

土壌粘土の荷電ゼロ点

櫻井 克年*

Point of zero charge of soil clays

Katsutoshi SAKURAI*

* Faculty of Agriculture, Kochi University, B-200, Monobe, Nankoku 783-8502, Japan

はじめに

土壌の養分保持能は、粒子表面の永久・変異両荷電によって支配される。永久荷電は、結晶性アルミのケイ酸塩鉱物中の同型置換によって発現する負荷電であり、変異荷電は有機物、鉄、アルミニウム、シリカなどの(水)酸化物、アロフェン、イモゴライトなどの準晶質・非晶質アルミのケイ酸塩、粘土鉱物の破壊原子価などが発現の母体である。土壌微生物などの生物も有機物質とみなすことができるので、土壌中では変異荷電を帯びることになり、それ自身が土壌に吸着される (Morisaki *et al.*, 1993)。

一般に、変異荷電は熱帯強風化土壌や火山灰土壌の荷電の主要部分を占めるが、その他の鉱質土壌においても永久荷電に対して無視できない割合で存在する。いわゆる温帯地域の土壌においても、PZCを評価することによって、変異荷電粘土そのものの特性を把握することが種々の表面現象を理解する上で重要である (河津・櫻井, 1998)。

変異荷電研究の歴史

土壌粘土の変異荷電に関する研究は、Mattoson (1932) が提唱した等電風化説にその端を発する。土壌が究極の風化を遂げたときに、土壌粒子が外部環境との表面反応性を失い、もっとも不活性な状態である中性 (pH = 7) に近づくというものである。しかし、1950年代に土壌粘土に応用されるようになったX線回折法の発達により、いわゆる結晶質粘土の研究が盛んになった。そのため、X線回折法によって同定できない非晶質粘土の研究が活発化するのには1960年代に入ってからである。日本でもアロ火山灰土壌中のアロフェンやイモゴライトといった準晶質・非晶質粘土に関する優れた研究成果が次々と世に出された (例えば Yoshinaga and Aomine,

1962a, b; Wada and Greenland, 1970)。これらはいずれも、非晶質粘土を主体とする火山灰土壌の研究としての成果であるが、もう一方の変異荷電性粘土を主体とする熱帯強風化土壌に関する研究は、1970年代に入ってから始まった。特に、van Raij and Peech (1972) が熱帯強風化土壌の荷電ゼロ点に関する初めての論文を発表したのを契機に、世界的な展開を見るに至った。1981年に Uehara and Gillman は、変異荷電性粘土を主体とする熱帯土壌に関する初めての成書を発表した。また、日本で初めての熱帯土壌学に関する成書が発表され、その中で熱帯の台地土壌とその生産力評価の観点から変異荷電性粘土についても詳しく述べられている (櫻井, 2001)。

本稿では、荷電ゼロ点について、これまでの筆者の研究の中からいくつかの事例を紹介するとともに、今後の研究の方向性等について述べることにする。

土壌粒子の荷電密度

変異荷電は土壌溶液のpHおよびイオン強度によってその大きさおよび正・負が変化する。一時期、pH依存荷電と呼ばれたこともある。その際に、変異荷電性画分の荷電ゼロ点 (Point of zero charge, 以後PZCと略記) が重要な特性値となる。土壌粒子の表面荷電密度 (σ_0) は、Gouy-Chapman理論に基づいた次の(1)式で表される。

$$\sigma_0 = (2n\epsilon kT/\pi)^{1/2} \times \sinh[1.15 \times z \times (PZC - pH)] \quad \dots\dots(1)式$$

ここで、 n は外液のイオン強度、 ϵ は水の誘電定数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 z は外液のイオンの価数である。ハイパーボリックサイン ($y = \sinh(x)$) は、 x の値が -1 から 1 の間では、ほぼ $y = x$ が成り立つものと考えてよい。つまり、PZCより高いpH側では変異荷電性粘土表面に正味の負荷電、低いpH側では正味の

