

アロフェンの微細形態

北川 靖 夫*

Micromorphology of Allophane

Yasuo KITAGAWA

National Institute of Agricultural Sciences

1. はじめに

わが国は世界でも有数の火山国であり、火山の影響を受けた土壌が広大な地域に分布している。その主要な土壌は風積火山灰が風化して生成した火山灰土壌であり、その分布面積は傾斜22度以下の土地で全国土の8.4%に相当する3万1千km²に達し、耕地としては特に畑地が多く全畑地面積の60%強におよぶと言われている。この火山灰土壌は他の成因の土壌と比較して、その物理性・化学性が非常に特異的である。例えば、①火山灰土壌粒子は非常に特異的な分散をする、②粒子間の結合力が弱く風水蝕をうけやすい、③保水性が非常に高い、④表面積が比較的大きい、⑤活性アルミニウムが多く、腐植物質が集積しやすい、⑥リン酸の固定を招きやすい、⑦肥料成分の保持力が弱い、⑧塩基に乏しい場合でも中性に近いpHを示すなどである。

火山灰土壌の粒径組成を水懸濁液を作製して沈降法によって測定する場合に、土壌粒子を完全に分散させることが非常に困難であるという問題に直面することは、すでに川口と福谷¹⁾、鳴下と湯村²⁾、菅野³⁾、木下⁴⁾、弘法と大羽⁵⁾、宮沢⁶⁾らによって報告されている。火山灰土壌が完全に分散しにくいという原因は、その種の土壌中に存在する安定なアグリゲートにあることは、弘法と大羽⁷⁾、Yasuo ら⁸⁾、宮沢⁶⁾によって指摘されている。弘法らによれば安定なアグリゲートはアロフェン質粘土の場合に生じ、長時間の音波振とうによってようやく破壊される。Yasuo らは安定なアグリゲートは三二酸化物によって固定されていると考えた。一方、宮沢は安定なアグリゲートはアロフェンの脱水によって生成されると推論し、その分布は特に西南日本の火山灰土壌に多いことを指摘した。Kitagawa⁹⁾もまた同様に安定なアグリゲートは湿润地帯の火山灰土壌の場合は南方へ行くほど、また下層の方が多くなる傾向があることを示し、安定なアグリゲートの生成はアロフェン粒子の膠結物質である

三二酸化物の脱水によって生成すると推定した。久保田¹⁰⁾はアロフェンのアグリゲートは、構造OHのdehydrationおよび、膠結剤としてのAl(OH)²⁺の縮合によって生成すると推定した。木下⁴⁾は火山灰土壌を風乾することによって分散が減少し、その程度は表層ではわずかであるけれども、中層以下においては著しいことを明らかにしている。BirrellとFieldes¹¹⁾、美園¹²⁾によればアロフェンの脱水は不可逆的であり、脱水と再吸水の間にはヒステリシスがあることを示した。

以上の諸現象は、必ず火山灰土壌の主要粘土鉱物であるアロフェンの性質がそのまま反映しているか、または重要な関与をしているために生ずることは明白である。特に、火山灰土壌の分散、脱水などの物理的性質には、アロフェンの微細形態が大きな影響をおよぼしていると考えられる。したがって、本稿においては現在までに明らかになっているアロフェンの微細形態に関連して述べることにする。

2. アロフェンの微細形態へのアプローチ

アロフェンはX線に対して非晶質であり、電子顕微鏡によって不定形の粒子が観察されることから、一定の構造および形態を示さないと考えられていた。しかしながら、近年に至って電子顕微鏡をはじめ各種の分析法が進歩してきたことによって、アロフェンに対するこのような見解は疑問視されてきつつある。その経過の概要に関しては以下に述べるとおりである。

