

資料

アロフェン中空球状粒子の球壁の化学構造

逸見 彰 男*

Chemical Structure of Wall of Allophane
hollow spherical particle

TERUO HENMI

Department of Agricultural Chemistry
Faculty of Agriculture, Ehime University

火山灰や火山砂礫などの降下火山噴出物に由来するアンディゾル（火山灰土壌）は、世界各地に広く分布している¹⁾。とくに、我が国は、環太平洋火山帯上に位置するため活火山が数多く存在し、火山灰土壌が北海道から九州まで全域にわたって広がっている（この土壌の全面積は60,641km²であり、全国総面積の16.4%に相当する²⁾。火山灰などの混入による影響をうけた土壌までも含めると、分布面積はさらに大きくなる。

火山灰土壌は、他の成因の沖積土壌とか非火山灰土壌に比較して、理化学的にも理工学的にも特異な性質を持つことがよく知られている。つまり、化学的には、活性アルミニウムを多量に含む、リン酸固定能が大きい、腐植を多く集積する、K⁺やNH₄⁺イオンなどの陽イオン（植物養分となる）の保持力が小さいなど、また物理的には、仮比重が小さい、土粒子間の結合が弱いため風蝕や水蝕を受けやすい、孔隙に富み自然状態の全水分含量が高いが、非自由水含量も大きい、こね返しによる土木施工の困難性などである。これらの性質は、この土壌を使って生物生産を営む農業においてはもちろんのこと、土木、建築などの土壌となんらかの形で関連のある分野に大きな影響を与えると共に、環境科学においても土壌中での諸物質の挙動を理解あるいは予測するうえで大切である。

性質の発現に係わる重要なコロイド（粘土）は、火山灰土壌では主としてアロフェンから成っていることが多い。このため、前述のような特異な性質はアロフェンの特性や化学構造と密接に結び付いている。アロフェンは、天然に産出する、一連の化学組成を持った非晶質の和水ケイ酸アルミニウム塩類とされている³⁾。X線回析図に鋭い回析ピークを示さないこのアロフェンは、従来の電

子顕微鏡観察で決まった形状を認めることが出来なかったもので、無定形であると言われていた。ところが、最近の高分解能電子顕微鏡を使った詳細な観察によって、直径35-50Å位の均一な微小中空球状の粒子であることがわかった^{4,5,6)}。小さいながらも各粒子がはっきりと定まった形態を有していることは、中空球の範囲内では原子が規則的に配列し一定の構造を作っていることを示す。中空球の集合体を全体的に見れば、形は種々様々で一定していない。このことが無定形とされた原因であろう。また、球の大きさがあまりにも微小であるため、X線回析的に非晶質として振る舞うのである。しかし、全く無秩序な原子配列の状態を指す「非晶質」という言葉を用いるのは適切ではない。むしろ、アロフェンに対しては、原子配列が短距離（中空球の大きさ程度）規則性（short-range order）のみを有している微結晶であり、各々の微結晶片（個々の中空球）どうしの並び方には秩序がほとんど認められないので⁷⁾、「低結晶質」と見なすのが妥当である。

こうして、アロフェンの微細形態が解明されたことにより、火山灰土壌の分散、保水、脱水などに関する物理的性質がうまく説明できるようになった^{8,9)}。例えば、図-1に示したように、自然状態では二つの種類の吸着水が存在し、それぞれ中空球状粒子の間および内部に収容されている。加熱すると、これらの吸着水は二段階にわたって離脱する¹⁰⁾。85℃までの加熱により、粒子間の孔隙を占めていた水分子は除去され、各粒子は再配列を起こして接近する。粒子内部に存在する水は、140℃の加熱によって初めて完全に取り除くことができる（この水は、球壁の狭いホールを経由する以外には外部に行けないので、高温を要するのであろう）。含水比測定

