 gm. を小形ビーカーにとり、pH 7 に調節した少量の n-醋酸アンモン液を加え 1 夜放置する。これを濾紙上に移し、同じ醋酸アンモン液 100 cc で洗滌し、つぎに中性の n-KCl 液を以て洗い、濾液に NH_4^+ の Nessler 反応がなくなるようにする。これを濾紙のままケルダール分解を行い、全窒素含量を求め、別に同量の試料について醋酸アンモンを用いることなく直ちに KCl 液を以て洗滌して上と同様に全窒素を定量し、この値を前の数値から差引き湿潤状態における NH_4^+ の固定量を求めた。また吸収量の測定法は次の如くである。前記の n-KCl 液の代りにまず水を以て大部分の遊離醋酸アンモンを洗い去り、次に微量の NH_4OH 水を以て pH 7 に反応を調節した 80% Methanol で洗滌し、濾液に NH_4^+ の反応を認めなくなつた後に全窒素を定量し、また別の試料について醋酸アンモンを加えることなく水と Methanol で洗つて全窒素の含量を求め、これを前者から控除して湿潤状態の吸収量を算出した。乾燥状態の固定及び吸収量は次の如くにして求めた。前記の場合と同様な操作によつて NH_4^+ を吸収させた試料を洗滌前に蒸気浴中で乾燥した後、固定量の測定には n-KCl 液で、また吸収には 80% Methanol で洗滌し、全窒素を求めること湿潤状態の場合と同様である。なお NH_4^+ の置換容量は吸収量と固定量との差を以て示した。実験結果は第 1 表に示す如くである。本表によれば NH_4^+ の吸収量と置換容量並に乾燥状態における固定量はいずれも粒径の小

Table 1. Fixation and absorption of ammonium by soil separates.

Treatment	Separate	Composition %	Fixation me/100gm	Absorption me/100gm	Exchange capacity me/100gm	
A-horizon	none	<1 μ	26.5	1.9	58.3	56.4
		1~5 μ	36.2	4.2	24.2	20.0
		5~20 μ	26.1	2.1	17.1	15.0
		whole	100.0	2.2	29.9	27.7
	dry	<1 μ	—	9.1	59.0	49.9
		1~5 μ	—	6.7	—	—
		5~20 μ	—	5.5	—	—
		whole	—	8.1	—	—
BG-horizon	none	<1 μ	35.1	0.6	—	—
		1~5 μ	30.7	4.0	—	—
		5~20 μ	24.4	4.8	—	—
		whole	100.0	3.3	—	—
	dry	<1 μ	—	8.9	64.1	55.2
		1~5 μ	—	5.2	27.3	22.1
		5~20 μ	—	4.6	21.3	16.7
		whole	—	6.2	37.6	31.4

Oven dry basis.

さい試料における程大きい傾向がある。しかし湿潤状態の固定量は <1 μ の部分よりもむしろ >1 μ の部分において明らかに大である。すなわち NH_4^+ 固定の性質からいえば <1 μ の部分は膨脹格子型、>1 μ の部分は Illite (Hydrous mica) 或は Vermiculite 様の鉱物粒子を含むものと推定される。なお NH_4^+ の吸収量は <1 μ の部分では 60 me/100 gm に近く、この点からいつても <1 μ の部分には膨脹格子型鉱物がかなり多量に含有されると考えられる。

化学的組成

化学分析の結果は第2表に示す如く、粒径によつてかなりの相違がある。顕微鏡及び電子顕微鏡によつて観察すれば、本土壌には珪藻の遺骸を含んでいるが、その量は大きい粒子群において多い。従つて SiO_2 の含量が粒径の大きい部分に多い理由として珪藻の混入をあげる必要がある。また K_2O も大きい粒子群に多い傾向がある。この K_2O は非置換性であるが故に、大きい粒子に Illite が多いと推定される。 SiO_2 及び K_2O 以外の成分はいずれも小さい粒子群に多いが、珪藻によるこれ等成分の稀釈を考慮してもなお Fe_2O_3 、 MgO 及び灼熱損失は小さい粒子に多い傾向が認められる。これ等のうち Fe_2O_3 は大部分が結合態にあるが故に、八面体の位置を占めるものと考えられる。<1 μ の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ はA層、4.21、BG層 4.48、また $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ はそれぞれ 3.22、3.20 である。遊離鉄を除外して計算すれば、Tamm 法による場合は 3.31 と 3.23、また Truog 法によるときは 3.43 と 3.56 になる。従つて四面体にかんがりの Al を想定しなければならない。しか

Table 2. Chemical composition of soil separates.