BirrellとFieldes¹¹⁾はアロフェンがX線に対して非晶質であるのは、アロフェンの粒子が100Å以下の大きさであるため、たとえ結晶性を持っているとしても、その程度の原子数の繰返しではX線回折ピークを持たないことに原因していると考えた。彼等はまた、ニュージーランドの火山灰土壌から分離したアロフェン試料の電子顕微鏡写真において、直径50Åまたはそれ以下の粒子の存在を認めた。EgawaとWatanabe¹³⁾は電子顕微鏡観察によって、アロフェンはちょうど「ブドウの房」状の

* 農業技術研究所

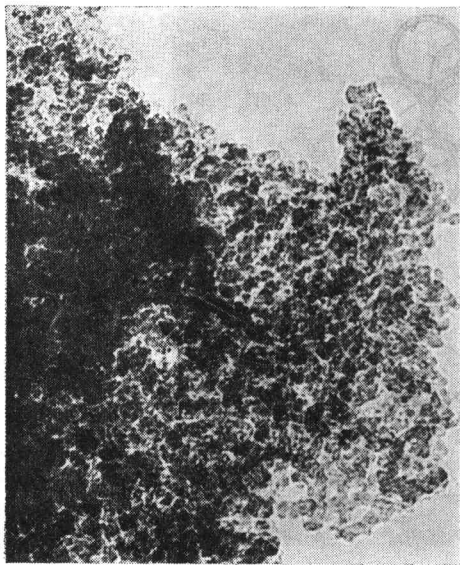


写真1 北上風化浮石アロフェン
試料の高倍率電子顕微鏡写真
(Kitagawa¹⁵)

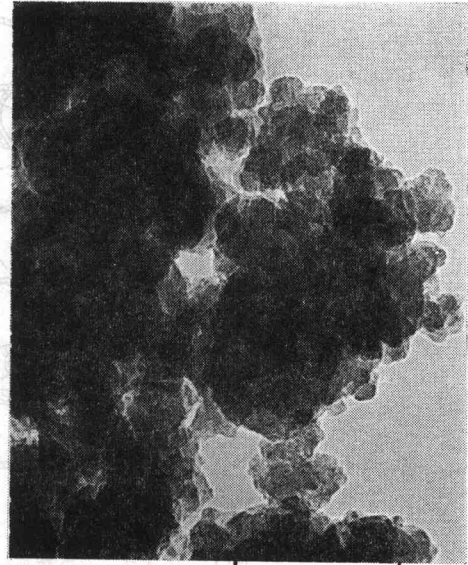


写真2 北上風化浮石アロフェン試料の
磨砕物の高倍率電子顕微鏡写真
(Kitagawa¹⁶)

直径が数十 μ の大きさの粒子のアグリゲートからなり、それが数多くの細孔と大きな表面積を持っていて、アロフェンの特異的な物理的・化学的諸性質発現の原因になっていると報告している。彼らの指摘したアグリゲートの基本となる粒子は後述する微細粒子と比較すれば1桁大きく、その粒子自身もアグリゲートである可能性がある。Aomine と Otsuka¹⁴⁾ は表面積の大きさから考えると、アロフェンの粒子は直径約50Åであると推定した。Watanabe と Sudo¹⁵⁾ はアロフェンの粒子に関してX線小角散乱法によって解析した結果、粒子の直径は数十Åのオーダーであり、その粒径は磨砕処理によって増加することは指摘した。

Kitagawa¹⁶⁾ は5点の風化浮石層から分離したアロフェン試料を使用して、高倍率電子顕微鏡写真、比表面積測定、比重測定、磨砕および加熱処理、リン酸吸収量の測定などによってアロフェンの微細形態に関して検討した結果は、以下に示すとおりである。直接倍率5万倍で撮影した北上風化浮石アロフェン試料の高倍率電子顕微鏡写真およびその磨砕試料の場合は、それぞれ写真1および2に示すとおりである。アロフェンの未処理試料の電子顕微鏡写真においては、Birrellらが推定しているように非常に微細な粒子のアグリゲートからなっていることが明確に示されている。この微細粒子は5点の風化