* 高知大学農学部 〒783-8502 高知県南国市物部乙 200

キーワード: 変異荷電, 荷電ゼロ点, 酸化物, 土壌粘土, 重金属吸着

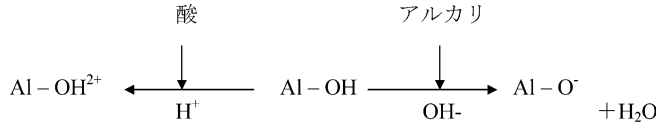
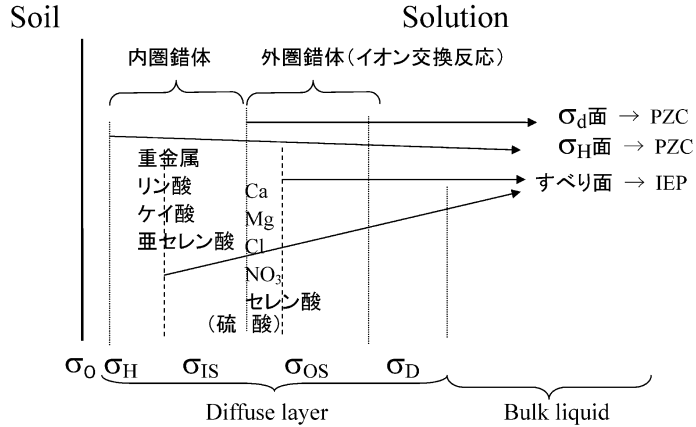


図-1 変異荷電発生メカニズム



$$\begin{array}{l}
 \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} + \sigma_D = 0 \quad (\text{特異吸着あり}) \\
 \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_D = 0 \quad (\text{特異吸着なし})
 \end{array}$$

図-2 界面電気二重層と表面荷電密度

正荷電を発現する(図1)。また、変異荷電性粘土の割合が多いものは、PZC-pHの値が±0.5程度の範囲となる。(1)式から、通常土壌がおかれている状態において、土壌溶液のイオン濃度とpHが土壌粒子の荷電密度の決定因子であることは明らかである。(例えば、Sakurai *et al.*, 1988)。

変異荷電性粘土の荷電ゼロ点

PZCには類似の用語が存在するが、現在は、およそ以下の4通りに集約されている。

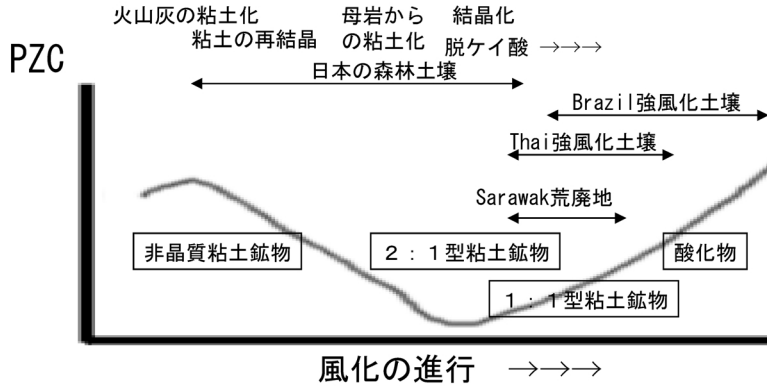
IEP=Isoelectric Point (等電点)：電気泳動法によるゼータポテンシャル測定に基づいて決定した表面荷電がゼロのpH点で、主に純粋な物質を測定対象とする。表面荷電密度は、すべり面である σ_d の面を基準としている。表面に特異吸着のない場合、荷電ゼロ点と一致する。

PZC=土壌、土壌粘土、(水)酸化物等の表面荷電がゼロとなるpH点(電位差滴定法やイオン吸着法で測定したもの)で、荷電ゼロ点と呼ばれるものの総

称。表面荷電密度はすべり面のやや外側の σ_0 面を基準としている。測定法によって、以下の2通りの表記をする場合がある。

PZNC=Point of zero net charge：イオン吸着法(Wada and Okamura, 1983)によって、陰・陽量イオンの保持量が等しい点として測定した荷電ゼロ点である。つまり、永久・変異両荷電の土壌粒子における正・負両荷電の含量がゼロとなるpH点である。また、併せて、3-4水準の電解質濃度で測定し、その交点を濃度に関わらず等しい正味荷電量を示す点として、次のPZSEを求めることもある。ただし、土壌をあらかじめ1M程度の塩溶液で(KCl, NH₄Clなど)で洗浄し、土壌が吸着保持していた交換性イオンを溶出させるため、現場の土壌が発現する特性の評価はできない。