	A-horizon			BG-horizon		
	<1 μ %	1~5 μ %	5~20 μ %	<1 μ %	1~5 μ %	5~20 μ %
SiO ₂	48.96	66.84	71.48	50.28	65.80	67.06
Al ₂ O ₃	19.72	17.08	15.43	19.05	15.84	16.37
Fe ₂ O ₃	9.52	5.01	3.81	12.00	7.79	7.67
CaO	2.49	1.17	1.68	2.78	1.23	1.87
MgO	1.72	1.28	1.07	1.98	1.38	1.40
K ₂ O	1.33	1.45	1.50	1.00	1.74	1.90
Ignition loss	16.35	6.17	3.74	13.10	6.66	4.77
Total	100.09	99.00	98.72	100.19	100.44	101.04
Free Fe ₂ O ₃ * {	a	1.10	—	0.52	—	—
	b	2.52	—	—	4.26	—

1. Oven dry basis.
2. * a: Tamm's method.
b: Truog's method (12).

しこの粘土は後に示す如く、単一の鉱物ではないので、この成績から計算して詳細な化学構造を求めることは出来ない。

脱水曲線

BG 層位の試料から分離した各粒子群を 50% H₂SO₄ 上で乾燥し、水分含量を一定にした後に本多式熱天秤を以て毎分 2°C 昇温の如くに加熱し、第 1 図に示す脱水曲線を得

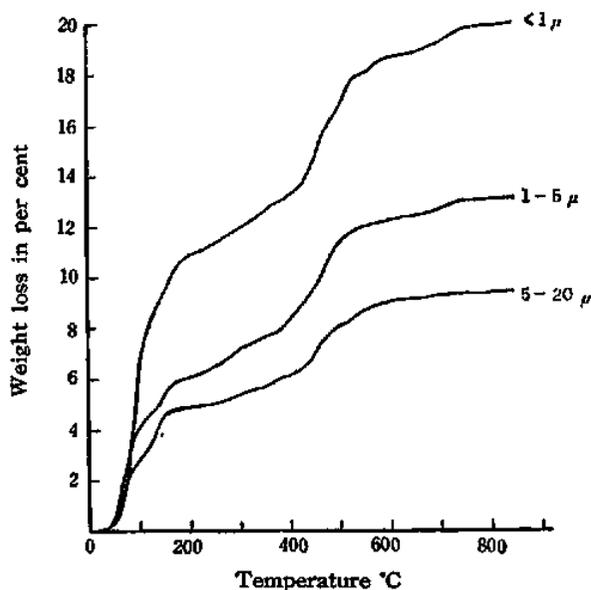


Fig. 1. Dehydration curves of separates of BG horizon.

た。本図によれば試料はいずれも高低2カ所において明らかな脱水反応が起る。低温部の脱水は40~170°C、高温部のそれは400~500°Cにおいて見られるが、これ等の温度は高低両部共に大きい粒子においてやや低い傾向がある。なおこれ等の温度以外すなわち170~400°C及び500°C以上においても少量の脱水が起るのを認めることが出来る。

脱水量は粒径の大小によつて明らかに相違している。<1 μ の粒子群は脱水量が最も多く、総計約20%に達し、200°Cまでに約11%、420~600°Cの間に約5%の脱水がある。曲線の形はIlliteのそれに類似しているが、低温部の脱水量が多いことはIlliteと相違する点である。粒径が大となるに従つて脱水量は低温部及び高温部共に減少し、その温度はいずれもやや低下する傾向があり、Illiteに近似の形となる。以上によれば<1 μ の主要粘土は吸湿水量が甚だ多くIlliteよりはむしろMontmorillonoidの性質を示すが、高温部の脱水温度がMontmorilloniteに比べると著しく低い。すなわち結晶格子のOHイオンが離脱され易く、格子はやや不安定であると思われる。>1 μ の粒子の曲線はその形においてIlliteのそれと想定されるが、これはまた<1 μ の曲線に類似し、これ等粒子の鉱物は互に関係のあることを暗示する。そしてあたかも<1 μ の粒子群に水分を含まず熱に不活性な物質を混合したかの如き形をなしている。>1 μ の部分には多量の珪藻を含んでいるが、その量は20%を超える量ではない。従つて珪藻は脱水量の少ない原因の一部ではあるが、全部を説明するには足りない。故に>1 μ の珪藻以外の粒子の吸湿水量は、<1 μ に比べて少ないものと推定される。また粒径が大なるにつれて脱水温度がむしろ低下することは粒径によつて鉱物の種類が異なることを示すものといえる。