*愛媛大学農学部農芸化学科

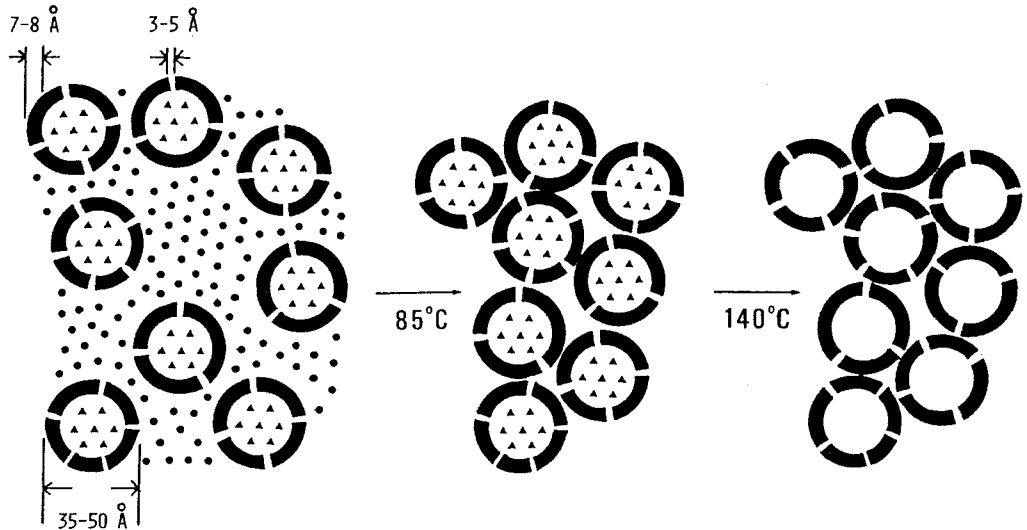


図-1 アロフェンの単位粒子（中空球状）と、その集合体

外径35-55Åの各粒子の球壁（厚さ7-8Å）には、球の内外を連結する、直径3-5Åのホールが10個前後存在する。粒子内および粒子間の孔隙には水分子（▲：粒子内孔隙水、●：粒子間孔隙水）が収容されている。前者の孔隙に存在する水は、後者の孔隙のそれよりも離脱しにくく、105-110°Cの加熱後でも残存する。

粒子間孔隙水は85°Cまでの加熱によって除去できるが、粒子内孔隙水を完全に取り除くには、140°Cの加熱を要する。

に用いる 105-110°Cの加熱では、アロフェンを完全に脱水できず、これを含む粘土や土壌に対する測定値は過小評価されることになる。加熱脱水法によって、アロフェン質の粘土や土壌の含水比を測定する場合には、140°Cの加熱温度を必要とすると考えられる。

さらに、この種の土壌の諸性質をこれまで以上に深く究明して、いろいろな分野で目的に合わせこれを効果的に利用・活用するには、アロフェンの微細形態のみならず化学構造をも知っておくことは不可欠であると考えられる。ここでは、最近ほぼ明らかになったアロフェン中空球壁の構造について、主として著者等の研究内容を取り上げながら、説明する。

化学分析により、中空球壁は、主としてケイ素 (Si)、アルミニウム (Al)、酸素 (O) および水素 (H) から組み立てられているが、Si と Al の含量が一定ではなく、ケイバン比で約1から2とかなり組成に変動のあることが明らかになっている⁵⁻¹¹⁾。形状にはほとんど差は認められないが、ケイバン比にこれほど幅が現れることから、化学組成の異なるアロフェンの間で、物性や属性がかなり相違しているだろうと予想されていた。そこで、筆者等は組成を異にする一連の試料を集めて、鉱物学的

諸性質や表面特性などを調べたところ、これらの性質や特性はケイバン比の変化によってほぼ規則正しく変わっており、概してアロフェンは、ハロイサイトよりもむしろイモゴライトに性格的に近く、とりわけケイバン比の低い (1.0に近い) アロフェンほど、種々の点でイモゴライトに似ている程度が大きいう結果を得た^{11,12,13,14,15,16,17)}。イモゴライトは準結晶質の和水晶ケイ酸アルミニウム (ケイバン比は1.0) であり、その形態が外径ほぼ20Å、内径10Åほどの長く伸びた管状であって、管壁の化学構造はほとんど解明されている¹⁸⁾。これらを参考に、ParfittとHenmiは、アロフェンの構造は本質的にはイモゴライトのそれに類似していると考えて、1980年に、ケイバン比が1.0のものに対する構造モデルを提案した¹⁷⁾。この構造モデルによると、アロフェンを構成するSi、Al、OおよびHは、これらの原子がイモゴライトの管壁中で並んでいるのとはほぼ同じ配列をとって、結合し球壁を形成している。すなわち、図-2に挙げたように、モノマーのケイ酸陰イオンがギブサイトの単位シートに結合したものが、SiOH基を球内部側に位置するようにして、球壁となっている構造である。球壁の欠陥部 (球の内部と外部を連絡する穴) の回りに存在