PZSE=Point of zero salt effect：電位差滴定法によって、塩濃度変化によって影響を受けないpH点、つまり、永久荷電が発現した状態で、変異荷電画分の荷電の大きさのみがゼロとなるpH点(van Raij



(櫻井克年1990より一部改変)

図-3 土壤の風化と荷電ゼロ点 (PZC) の変化

and Peech, 1972) を指す。純粋な (水) 酸化物では $PZSE = PZNC = IEP$ となる。

図2は、土壤粒子の表面荷電について整理したものである。土壤固層の外側に拡散層と外液層とからなる拡散二重層が形成される。拡散層内ではイオンの吸着によって内圏錯体および外圏錯体が形成される。 σ は荷電密度 ($esu\ g^{-1}$) を示す。 σ_0 は最表面、 σ_H は電位決定イオン吸着表面、 σ_{IS} は高親和性特異吸着面、 σ_{OS} は低親和性特異吸着面、 σ_D は拡散層の荷電密度を表す (Sposito, 1981)。表面荷電の符号と大きさに応じて、拡散層内には正負のイオン分布に偏りが出るが、層内の総荷電はゼロとなる。PZC はリン酸などの特異吸着 (内圏錯体) がある場合、その表面 (σ_D 面) における荷電ゼロ点、ない場合には σ_H 面における荷電ゼロ点とされる。また IEP は、いずれかの面のやや外側に存在するすべり面における等電点と定義されている。

変異荷電性粘土を主体とする 土壤の荷電ゼロ点の研究

土壤肥沃度の指標値として測定されるカチオン交換容量 (Cation Exchange Capacity, CEC) は、pH 7 の条件で、1 M の濃厚液 (主に酢酸アンモニウム) からの陽イオンの吸着量として測定される。しかし、変異荷電性粘土を主体とする土壤では、荷電の大きさが pH やイオン濃度によって変化すること、現場土壤の pH は通常酸性側にあること、などの理由から、この方法で得られた CEC は、現場での土壤肥沃度を表す適切な指標値とはならない (Sakurai *et al.*, 1988)。そのため、CEC の代わりに実際に土壤が保持している交換性塩基の含量 (sum

of exchangeable bases) や有効 CEC (交換性塩基と交換性 Al の含量, effective CEC, ECEC と略記) が用いられてきた (Soil Survey Staff, 1992)。一方、土壤の酸性矯正の目的で行われる炭酸カルシウムの施用量を決めるために、中和石灰量が測定されてきた (土壤標準分析・測定法委員会編, 1986)。しかし、一般に、有機物含量の低い火山灰土壤では pH が高く、熱帯強風化土壤では pH が低いなど、同じ変異荷電性土壤でも現場で発現している pH の値は非常に広い範囲となる。そのため、ECEC の値を比較しても、養分保持力を適切に比較したことにはならない。そこで、変異荷電性土壤の特性を比較する目的では、現場の土壤に比較的近い条件で、かつ、さまざまな範囲の土壤を客観的に比較することのできる、荷電ゼロ点の測定が行われるようになった。

先にも述べたが、イオン吸着法によって測定した PZNC 値は、土壤試料を予め濃厚溶液で洗浄したのちに測定するため、現場条件では土壤に強く吸着されて溶出しない交換性アルミニウムを溶出させてしまう (Sakurai *et al.*, 1989 c)。それに対して、塩滴定法では前処理を必要としないこと、現場の土壤溶液濃度に近い条件 (0.05 M) で測定できることから、アルミニウムの溶出が起こらない。したがって、現場条件の土壤の指標値として適切であり、かつ、分析が簡便で再現性の良いデータが得られる。また、化学天秤、pH メーター、安価で入手しやすい分析試薬および汎用のガラス器具があれば測定できるので、開発途上国などで実験環境の整っていない場所においても評価可能であるというメリットもある。