浮石から分離した全アロフェン試料において例外なく認められた。最近、和田¹⁷⁾によって16点の土壌から分離した0.2 μ 以下のアロフェン試料の場合にもやはり例外なくこのような微細粒子が存在することが確認され、その種のアロフェンの微細粒子の存在が普遍的であることが明らかになった。この微細粒子はまた中空の球である可能性を持ち、その点は和田によっても推定されている。一方、磨砕試料の電子顕微鏡写真は、アロフェンの微細粒子が押潰されて相互に結合し、アグリゲート全体としては薄片状になっている様子を示している。粒子が相互に結合するということは、磨砕処理によって粒子の直径が増加するというWatanabeらの指摘を裏付けていると考えられるだろう。アロフェンの微細粒子を写真の視野から実測した結果、各試料における平均直径は53~58Åで全試料での平均値は55Åであった。この値は過去の研究における推定値および和田の最近の報告による35~50Åとも比較的良好に一致していた。

アロフェン試料のKinter と Diamond¹⁸⁾に準ずる方法によって測定した比表面積、中性リン酸アンモニウム吸着量の値および磨砕・加熱処理にともなうそれらの変化、さらに吸着水の磨砕処理にともなう変化は表1に示すとおりである。未処理試料の場合の比表面積；600 m^2/g は磨砕によって約30%、110°C加熱によって1/2減少し

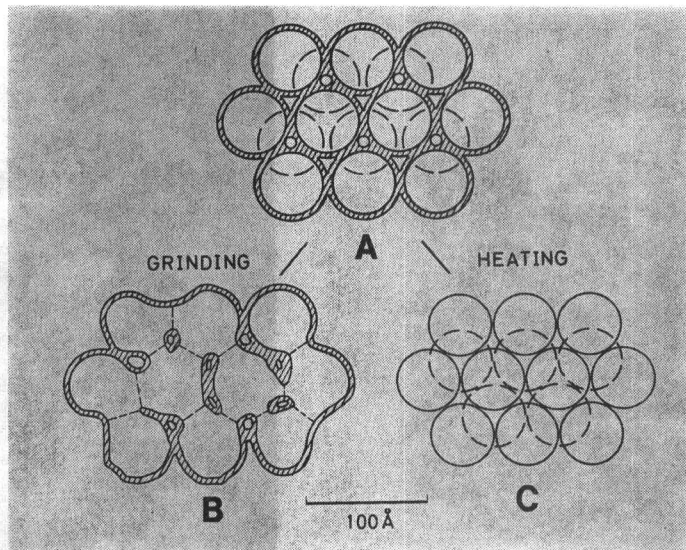


図1 アロフェンの微細形態モデル
A: 未処理風乾物, B: 磨砕処理物, C: 加熱処理物

表1 アロフェンの比表面積, リン酸吸着量, 吸着水含量と磨砕, 加熱処理によるそれらの変化, (5試料の平均値)。

	110°C 乾物重基準		
	未処理	磨砕処理	110°C 加熱処理
比表面積 (m^2/g)	600	440	380
リン酸吸着量 ($\text{P}_2\text{O}_5/\text{mg}/\text{g}$)	85	85	79
吸着水含量 (%)	21.1	15.8	—

(Kitagawa¹⁶⁾)

た。これらの処理によってアロフェンの比表面積が減少することは、アロフェンが微細粒子からなっていることに原因がある。Kinter と Diamond¹⁹⁾ は日本の火山灰土壌から分離したアロフェンの比表面積は $424\text{m}^2/\text{g}$ 、江川ら²⁰⁾ は Dyal らのエチレングリコール吸着法によって味噌土から分離したアロフェンの比表面積を測定して $828\text{m}^2/\text{g}$ であるとそれぞれ報告している。

