

土壌の物理性

第 96 号

2004年3月

巻頭言	長野間 宏	1
第 45 回土壌物理学会シンポジウム「土壌物理における界面科学と計測」		
総説		
Effects of Structural Fe Oxidation State on Physical-chemical Properties of Smectites : Evidence from Infrared Spectroscopy	D. HUO, C. FIALIPS, L. YAN and J.W. STUCKI	3
土壌粘土の荷電ゼロ点	櫻井 克年	11
研究紹介		
海成粘土の沈降様式, 沈降速度, ゼータ電位について	近藤 文義	19
アロフェン・イモゴライトの水分保持・吸着特性と微細構造	軽部重太郎	27
解説		
粘土ペーストの構造と力学特性	藤井 克己・石川 奈緒	35
資料		
第 45 回土壌物理学会シンポジウム総合討論	吉迫 宏・井上 久義	43
ポスターセッション発表 発表要旨		51
論文		
エクセルを使った逆解析法による土壌水理特性の推定	登尾 浩助	57
減圧が基質添加後の団粒の全炭素量に与える影響	武藤 由子・渡辺 晋生・新庄 彬	65
傾斜畑における土壌特性の空間変動の解析	柏木 淳一	71
ガラス粉体中の THF クラスレートハイドレートの凍上現象	渡辺 晋生・横川 公亮・武藤 由子	83
Physical Properties of Soils as Influenced by Incorporation of Wood Bark	B. RASYID, K. FUJII and H. FUJISAKI	89
資料		
泥炭地湿原における地下水面下からのガス採取法	常田 岳志・溝口 勝・宮崎 毅	97
土粒子		
野営ノススメ	上野 薫	101
書評		
「生態学事典」	平沢 正	103
会務報告		105
編集後記		109

土壌物理学学会会則

- 第1条 本学会は土壌物理学会（Japanese Society of Soil Physics）と称する。
- 第2条 本学会は土壌物理に関する研究の進歩と普及を図り、農業技術及び環境科学の発展に貢献することを目的とする。
- 第3条 本学会はその目的を達成するために次の事業を行う。
- (1) 研究発表会、討論会及び見学会などの開催
 - (2) 学会誌「土壌の物理性（Journal of the Japanese Society of Soil Physics）」並びにその他の印刷物の発行
 - (3) 内外の研究、技術の交流及び他の学会、諸団体との協力
 - (4) 優れた論文に対する表彰
 - (5) その他、本学会の目的を達成するために必要な事業
- 第4条 本学会の会員は、正会員、学生会員及び賛助会員、購読会員の4種とする。会員となるには、評議員会の承認を受けなければならない。退会するには、その旨を本学会に書面により届け出なければならない。
- 第5条 会員は次の会費を所定の期日までに納めるものとする。
- | | | |
|-----------|------|---------|
| 正会員 | 年額 | 5,500円 |
| 学生会員 | 年額 | 3,000円 |
| （大学院生を含む） | | |
| 賛助会員 | 一口年額 | 22,500円 |
| 購読会員 | 会誌年額 | 7,500円 |
| 広告料 | 賛助会員 | 15,000円 |
| 賛助会員以外 | | 22,500円 |
- 第6条 本学会に次の役員をおく。任期は2年とする。ただし、3期連続の重任は認めない。選出方法は次による。
- (1) 会長1名、副会長1名、編集委員長1名
正会員の中から評議員会によって選出される。
 - (2) 評議員
イ 15名 正会員の中から選挙によって選出される。
ロ 3名以内を会長が正会員の中から委嘱する。
 - (3) 会計監査2名
正会員の中から評議員会によって選出される。
- (4) 幹事若干名
若干名の庶務、会計、編集の幹事を会長が委嘱する。
- 第7条 会長は毎年1回以上総会並びに評議員会を招集する。
- (1) 総会は本学会の最高議決機関であって、事業計画、予算・決算、会則の変更等を決定する。総会は正会員及び学生会員で構成される。
 - (2) 評議員会は、会員の選挙によらない役員を選出、総会議案、その他の重要事項を検討する。評議員会の議長は会長がこれにあたる。
 - (3) 総会及び評議員会の議決は委任状を含む多数決とする。ただし、会則の変更は、総会出席者の3分の2以上の賛成を要する。
- 第8条 本学会の会務は、評議員会及び総会の議を経て、会長、副会長、編集委員長及び幹事がこれを執行する。会務執行に必要な規程は別に定める。
- 第9条 本学会に次の委員会をおく。
- (1) 選挙管理委員会
正会員の中から評議員会によって選出され、本学会の評議員選挙を管理する。
 - (2) 編集委員会
正会員の中から評議員会によって選出される委員によって構成され、学会誌その他の印刷物の編集に当たる。
 - (3) 学会賞選考委員会
正会員の中から評議員会によって選出される委員によって構成され、学会賞を選考する。
- 第10条 本学会の経費は会費その他の収入を持ってあてる。本学会の会計年度は毎年4月1日に始まり翌年3月31日に終わる。
- 附則
- (1) 本学会の連絡先は、これを当分の間次に置く。
〒700-8530 岡山県岡山市津島中3-1-1
岡山大学環境理工学部
環境管理工学科 生産基盤管理学分野内
 - (2) 本会則は、2003年7月11日より施行する。
(2003.7.10改正)