熱帯に広く分布するいわゆる強風化土壤では、永久荷電性粘土がほとんど存在しないため、変異荷電性粘土の

イオン吸着保持が重要な肥沃度因子となる。そのため、強風化土壌の代表的な分類名である Oxisols では、低活性粘土 (low activity clay) を持つことが必要条件であり、その定義は、CEC が $16 \text{ cmol (+) g (clay)}^{-1}$ 以下、ECEC が $12 \text{ cmol (+) g (clay)}^{-1}$ 以下とされている (Soil Survey Staff, 1992)。

筆者は、荷電ゼロ点の測定と評価に関して、これまで以下のような研究を行ってきた。

- 1) 電位差滴定法 (塩滴定法) による荷電ゼロ点測定法の研究 (古川ら, 1982 a, b; Sakurai *et al.*, 1988, 1989 a)
- 2) 電位差自動的滴定法の検討 (Sakurai *et al.*, 1989 b)
- 3) Al イオンが土壌の荷電ゼロ点に及ぼす影響 (Sakurai *et al.*, 1989 c)
- 4) 粘土・酸化物複合系の荷電ゼロ点 (Sakurai *et al.*, 1990)
- 5) 土壌材料の風化と荷電ゼロ点の変化 (櫻井, 1990)
- 6) 各種抽出処理と荷電ゼロ点, リン酸吸収係数, 比表面積の変化 (Sakurai *et al.*, 1991)
- 7) Hydroxyaluminosilicate-Mt 複合体の荷電特性 (Sakurai and Huang, 1995, 1996, 1998; Taniguchi *et al.*, 1999, 2000, 2001; Saha *et al.*, 2001, 2002, 2003)
- 8) 理化学性, 鉱物性, 及び荷電特性からみた高知県下の農耕地土壌の特性 (櫻井ら, 1996; 河津・櫻井, 1998; 河津ら, 1998)
- 9) 荷電ゼロ点を用いた熱帯強風化土壌の評価 (Sakurai *et al.*, 1996, 1998; Ishizuka *et al.*, 2000; Kadir *et al.*, 2001)

これらの一連の研究によって、測定方法、土壌の特性としての荷電ゼロ点評価の意義、土壌の風化との関連、変異荷電性土壌および永久・変異両荷電混成土壌などの荷電ゼロ点を用いた評価手法、などの知見が得られた。そのまとめの一部として、次の(2)式を示しておく(櫻井, 1990より一部改変)。

$$\begin{aligned} \text{荷電ゼロ点} = & f(+\text{Fe} \cdot \text{Al (水) 酸化物} + \text{施肥Ca} \\ & - \text{永久荷電} - \text{交換性アルミニウム} \\ & - \text{有機物} - \text{石英態SiO}_2) \quad \dots\dots(2)\text{式} \end{aligned}$$

(2)式では、荷電ゼロ点を高くする因子は+, 低くする因子は-で示してある。土壌の風化が進行するにつれて、Fe・Al (水) 酸化物が相対的に濃縮し永久荷電や交換性アルミニウム含量が減少する。したがって、土壌の荷電ゼロ点は次第に高くなり、pH 7 付近になる (図3)。一方、施肥 Ca や有機物は、比較的短期間における変化であり、いわゆる土壌肥沃度に関係の深い要因である。

つまり、風化の要因と土壌肥沃度の要因のいずれもが、土壌の荷電ゼロ点を決定する重要な因子となる。今後も、熱帯強風化土壌を中心として、荷電ゼロ点を用いた土壌風化度・肥沃度評価に関する検討を加える予定である。

変異荷電性粘土の特徴

変異荷電性交換基は水素イオンおよび重金属陽イオンとの親和性が特に高く、土壌による重金属吸着の本体をなす場合が多い。つまり、土壌中の重金属イオンのほとんどは、有機物結合態 (キレート結合) か、鉄・アルミニウム (水) 酸化物 (例えば, Iwasaki *et al.*, 1997) などへの特異吸着態として存在する。そのため通常のイオン交換反応によって交換できる割合が低い。逆に、永久荷電性の 2:1 型結晶性粘土鉱物であるモンモリロナイトと重金属との親和性は低く、通常のイオン交換反応によって交換可能である (Saha *et al.*, 2003)。

現在の PZC 研究の動向と、今後の研究の方向性 (まとめにかえて)