アロフェン中空球状粒子の球壁の化学構造

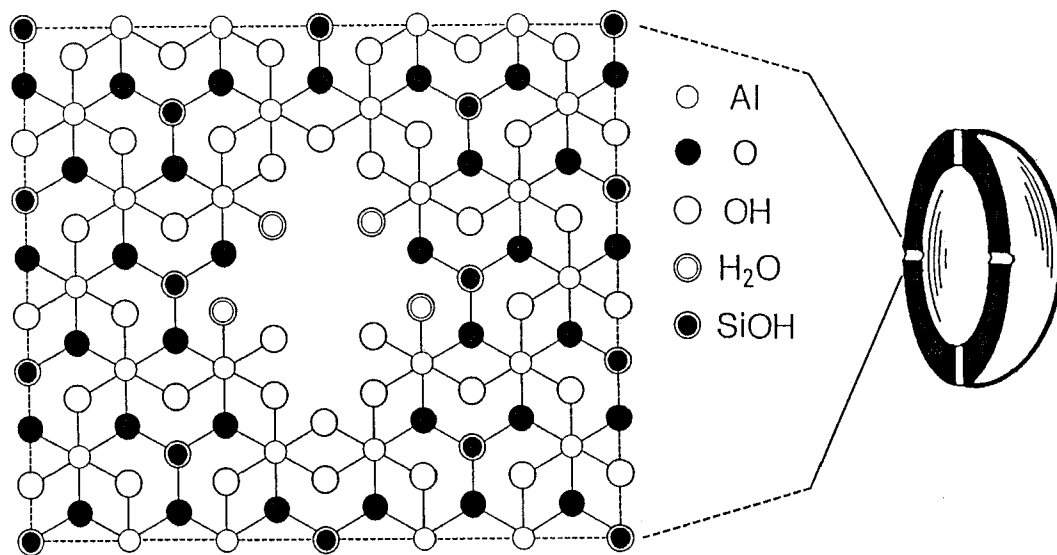


図-2 ケイバン比の低い(1.0に近い)アロフェン中空球状粒子の球壁の化学構造, と半分切断した粒子の模式図

化学構造の中央部の空隙は、球壁を貫通するホールに対応する。ホールの周辺には、活性アルミニウム、つまり、Al(OH)H₂Oグループが存在している。このグループはリン酸や有機酸を強く吸着する部位になる。球の内部側面に存在するシラノール基(Si-OH)のOHは、球中心方向を向いている。外部側面はアルミノール表面(Al-OH-Al)となっている。

する2個のAl(OH)H₂Oグループは活性アルミニウムとして振舞い、リン酸の固定現象、有機物との複合体形成、陰イオン交換、結晶水の保持などに寄与する。現在のところ、原子の結合の様子を知る最も信頼性の高い方法とされる核磁気共鳴法(²⁹Si-および²⁷Al-NMRスペクトル測定)から、アロフェンのこのようなイモゴライト類似構造の正しさが検証されている^{19, 20, 21, 22, 23}。140°Cに加熱し両タイプの吸着水を完全に除去した試料の灼熱損失量分析から得られた構造OH含量測定も、この構造を支持している²⁴。イモゴライトとほとんど同じ構造のものは、“プロトイモゴライトアロフェン”と呼ばれることもあり、この構造がアロフェンの基本的構造である¹²。ケイバン比の高いアロフェンは、基本的構造のシラノール基(Si-OH)や活性アルミニウムとなる。

Al(OH)H₂O基の部位にケイ酸が縮合(脱水的に結合)した構造になっていると考えてよい。この考えの正当性は、火山灰や浮石の風化物から分離したアロフェンを分析すると、ケイバン比の大きいアロフェンほど、1) シロキサン(Si-O-Si)結合が多く存在すること、2) H₂O(+)(構造OH)含量“プロトイモゴライトアロ

フェン”のそれに比べて大きく減少していることから、明らかである^{7, 22}。室内実験によって、“プロトイモゴライトアロフェン”試料とケイ酸を反応させると天然に生じたケイバン比の高いアロフェンに諸性質のほとんど一致するものが生成すること²⁵、天然産の比の高い試料は脱ケイ反応によって“プロトイモゴライトアロフェン”に近いものに変化すること(未発表)からも、上述の考えの正しさが証明できる。アロフェンの理化学的性質がケイバン比の変動に伴ってほぼ規則的に変化するのには、比によって、基本的構造へのSiの結合様式が少しずつ異なっていることが主因だったのである。