Birrell ら¹¹⁾ はアロフェンの比重が $1.98\sim 2.37$ であると報告した。Kitagawa はアロフェンの比重値として当初 1.9 の値を提出し¹⁶⁾、この値と前述の比表面積 $600\text{m}^2/\text{g}$ から計算すれば、アロフェンの微細粒子の直径が 53\AA であった。しかしながら、彼は最近アロフェンの比重が 2.7 付近にあると訂正した²¹⁾。したがって、もし比表面積が $600\text{m}^2/\text{g}$ であれば、微細粒子の直径は 37\AA になり、電子顕微鏡写真から求めた値より少々低くなっている。

アロフェンの比重が 2.7 付近であるということは、後述するようにアロフェンはカオリン鉱物と構造上の類似性があるということから考えても妥当である。事実、最近和田¹⁷⁾ は同様に 2.7 前後の値を得た。ここで、アロフェンの比表面積が本当に $600\text{m}^2/\text{g}$ 付近にあるかどうかということ自体、和田²²⁾ が指摘しているように測定法に問題があると考えられる。

磨砕および 110°C 加熱処理にともなって比表面積が減少し、磨砕処理によって吸着水の含量もまた減少するのに対して、リン酸吸着量はそれらの処理後もほとんど変化せず、リン酸との反応性が高いアロフェン中の OH 基の数も変化しないと推定された。このことは、アロフェンの微細粒子が相互に結合する力は、化学的ではなく物理的な力であることを示唆している。なぜなら、リン酸による OH 基の置換は化学反応であり、この反応が磨砕および加熱処理によって変化しないのに対して、水やグリセロールのように粘土鉱物に物理的に吸着される分子は、アロフェンの微細粒子が相互に結合した場合には粒子間に押し入れなくなると推定される。Kitagawa はアロフェンのこの微細粒子を最も基本的な粒子であると考えて、アロフェンの「単位粒子 (unit particle)」と名付けアロフェンの微細形態に関して考察した。

3. アロフェンの微細形態モデル

以上述べて来た結果を踏まえて、Kitagawa はアロフェンおよび火山灰土壌の巨視的な挙動と、構造上の問題の領域を埋めるためにアロフェンの微細形態モデルに関して検討した。

電子顕微鏡写真から見て、アロフェンの単位粒子が中空の球形をなし、それがマイクロアグリゲート中で最密充填していると仮定して組立てたモデルが図1である。この図中Aは通常の風乾状態、Bは磨砕処理物、Cは110℃加熱処理物を示している。AとBで粒子の周囲に斜線で示した部分は吸着水を示し、それは吸着水の含量などから1層の水分子層からなっていると考えられた。磨砕および加熱処理によって単位粒子が相互に結合する様子は図示したとおりである。さて、未処理試料においてマイクロアグリゲート中で直径約55Åの単位粒子が最密充填していると仮定した場合、粒子間には大小2種類の間隙が生じ、それらの大きさはそれぞれ径約23Åと12Åである。

このアロフェンの微細形態モデルは、アロフェンの特異的な分散、脱水吸水間のヒステリシス、表面積が大きいなどの現象を定性的にはあるがよく説明できると考えられる。ところで、飯村²³⁾はアロフェンを125℃で相当長時間連続加熱してもなお徐々に脱水が進行するが、きわめて長時間かければ一定の平衡値に達する可能性があること、さらにカールフィッシャー法によって粘土鉱物の吸着水を測定して105℃乾燥法と比較した結果、結晶性鉱物の場合は両方法の間に差異は認められなかったが、アロフェンでは前者の方が大きな値を示すという結果を得た。この現象も、加熱にともなってアロフェンの単位粒子が相互に結合することによって、マイクロアグリゲート中のできる空間に未脱水の吸着水が封じ込められるために生ずると説明できるだろう。