示差熱曲線

50% H₂SO₄上で乾燥した試料について著者実験室においてHendricks等の装置に準じて整備した装置により示差熱曲線を求めた。熱電対はアルメルクロメル線を用い、加熱は毎分10°C昇温の如くに行つた。得られた曲線は第2図の如くである。本図を通覧すれば各曲線に共通のピークの存在することが指摘される。すなわち約150°C、約300°C、及び約530°Cに吸熱ピークがあり、850~900°Cに発熱ピークがある。これ等のピークのうち300°Cにおけるものを除外すれば、その形はHydrated halloysiteに類似している。しかし<1 μ の部分について100% H₂SO₄上で十分に乾燥した試料においても低温部のピークの振幅が大きいが故にHydrated halloysiteとは異なるものと推定される。またA層の試料においては約210°Cに吸熱ピークがあり、Ca-Montmorilloniteの特徴を示し、BG層の試料において発熱ピークに先立ちわずかながら吸熱ピークの認められることもHydrated halloysiteと相違する点である。なおA及びBG両層位の試料はいずれも大きい粒子と小さい粒子との間に類縁関係が認められる。そして5~20 μ の曲線はIlliteに甚だ類似している。なお大きい粒子には約570°Cの吸熱ピークがあるが、これは石英の混在によるものと推定され、約300°Cの吸熱ピークはFe₂O₃或はAl₂O₃のHydrateおそらく前者に基くものであろう。A層の<1 μ の曲線はやや複雑である。この250~450°Cにおける発熱は10% H₂O₂水で酸化除去されない有機物によるものと推定されるが、410°Cの吸熱ピークは未知の吸熱反応によるものか、或は残存有機物の発熱反応が250~380°C、

410~450°C の 2 部分に分れて行われるかについては明らかではない。また720°C に鋭いピークがあり、これが Montmorillonite によるものか否かについても不明である。