低結晶性であるため、X線回析法など従来の常套的な結晶構造解析法を適用できず構造の解明が困難だったが、いろいろな化学的手法を巧みに利用すること、および最新の機器分析的方法を駆使することで、とくにケイバン比の低いアロフェンに対して化学構造をほぼ明らかにすることができた。この結果、アロフェンのイオン交換、イオン吸着や固定、荷電特性、分散凝集、水との相互作用、強固なアグリゲート形成などを司っている官能基(Si-OHおよびAl-OHグループ)が、中空球のどの位置にどんな結合状態で存在するのかがわかってきたので

ある。各粒子において、どこにどんな種類の電荷が発生するかも予測できる。また、シラノール基で覆われた球内部側の表面は、アルミノール表面となっている外部側の表面とは諸特性（例えば、吸着特性など）においてかなり異なるだろうことも予測できる。アロフェン中空球壁についてここで述べたような化学構造を念頭におき微視的な立場にたつて眺めてみると、火山灰土壌の物理性や工学性の特異な性質について、これまで以上にうまく理解できると共に発現の詳細なメカニズムをも知ることができるものと期待できる。

引用文献

- 1) Leamy, M. L., Smith, G. D., Colmet-Daage, F., and Otowa, M. (1980): Soil with variable charge, Lower Hutt NZ, NZ Soc. Soil Sci., 17-34.
- 2) 足立嗣雄 (1973): 農技研報B, 第24号, 127-264
- 3) Wada, K. and Harward, M. E. (1974): Advances in Agronomy, 26, 211-260, Academic Press Inc.
- 4) Kitagawa, Y. (1971): Am. Miner., 56, 467-475.
- 5) Henmi, T. and Wada, K. (1976): Am. Miner., 61, 379-390.
- 6) Wada, S-I. and Wada, K. (1977): Clay Miner., 12, 289-298.
- 7) 逸見彰男 (1987): 粘土科学, 27, 32-44.
- 8) 北川靖夫 (1976): 土壌の物理性, 34, 32-36.
- 9) 前田 隆 (1980): 土壌の物理性, 41, 36-54.
- 10) 逸見彰男 (1983): 日本土壌肥科学会講演要旨集 (第29集), 32.
- 11) Henmi, T. (1985): 5th Meeting of the European Clay Groups, J. Konta, ed., 459-464, Univerzita Karlova Praha.
- 12) 逸見彰男 (1986): ペドロジスト, 30, 163-168
- 13) Henmi, T. (1977): Clay Miner., 12, 356-358
- 14) Henmi, T. (1980): Clays Clay Miner., 28, 92-96.
- 15) Henmi, T., Tange, K., Minagawa, T. and Yoshinaga, N. (1981): Clays Clay Miner., 29, 124-128.
- 16) Henmi, T., Nakai, M., Seki, T. and Yoshinaga, N. (1983): Clay Miner., 18, 101-107.
- 17) Parfitt, R. L. and Henmi, T. (1980): Clays Clay Miner., 28, 288-294.
- 18) Cradwick, P. D. G., Farmer, V. C., Russell, J. D., Masson, C. R., Wada, K. and Yoshinaga, N. (1972): Nature Phys. Sci., 240, 187-189
- 19) 清水 洋, 渡部徳子, 増田彰正, 逸見彰男, 齊藤肇 (1984): 昭和59年三鉱学会講演要旨集, 92.
- 20) 清水 洋, 渡部徳子, 増田彰正, 逸見彰男, 齊藤肇 (1985): 日本地球化学会年会 講演要旨集, 262.
- 21) Goodman, B. A., Russell, J. D., Montez, B., Oldfield, E. and Kirkpatrick, R. J. (1985): Phys. Chem. Miner., 12, 342-346.
- 22) 逸見彰男 (1988): 土肥誌, 59, 237-241.
- 23) Shimizu, H., Watanabe, T., Henmi, T., Masuda, A. and Saito, H. (1988): Geochemical. J. (印刷中)
- 24) 逸見彰男, 吉永長則 (1983): 第27回粘土科学討論会 講演要旨集, 29.
- 25) 逸見彰男, 中田 真 (1986): 第30回粘土科学討論会 講演要旨集, 51.