さて、アロフェンが直径約50Åの単位粒子からなるということは、その粒径から考えて多量の不安定な構造OHの存在が予想される。事実、Wada²⁴⁾やKitagawa²⁵⁾²⁶⁾が指摘しているように、アロフェンの構造OHはすべて表面に露出し、非常に不安定であり、熱分析において比較的低温から離脱し始める。この不安定な構造OHと表面積が大きいということが、アロフェンの腐植との親和性が高いこととか、リン酸との反応性が高いことの原因となっていると考えられる。川口ら²⁷⁾および江川ら²⁸⁾によれば、アロフェンの構造OHは容易にF⁻と置換される。この不安定な構造OHを持つアロフェンの単位粒子の化学構造に関して、現在まで明らかにされている知見に基づいて以下に簡単に述べる。

4. アロフェンの化学構造に関する研究概要

RossとKerr²⁹⁾は「アロフェンは定まった原子配列または化学組成を持たず、ケイ酸、アルミナ、水および少量の塩基からなるMutual Solutionである」と定義したが、近年に至ってアロフェンはある一定の構造を持つと

いう見解が支配的になりつつある。小坂³⁰⁾は内外42点のアロフェンの化学分析値を検討した結果、それらは比較的狭い範囲に入り、特に±H₂O/Al₂O₃は5付近に集中していることを見だし、アロフェンの一般式として(1~2)SiO₂·Al₂O₃·5H₂Oを提案した。Yoshinaga³¹⁾は18点の火山灰土壌または風化浮石から分離したアロフェンの化学組成は非常に狭い範囲におさまることを見出した。このことは、土壌中でアロフェンが比較的均一な条件下で生成されることを示唆している。このことはまたアロフェンの単位粒子がほぼ一定の大きさを示すことも一致している。さらにYoshinagaはアロフェンのSiO₂、Al₂O₃、±H₂Oの3成分間には一定の規則性があることを指摘している。Kitagawa³²⁾はこの結果をさらに検討することによって、アロフェンとハロサイトの間に化学組成上の近縁性があることを報告している。Iimura³³⁾はアロフェンの化学分析値、熱重量分析、イオン交換反応の特性などに基づいて、(OH)_{0.86}O_{1.61}Si_{1.33}O_{1.23}Al_{2.00}(OH)_{4.77}というアロフェンの平均構造式を得た。Kitagawa²⁶⁾は化学分析値を微分熱重量曲線の解析からアロフェンの±H₂O/Al₂O₃は1.8前後であると報告した。Wada³⁴⁾は赤外線吸収スペクトル、化学分析などや、アロフェンの近縁鉱物と考えられるイモゴライトの形態的なデータから推定して、繊維状のアロフェン構造モデルを提案した。しかしながら、彼のモデルは直接にアロフェンの形態観察に基づいた推論ではないため、現実にアロフェンが繊維状構造をとるかどうかという点には疑問が残されている。一方、Udagawaら³⁵⁾はアロフェンの加熱変化について検討し、高温においてムライトへの転移相としてスピネルを形成することから、カオリン鉱物と同様にアロフェンも層状構造をとると推定した。さらに、Okadaら³⁶⁾もアロフェンの層状構造を提案した。Kitagawa³⁷⁾はアロフェンの電子スピン共鳴吸収スペクトルを検討した結果、アロフェンは完全な非晶質ではなくて、非常に低度ではあるが結晶性を持つ可能性を指摘している。

5. あとがき

以上、火山灰土壌の特異的な性質、特に物理性の発現の主要な原因が、アロフェンの特徴的な微細形態にあること、さらに現状ではまだ不明な点の多いアロフェンの構造問題などに関して、現在までの主な研究成果を整理したつもりである。しかしながら、研究が満足すべきレベルまでいま一息の観があることに加えて、著者の筆不足などからあまりまとまりのないものになったかもしれない。最後に、アロフェンの微細形態や化学構造の問題は、今後さらに一層研究を進展させ、火山灰土壌に関す