PZC を指標として今後も研究が継続されると考えられる分野を以下に示しておく。合成酸化物の特性付けとしての基礎研究は 1960 年代から現在まで継続されている。加えて、近年は各種分野での応用研究が展開されており、今後もその方向性で研究が続くものと考えられる。以下に、その概略を述べると同時に、主な引用文献を示す。

- 1) 土壌粒子表面の荷電特性の変化
内圏錯体 (Innersphere complex) の形成によって、PZC を含めた荷電特性が変化する。なかでも、重金属の吸着 (低親和性特異吸着) は PZC を高くする方向に、リン酸やケイ酸など配位し交換をともなう吸着 (高親和性特異吸着) は PZC を低くする方向に作用する (Uehara and Gillman, 1981)。
- 2) 土壌生成 (風化) の特性値としての解析 (ペドロギーとの関連)
土壌の風化生成にともなって比表面積および PZC が変化する (櫻井, 1990)。
- 3) 団粒の安定性と侵食 (土壌物理)
非晶質の鉄酸化物による被覆によって、土壌粒子の物理化学的性質が変化するため、団粒の安定度が増し侵食抵抗性が増加する (Rhoton *et al.*, 2003)。
コロイド状シリカおよび石英粉末への陽イオン性多価電解質 (有機高分子) の添加により、表面荷電が変化し、PZC や凝集率が変化する (Schwarz *et al.*, 2000)

4) 地域環境・地球環境分野

重金属汚染土壌の浄化

植物根圏（根・有機酸・吸着）での相互作用の解析を利用したファイトレメディエーションやバイオレメディエーション技術の開発（現在検討中）

非晶質酸化物を用いた物質の吸着処理

非晶質鉄による重金属やセレンなどのアニオンの吸着処理 (Rashid *et al.*, 2002)

5) 材料工学への応用

触媒としてのアルミナやシリカに陽イオンや陰イオンを反応させることによって表面のPZCを変化させる (Korah *et al.*, 2003)。

紙や塗料の色素として用いられる酸化チタンおよびアルミナで被覆した酸化チタンの表面荷電の変化は、ポリアクリル酸の吸着によってPZCとpHの差に応じて変化する (Boisvert *et al.*, 2000)。

引用文献

- Boisvert, J-P., Persello, J., Foissy, A., Castaing, J-C. and Cabane, B. (2000): Effect of surface charge on the adsorption mode of sodium poly (acrylate) on alumina-coated TiO₂ used as coating pigment. *Colloids Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **168**: 287-296.
- 土壌標準分析・測定法委員会編 (1986): 土壌標準分析・測定法. p. 72, 博友社, 東京.
- 古川秀顕・櫻井克年・久馬一剛 (1982 a): 水田土壌のpH 0. *日本土壌肥科学雑誌*, **53**: 306-312.
- 古川秀顕・櫻井克年・久馬一剛 (1982 b): 水田土壌における永久・変異両荷電の分別評価法. *日本土壌肥科学雑誌*, **53**: 375-379.
- Ishizuka, S., Tanaka, S., Sakurai, K., Hirai, H., Hirotani, H., Ogino, K., Lee, H.S. and Kendawang, J.J. (1998): Characterization and distribution of soils at Lambir Hills National Park in Sarawak, Malaysia, with special reference to soil hardness and soil texture. *Tropics*, **8**: 31-44.
- Ishizuka, S., Sakurai, K., Sabang, J., Kendawang, J.J. and Lee, H.S. (2000): Soil characteristics of an abandoned shifting cultivation land in Sarawak, Malaysia. *Tropics*, **10**: 251-263.
- Iwasaki, K., Tsuji, M. and Sakurai, K. (1997): Fractionation of copper and manganese in agricultural soils near an abandoned copper mine. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **43**, 157-169.
- Kadir, S., Sakurai, K., Ishizuka, S., Tanaka, S., Kubota, S., Hirota, M., Priantna, S.J. and Juairiah (2001): Characteristics of Ultisols under different wild-fire history in South Sumatra, Indonesia: I. Physico-chemical properties. *Tropics*, **10**: 565-580.
- 河津日和佐・櫻井克年 (1998): 理化学性, 鉱物性および荷電ゼロ点からみた高知県下の農耕地土壌の特性. *日本土壌肥科学雑誌*, **69**: 488-497.
- 河津日和佐・太田郁夫・櫻井克年 (1998): 高知県下の農耕地土壌の新しい区分方法. *ペドロジスト*, **42**: 97-106.
- Korah, J., Spieker, W.A. and Regalbuto, J.R. (2003): Why ion-doped, PZC-altered silica and alumina fail to influence platinum adsorption. *Catalysis Letters*, **85**: 123-127.
- 櫻井克年 (2001): I-4 熱帯の台地土壌とその生産力評価. 久馬一剛編, 熱帯土壌学, pp. 111-130, 名古屋大学出版会, 名古屋.
- Mattoson, S. (1932): The laws of soil colloidal behavior, IX. Amphoteric reactions and isoelectric weathering. *Soil Sci.*, **34**: 209-240.
- Morisaki, H., Kasahara, Y. and Hattori, T. (1993): The cell surface charge of fast- and slow-growing bacteria isolated from grassland soil. *J. Gen. Appl. Microbiol.*, **39**: 65-74.
- Rashid, Md. M., Kang, Y. and Sakurai, K. (2002): Selenium chemistry in amorphous iron (hydr) oxide-applied soil as influenced by redox potential (Eh) and pH. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **48**: 261-269.
- Rhoton, F.E., Romkens, M.J.M., Bigham, J.M., Zobeck, T.M. and Upchurch, D.R. (2003): Ferrihydrite influence on infiltration, runoff and soil loss. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **67**: 1220-1226.
- Saha, U.K., Taniguchi, S. and Sakurai, K. (2001): Adsorption behavior of cadmium, zinc and lead on Hydroxyaluminium - and Hydroxyaluminosilicate - Montmorillonite complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**: 694-703.
- Saha, U.K., Taniguchi, S. and Sakurai, K. (2002): Simultaneous adsorption of cadmium, zinc and lead from their mixed solutions on hydroxyaluminum- hydroxyaluminosilicate- montmorillonite complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**: 117-128.
- Saha, U.K., Iwasaki, K. and Sakurai K. (2003): Desorption behavior of cadmium, zinc and lead sorbed