「土壌の物理性」投稿規定

1. 著者のうち少なくとも1人は本学会会員でなければならない。ただし編集委員会が依頼した場合はこの限りではない。
 2. 原稿の採否は編集委員会が決定する。編集委員会は、「論文」および「研究ノート」については2名、その他は1名の閲読者を選んで閲読を依頼する。
 3. 投稿原稿の区分は下記による。
 - 1) 「論文」(Original papers): 独創性があり、土壌の物理性に関する研究および技術の進歩に寄与すると見なされるもの。一編ごとに論文としての構成を整えていて、他誌に未発表のものに限る。和文原稿には250 words以内の英文 Abstract を、英文原稿には500字以内の和文要旨をつけること。
 - 2) 「研究ノート」(Notes): 土壌の物理性に関する新しい事実や研究方法の改良などの短い報告で、独創性があり他誌に未発表のもの。和文原稿には125 words以内の英文 Abstract を、英文原稿には250字以内の和文要旨をつける。
 - 3) 「総説」(Reviews): 土壌の物理性に関する主題について、それまでの研究を総括し、今後の発展方向を展望するもの。
 - 4) 「解説」(Lectures): 土壌の物理性に関する諸事項の理解を計るための平易な解説、ならびに研究技術の普及交換を進めるための紹介など。
 - 5) 「研究紹介」(My research): 現在行っている研究、他の学会誌等に掲載された論文、研究上の工夫などについての平易な紹介。
 - 6) 「資料」(Miscellaneous): 広く会員の参考となる報告や情報。
 - 7) 「土粒子」(Readers' column): 「土壌の物理性」周辺のことについての随想や意見など。
 - 8) 「書評」(Book reviews)
4. 投稿原稿は刷り上がり6ページ以内とし、それを越える場合には1ページあたり9,000円を著者負担とする。また、カラー印刷の場合は実費を著者負担とする。
5. 依頼原稿として「巻頭言」(Foreword)、「講座」(Lecture series)をおく。「講座」は「解説」と本質

的な違いはないが、特に編集委員会が企画して複数回にわたって行うものを指す。

6. 投稿する場合は、正原稿1部、コピー2部の計3部に原稿送り状(別紙書式)をつけて編集委員会事務局宛に提出する。
7. 投稿原稿を受け付けた場合、編集委員会は速やかに受付番号と受付日付を明示した電子メールまたは書状を投稿者に送る。また、掲載が決定し最終原稿を受け取ったら、受理日付を明示した書状を著者に送付する。
8. 著者に対して修正を求めた原稿が、特別な事情なく6ヶ月以内に再提出されないときは取り下げと見なす。
9. 著者校正は初校のみとする。また、特に申し出がない限り印刷済みの原稿は返さない。
10. 別刷りは30部を著者に贈呈する。それ以上を希望する場合は実費を申し受ける。
11. 本誌に掲載された論文等の著作権は土壤物理学会に帰属する。

(1999.11.20 改正, 2003.5.28 補訂)