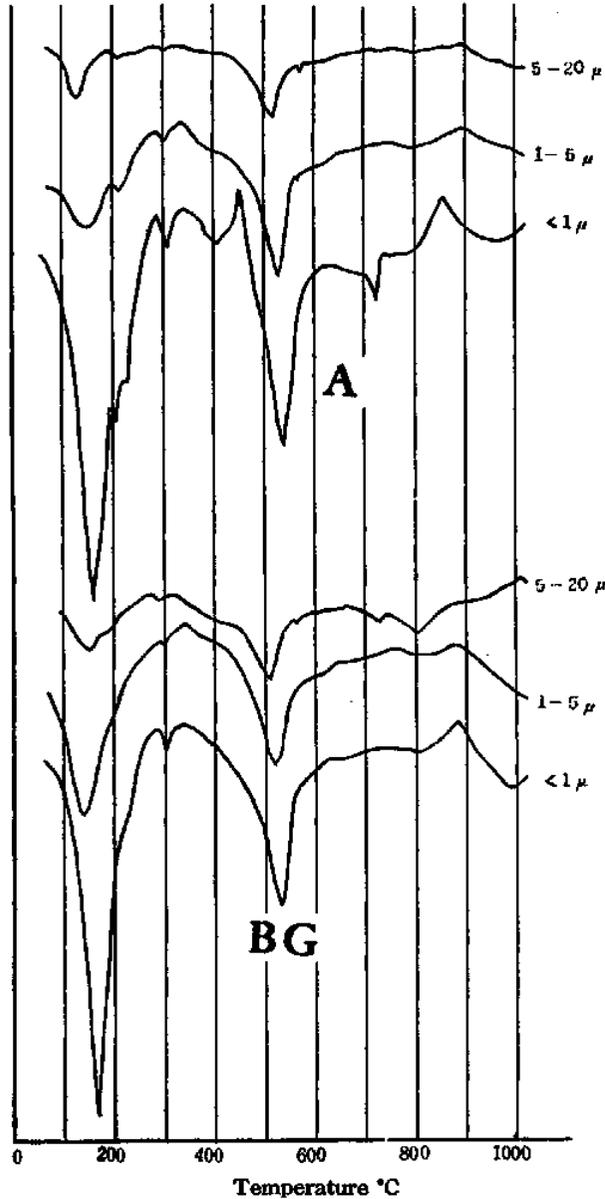


Fig. 2. Differential thermal curves.

電子顕微鏡写真

第3~4図は BG-層位の <1μ についての電子顕微鏡写真である。本図に見る如く粒

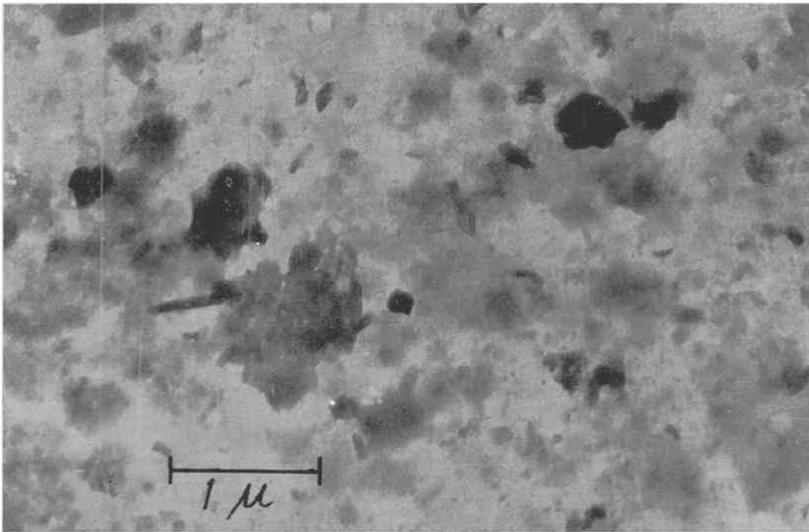


Fig. 3. Electron micrograph of $< 1 \mu$ fraction of BG horizon.

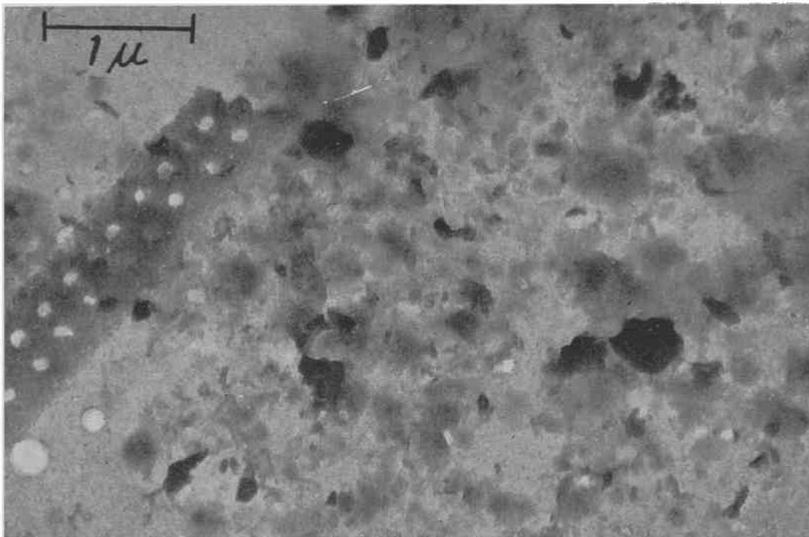


Fig. 4. Electron micrograph of $< 1 \mu$ fraction of BG horizon

子は大部分のものが微小で輪廓が不鮮明な板状であるが、輪廓の劃然としたものも少量には見られる。なお第4図の左方には珪藻の巨大な破片が見られる。なお熱分析の結果は Hydrated halloysite の存在を示唆するものがあるが、電子顕微鏡写真にはそれらしき形態の粒子は殆んど見当らない。写真に示される形からいえば大部分の粒子は Illite 乃至 Montmorillonoid であると推定される。また稀に棒状の粒子があり、これは Nontronite に似ている。