- on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate- montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **51** (5) : 481-492.
- Sakurai, K., Ohdate, Y. and Kyuma, K. (1988) : Comparison of salt titration and potentiometric titration methods for the determination of zero point of charge (ZPC). *Soil Sci. Plant Nutr.*, **34** : 171-182.
- Sakurai, K., Ohdate, Y. and Kyuma, K. (1989 a) : Potentiometric automatic titration (PAT) method to evaluate zero point of charge (ZPC) of variable charge soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **35** : 89-100.
- Sakurai, K., Ohdate, Y. and Kyuma, K. (1989 b) : Factors affecting zero point of charge (ZPC) of variable charge soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **35** : 21-31.
- Sakurai, K., Nakayama, A., Watanabe, T. and K. Kyuma (1989 c) : Influences of aluminum ions on the determination of ZPC (zero point of charge) of variable charge soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **35** : 623-633.
- Sakurai, K., Teshima, A. and Kyuma, K. (1990) : Changes in zero point of charge (ZPC), specific surface area (SSA), and cation exchange capacity (CEC) of kaolinite and montmorillonite and strongly weathered soils caused by Fe and Al coatings. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **36** : 73-82.
- 櫻井克年 (1990) : 土壌材料の風化と ZPC の変化ベドログリスト. **34** : 2-14.
- Sakurai, K., Nakamura, Y. and Kyuma, K. (1991) : Changes in zero point of charge (ZPC), phosphate retention and specific surface area of some variable charge soils after several chemical treatments. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **37** : 435-444.
- Sakurai, K. and Huang, P.M. (1995) : Chapter 4. Cadmium adsorption on the hydroxyaluminum-montmorillonite complexes influenced by oxalate. In : P.M. Huang, J. Berthelin, J.M. Bollag, W. B. McGill and A.L. Page (Eds.), *Environmental impacts of soil component interactions*. Vol. 1" Lewis Publishers, FL, USA, p. 37-44.
- Sakurai, K., Kozasa, S., Puriyakorn, B., Preechapanya, P., Tanpibal, V., Muangnil, K. and Prachaiyo, B. (1996) : Mineralogical and physico-chemical properties of four Thai soils with special reference to specific surface area (SSA) and zero point of charge (ZPC). *Soil Sci. Plant Nutr.*, **42** : 93-103.
- 櫻井克年・若山順一郎・岩崎貢三 (1996) : ZPC を用いたカンキツ栽培圃場の土壌肥沃度解析. *日本土壤肥料学雑誌*, **67** : 32-39.
- Sakurai, K. and Huang, P.M. (1996) : Influence of potassium chloride on desorption of cadmium sorbed on hydroxyaluminosilicate- montmorillonite complex. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **42** : 475-481.
- Sakurai, K. and Huang, P.M. (1998) : Intercalation of hydroxy-aluminosilicate and hydroxy-aluminum in montmorillonite and resultant physicochemical properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **62** : 362-368.
- Sakurai, K., Tanaka, T., Ishizuka, S. and Kanzaki, M. (1998) : Differences in soil properties of dry evergreen and dry deciduous forests in the Sakaerat Environmental Research Station. *Tropics*, **8** : 61-80.
- Schwarz, S., Lunkwitz, K., Kessler, B., Spiegler, U., Killmann, E. and Jaeger, W. (2000) : Adsorption and stability of colloidal silica. *Colloids and Surfaces A*, **163** : 17-27.
- Soil Survey Staff (1992) : *Keys to Soil Taxonomy*, 5th edition. SMSS technical monograph No. 19. Blacksburg, Virginia : Pocahontas Press, Inc. p. 556.
- Sposito, G. (1981) : The operational definition of the zero point of charge in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45** : 292-297.
- Taniguchi, S., Hiradate, S. and Sakurai, K. (1999) : Speciation of aluminum in hydroxyaluminum and hydroxyaluminosilicate ions fixed by Mt, using ²⁷Al-NMR and ICP-AES. *Clay Sci.*, **10** : 443-455.
- Taniguchi, S., Yamagata, N. and Sakurai, K. (2000) : Cadmium Adsorption on Hydroxyaluminosilicate - Montmorillonite Complex as Influenced by Oxalate and Citrate. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **46** : 315-324.
- Taniguchi, S., Hiradate, S. and Sakurai, K. (2001) : Speciation of Hydroxyaluminosilicate and Hydroxyaluminum ions as affected by the presence of Montmorillonite : extraction experiment with potassium chloride and speiation by ²⁷Al-NMR. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **47** : 333-343.