「土壌の物理性」原稿執筆要領

1. 日本語の原稿の場合、A4判、25字、23行とし、上下左右に30mm以上の余白をとる。(4枚で1ページになる)。
2. 日本語の原稿は、はじめに表題、著者名を書き、そのあとに英語で、表題、著者名(フルネーム)、所属機関と所在地を書いてから本文を書き始める。また、第1ページの脚注に、日本語の所属機関と所在地、5個以内のキーワードを書く。
3. 論文および研究ノートには、英文 Abstract の下に5個以内の英語の Key words をつける。
4. 英語の原稿は、A4判、ダブルスペースで作成する(約600 words で1ページになる)。
5. 英語の論文および研究ノートは、Manuscript title, Full names of authors, Address of institutions of authors, 250 words 以内の英文 Abstract, および5個以内の Key words を書いてから本文を書き始める。
6. 英語原稿には日本語要旨と5個以内の日本語キーワードをつける。
7. 英語の適正化はすべて著者の責任において行うこと。自然科学論文を書いたり校正したりしたことのある英語のネイティブスピーカーによってチェックされている事が望ましい。
8. 閲読終了後に最終原稿を提出するときには、編集委員会事務局が指示する形式・媒体の文書ファイルを同時に送付する。
9. 本文は、章の見出しを、1., 2., 3., 節の見出しを、1.1, 1.2, 1.3, 項の見出しを1.1.1, 1.1.2, 1.1.3, のようにする。
10. ゴシック、イタリック等の字体や、上付き、下付き文字など、まぎらわしい文字は、誤植防止のため鉛筆で指定する。
11. 略語、略号を使うときには、はじめにそれが出たときに正式名称とともに示す(例:陽イオン交換容量(CEC))。
12. 単位の使い方は国際単位系(SI)による。
13. 図、表、写真の番号は、図1、表2、写真3のよう

に書く。英語を並記する場合は、Fig. 1, Table 2, Photo. 3 とする。英語の原稿では、写真は Fig. とし

- て扱う。
14. 図、表、写真は必要最小限度とし、同一事項を表と図に重複して表示する事は避ける。
15. 図、表、写真は1枚毎にA4判で作成するか、またはA4判の紙に貼り付ける。余白に著者名と図表等の番号を鉛筆で記す。
16. 図と写真はそのまま製版されるので、鮮明なものを提出する。
17. 図は1/2倍などとおよその縮小率を指定し、2倍くらいに大きく書く。図の線の太さや文字の大きさは、刷り上がりの大きさを考慮して決める。
18. 地図や顕微鏡写真には定尺をつけ、縮尺や倍率はずけない。
19. 日本語の論文、研究ノートの場合、図、表、写真の題名には英語を併記する。
20. 図、表、写真の番号と題名は、別紙にまとめて一覧表とする。
21. 本文中で文献を引用する場合は、著者名(西暦)、または(著者名、西暦)とする(例: Tanaka (1994), (Nakamura and Suzuki, 1981)). 著者が3名以上の場合は第1著者名のあとに——ら、または et al. をつける(例: 山田ら (1978), (Tayler et al., 1945)).
22. 引用文献は、本文のあとに著者名の ABC 順に書く。未発表、私信は引用文献として記載しない。
23. 引用文献の書き方は以下のようにする。
Bouma, J. and Dekker, L.W. (1978): A case study on infiltration into dry clay soil, I. Morphological observations. Geoderma, 20: 27-40.
FAO (1988): Revised legend of the FAO-UNESCO Soil Map of the World. p. 119, FAO, Roma.
岩田進午 (1970): 土壌物理とペドロロジー. ペドロジスト, 14: 28-33.
山崎不二夫監修 (1969): 土壌物理. p. 55, 養賢堂, 東京.
(雑誌のページには p. や pp. をつけない。本の単数ページを示す場合には p., 複数ページを示す場合には pp. をつける)

(2000.3.10 改正, 2003.5.28 補訂)

[土壌物理分野の SI 使用例]

国際単位系(SI)については多くの出版物で解説されているので、ここには、土壌物理に特に関連の深い単位の使用例を示す。

	推奨される単位	認められる単位
含水比	kg kg ⁻¹	*
体積含水率	m ³ m ⁻³	
体積	m ³	L, cm ³ , mL
密度	kg m ⁻³ , Mg m ⁻³	
濃度	kg m ⁻³ , Mg m ⁻³	g L ⁻¹ , mg L ⁻¹
モル濃度	mol m ⁻³	mol L ⁻¹
力	N	
水分ポテンシャル	J kg ⁻¹	kPa, m, cm, **
透水係数	m s ⁻¹	cm s ⁻¹
イオン交換容量	mol. kg ⁻¹ , cmol. kg ⁻¹	
回転数	s ⁻¹	min ⁻¹
収量	kg m ⁻²	kg ha ⁻¹ , Mg ha ⁻¹ , t ha ⁻¹