る認識をより深めるための手助けをする必要があることを述べて、本稿のむすびとしたい。

引 用 文 献

- 1) 川口桂三郎・福谷博：土肥誌，20，51～52 (1950)
- 2) 鴨下寛・湯村義男：土肥誌，22，33～34(1951)
- 3) 菅野一郎：九州農試彙報，2，235～249(1954)
- 4) 木下彰：土肥誌，30，75～78 (1959)
- 5) 弘法健三・大羽裕：土肥誌，36，207～210 (1965)
- 6) 宮沢数雄：農技研報，B17，1～100 (1966)
- 7) 弘法健三・大羽裕：土肥誌，36，203～206 (1966)
- 8) Yasuo, M., Tsukada, T. and Suzaki, T. : Soil Sci. Plant Nutr., 10, 45～58 (1964)
- 9) Kitagawa, Y. : Pedologist, 20 (1976) 印刷中
- 10) 久保田徹：近代農業における土壌肥料の研究，4，37～45 (1973)
- 11) Birrell, K. S. and Fieldes, M. : J. Soil Sci., 3, 156～166 (1952)
- 12) 美園繁・寺沢四郎・木下彰・須藤清次：農技研報，B2，95～124 (1953)
- 13) Egawa, T. and Watanabe, Y. : Buil. Nat. Inst. Agr. Sci., B14, 173～182 (1964)
- 14) Aomine, S. and Otsuka, H. : Trans. Int. Cong. Soil Sci., 1, 731～737 (1968)
- 15) Watanabe, T. and Sudo, T. : Proc. Int. Clay Conf., Tokyo 1969, 1, 173～181 (1969)
- 16) Kitagawa, Y. : Amer. Miner., 56, 465～475 (1971)
- 17) 和田光史：鉱物総合研究，層状ケイ酸塩鉱物の産状と物性，第2回討論会発表論文集，22～25 (1971)
- 18) Kinter, E. B. and Diamond, S. : Clays Clay Miner., 5, 318～333 (1958)
- 19) Kinter, E. B. and Diamond, S. : Clays Clay Miner., 7, 125～134 (196)
- 20) 江川友治・渡辺裕・佐藤昭夫：農技研報，B5，39～107 (1955)
- 21) Kitagawa, Y. : Soil Sci. Plant Nutr., 22, 199～202.
- 22) 和田光史：化学と生物，12，55～63 (1974)
- 23) 飯村康二：近代農業における土壌肥料の研究，2，56～61 (1961)
- 24) Wada, K. : Soil Sci Plant Nutr., 12, 176～182 (1966)
- 25) Kitagawa, Y. : Amer. Miner., 57, 751～764 (1972)
- 26) Kitagawa, Y. : Amer. Miner., 59, 1094～1098 (1974)
- 27) 川口桂三郎・福谷博・村上英行・服部共生：京大食研報，14，82～91 (1954)
- 28) 江川友治・佐藤昭夫・西山利幸：粘土科学の進歩，2，252～262 (1960)
- 29) Ross, C. S. and Kerr, P. F. : U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 185 G, 135～148 (1934)
- 30) 小坂丈予：粘土科学の進歩，2，339～349 (1960)
- 31) Yoshinaga, N. : Soil Sci. Plant Nutr., 12, 47～54 (1966)
- 32) Kitagawa, Y. : Soil Sci Plant Nutr., 19, 321～324 (1973)
- 33) Jimura, K. : Proc. Int. Clay Conf., Tokyo 1969, 1, 161～172 (1969)
- 34) Wada, K. : Amer. Miner., 52, 690～708 (1967)
- 35) Udagawa, S., Nakada, T. and Nakahir, M. : Proc. Int. Clay Conf., Tokyo 1969, 1, 151～160 (1969)
- 36) Okada, K., Mori Kawa, H., Iwai, S., Ohira, Y. and Ossaka, J. : Clay Sci., 4, 291～303 (1975)
- 37) Kitagawa, Y. : Clay Sci., 4, 9～12 (1973)