- Uehara, G. and Gillman, G.P. (1981) : The mineralogy, chemistry, and physics of tropical soils with variable charge clays. Westview Tropical Agriculture Series, No. 4. Westview Press, Boulder, Colorado. p. 170.
- van Raij, B. and Peech, M. (1972) : Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. Soil Sci. Soc. Am. Proc., **36** : 587-593.
- Wada, K. and Greenland, D.J. (1970) : Selective dissolution and differential infrared spectroscopy for characterization of "amorphous" constituents in soil clays. Clay Miner., **8** : 241-245.
- Wada, K. and Okamura, Y. (1983) : Net charge characteristics of Dystrandept B and theoretical prediction. Soil Sci. Soc. Am. J., **43** : 902-905.
- Yoshinaga, N. and Aomine, S. (1962 a) : Allophane in some Ando soils. Soil Sci. Plant Nutr., **8** : 6-13.
- Yoshinaga, N. and Aomine, S. (1962 b) : Imogolite in some Ando soils. Soil Sci. Plant Nutr., **8** : 114-121.
- 受稿年月日：2003年12月5日
 受理年月日：2004年1月26日

櫻井氏講演に関する質疑

石黒宗秀 (岡山大学環境理工学部) :

純粹の酸化物の場合、PZC や IEP, PZNC, PZSE が等しいというお話がありました。これは吸着サイトが一種類なので 1 pK モデルで表現出来るからそうなる、という理解で良いでしょうか。

櫻井 :

その通りです。

石黒 :

実際の土においては 1 pK ではなく吸着サイトも多種類あるとしてモデル化することで基本的に整理出来ると考えられますが、このような考え方で良いでしょうか。

櫻井 :

そのような理解で良いです。土で一番ややこしいのは有機物であるというお話が前の講演でもありましたが、有機物が含まれているといろんな官能基が土中に入ります。そうなるモデル化が極めて難しくなります。