エチレングライコールの保持量

Dyal 等¹⁾の方法に従つて BG 層位の試料についてエチレングライコールの保持量を測定した成績は第 3 表に示す如く、 $< 1 \mu$ の部分は Illite, Kaolinite, Halloysite に比べ

Table 3. Ethylene glycol retention by three fraction of BG-horizon

Fraction	Ethylene glycol retention after 24 hours			Internal surface sq. m/gm
	Untreated mgm/gm	Heated mgm/gm	Difference mgm/gm	
$< 1 \mu$ { Ca-Clay	121.0	40.0	81.0	261
{ H-Clay	106.4	26.4	80.0	258
1 ~ 5 μ	33.4	8.6	24.8	80
5 ~ 20 μ	29.4	4.8	24.6	79

て明らかに多く、Hydrated halloysite のそれに匹敵する。またその保持量が Montmorillonoid によるとすればその含量は全粒子のうちの約 30% に相当するものとなる。

X 線 廻 折 線

$< 1 \mu$ の粒子について粉末写真を撮影した成績は第 4 表の如くである。撮影条件は、対

Table 4. X-ray diffraction data of Ca-clay.

A-horizon				BG-horizon			
Heated at 230°C		Ethylene glycol		Heated at 230°C		Ethylene glycol	
i*	d Å	i*	d Å	i*	d Å	i*	d Å
		I	(19.1 15.7)	I	(12.5 9.1)	IV	(19.1 15.7 11.9 9.4)
I	(12.5 9.1)	III	(12.4 9.7)	VI	7.2	VI	7.2
VI	7.2	VI	7.2	II	(4.48)	II	(4.48)
II	(4.48)	II	(4.48)	V	3.99	V	3.99
				V	3.34	V	3.34
VI	3.34	VI	3.34	III	2.59	III	2.58
III	2.58	III	2.58	V	2.37	V	2.37
V	2.36	V	2.36	VI	1.99	VI	2.00
				VI	(1.69)	VI	(1.69)
IV	(1.69)	IV	1.69	III	(1.50)	III	(1.50)
IV	(1.49)	IV	1.49	VI	1.29	VI	1.29
IV	1.29	IV	1.29	VI	1.24	VI	1.24

* i: Intensity, I: Very strong, II: Strong, III: Medium, IV: Weak, V: Very weak, VI: Barely visible, (: Reflection broadened.

陰極：Co，フィルター：鉄，電圧：40 kv，電流：5 mA，露出時間 30分～2時間，カメラ直径：8 cm 及び 9 cm，フィルム：Kodak の No screen 及び富士の X線用である。本実験によれば 230°C に加熱処理した試料においては 9～12 Å の線が認められ，エチレンジアミン処理を行うと，この線は甚だ弱くなつて 15～19 Å の線が強くなる。従つて Montmorillonoid の存在が確認される。なお微弱な 3.34 Å の線があるが故に Illite の存在も推定され，また弱い 7.2 Å の線があるので Kaolinite 或は Halloysite がわずかにあるものと認められる。

考察及び結論

以上の諸実験において得た諸性質から <1 μ の粒子に含まれる鉱物の種類を推定したが，それ等を総括すれば第5表の如くなる。すなわち本土壤の粘土は Montmorillonoid と Illite を含んでいる。また2,3の性質は Hydrated halloysite の存在を示唆するが，

Table 5. Summary of results obtained.

Method	Kaolinite	Halloysite	Illite	Montmo- rillonoid	R ₂ O ₃ - hydrate	Diatom
Fixation of ammonium			?	+		
Base exchange capacity			?	+		
Chemical composition			?	?		
Dehydration curve		?	?	?		
Differential thermal curve		?	?	+	?	
X-ray diffraction pattern	+	+	+	+		
Electron micrograph		?	?	?		+
Ethylene glycol retention		?		?		

+: Present, ? : Probable.

これ等はいずれもその確証ではない。しかし X線分析の成績はこれをわずかではあるが明らかに示しているので Halloysite は少量に存在すると考える。従つて本土壤の粘土は主として Illite-Montmorillonoid 系からなり，その他に微量の Halloysite, R₂O₃-hydrate 及び Diatom を含んでいると結論される。

X線の成績は微弱ではあるが非膨脹性の 2:1 型鉱物の存在を示すが，化学分析によれば Kの含量が多くないので，Illite が少量含まれるか或は Kの少い退化した Illite に相当するものが存在するものと推定される。別の研究²⁾によれば有明海泥土の粘土は Kの含量が更に少ないので本土壤粘土は Illite の退化したものではなくて，むしろ長年月に亘る施肥によつて Kが粘土に固定され，富化した鉱物すなわち Illite 化を来たしているものと想像される。なお Chlorite については FeO の分析及びその他の実験を行わなかつたのでその存否は明言されないが，MgO 及び K₂O の含量が少ないことからいけばそれが見るべき程に存在するものとは考えられない。

熱分析によれば OH の離脱温度が低く，明らかに Montmorillonite ではない。従つ

て本土壤の Montmorillonoid は Montmorillonite と Nontronite が混在すると考えるよりも Montmorillonite - Nontronite 系すなわち両者の中間に位し、結晶度やや低く、不安定な格子の鉱物であると見るべきであろう。

>1 μ の鉱物は <1 μ のものに密接な関連があり、後者に比べて一層 Illite に近い。

本土壤は陸上にもたらされ、耕作が開始されて以来長年月を経過しているが、なお周辺の陸生粘土とは性質において著しい相違がある。このことはこの粘土が有明海という陸上とは著しく異なる状態で生成し、それが未だに退化して変化すること殆んどなく、その性質を維持し肥沃度に重大な貢献をなしていることを示唆するものといえよう。

本研究の経費の一部は文部省科学研究費によつて支弁した。また電子顕微鏡写真は九大電子顕微鏡室徳安清輝理学士が撮影したものである。ここに深謝する。

引用文献

- 1) 青峰重範, 和田光史: 土肥誌, 22, 227-230, 1952.
- 2) 青峰重範, 東 俊雄, 井ノ子昭夫: 九大学芸誌, 14, 387-398, 1954.
- 3) 青峰重範: 熊本県六栄村土壌調査報告 (未刊)
- 4) Dyal, R. S. and S. B. Hendricks: Soil Sci., 69, 421-432, 1950.
- 5) 藤原彰夫, 若生松兵衛: 東北大農研彙 3, 209-233, 1952.
- 6) 原田 光: 農化誌, 18, 707-713, 1942, 土肥誌, 23, 201-204, 1953.
- 7) Hendricks, S. B. and L. T. Alexander: Soil Sci., 48, 257-271, 1939.
- 8) 鴨下 寛, 山田 裕, 小林輝代子: 土肥誌, 22, 199-200, 1952, 23, 15-16, 1952.
- 9) 川村一水, 船引真吾: 土肥誌, 10, 281-293, 1936.
- 10) 佐々木清一: 土肥誌, 21, 261-266, 1951.
- 11) 塩入松三郎, 福次鶴美: 土肥誌, 22, 13-18, 1951.
- 12) 須藤俊男: 粘土鉱物, 174-178, 1953, 岩波書店.
- 13) Truog, E., J. R., Taylor, Jr., R. W. Pearson, M. E. Weeks and R. W. Simonson: Soil Sci. Soc. Am., Proc., 1, 101-112, 1936.

R é s u m é

Clay and silt fractions of A and BG horizons were separated into three fractions of 20-5, 5-1, and <1 μ . Fixation capacity of ammonium, chemical composition, base exchange capacity, dehydration curves, differential thermal curves, ethylene glycol retention, electron micrographs, and x-ray diffraction patterns were obtained for these separates.

It was concluded piecing together various properties observed that the clay was largely composed from minerals of illite-montmorillonoid series, and as the accessory minerals halloysite, R_2O_3 -hydrates, and skeletons of diatoms were found in small amounts in the clay. The silt was illitic, but it had less potash and much hygroscopic water than the illite, and quartz was found in small amounts in the 1-5 and 5-20 μ fractions.