*%表示は、原則として分母と分子の内容が同じものの場合にだけ用いる。

** cm H₂O は使わない。

その他、疑問のあるものについては意見を聞いて編集委員会で検討する。

(2000.3.10 改正)

「土壌の物理性」投稿案内

1. 投稿原稿に対する基本方針

編集委員会は常に会員からの自主投稿を歓迎すると共に、投稿された原稿をなるべく早く、できるだけ掲載する方向で処理したいと考えています。ただし、「土壌の物理性」に掲載する原稿は読者にとって有益かつ完成したものであることが必要です。編集委員会は、投稿原稿が「土壌の物理性」に掲載するのにふさわしい内容を持つ原稿であるかどうかを基準として、掲載の可否を判断します。なお、他誌との二重投稿は認められません。

2. 投稿原稿に求められるもの

投稿に当たっては、「土壌の物理性」の「投稿規定」「原稿執筆要領」をよく読んでそれに従うと共に、読者が多忙な中で時間を割くことをよく理解して最大限に努力して完成した原稿としてから投稿して下さい。投稿原稿に求められるものは下の通りです。

(1) 内容について

- 1) オリジナリティーがあること（論文、研究ノートの場合）。
- 2) 本誌の読者にとって有益であること。
- 3) 導入、研究方法から結論に至る過程に論理性があること。

(2) 表現について

- 1) 原稿全体の構成が整っていること。
- 2) 表題が適切であること。
- 3) 文章表現が適切であること。
- 4) 英文アブストラクトや和文要旨が適切であること。
- 5) SI単位や記号の使い方が適切であること。
- 6) キーワードが適切であること。
- 7) 英語の表現が適切であること。

3. 投稿原稿の受付

編集委員会は投稿原稿が体裁上最小限必要とする条件を満たしていることを確認した後、原稿を受け付けます。条件を満たしていない場合には、著者への問い合わせ、もしくは原稿を受け付けずそのまま返稿する場合があります。

4. 閲読の目的と姿勢

編集委員会は受け付けた原稿が「土壌の物理性」へ掲載するのにふさわしいかどうかを判定する資料を得るために閲読を行います。編集委員会は適任の閲読者を選定し、閲読を依頼します。

編集委員会は閲読者に対して特に次の点について注意をお願いします。

- 1) 原稿の内容に対する責任は著者にあること。また、原稿の価値は読者が判断するものであること。
- 2) 閲読は内容の批判や討議を行うものではないこと。従って、見解の相違は掲載不適の理由にならないこと。
- 3) 閲読者は投稿者に対して研究指導する立場にないこと。従って、新たな実験や計算の追加要求などは極力避けること。
- 4) 閲読依頼期限を厳守すること。

閲読者から出された問題点について、編集委員会は原稿が投稿原稿に求められるものを満たすために必要に応じて著者に修正を求めます。ただし、これは著者に対する指導や助言ではありません。原稿の内容に対する責任はあくまで著者にあります。

5. 閲読の手順と原稿の採否

- (1) 編集委員会は論文、研究ノートについては2人、その他の区分の原稿については1人の適任者へ閲読を依頼します。

- (2) 閲読者は「2」の投稿原稿に求められる各項目について原稿を評価し、閲読結果を全体意見および個

別指摘事項と共に編集委員会へ報告します。

- (3) 編集委員会は閲読結果を審議し、原稿の採否を決定します。この際、論文・研究ノートについては原則として下のように取り扱います。

- 1) 閲読者2名とも総合判定がA（このまま掲載可）の場合には、閲読結果を受け取った日付で原稿を受理（掲載決定）します。

- 2) 1名の総合判定はA、もう1名はB（指摘の点が修正されれば掲載可）の場合、または2名ともBの場合には、指摘事項について著者に比較的小さな修正を求めます。修正原稿が提出され、編集委員会が修正内容を確認した時点で受理します。

- 3) 1名の総合判定はB、もう1名はC（指摘の点が修正された後、再閲読する必要あり）の場合、または2名ともCの場合には、指摘事項について著者にやや大きな修正を求めます。提出された修正原稿は再び閲読を行います。

- 4) 1名の総合判定がD（掲載不適）の場合には、第3の閲読者に判定を依頼することを含め、編集委員会が対応を判断します。

- 5) 2名の総合判定ともDの場合には、その理由を付けて著者へ返稿します。

- 6) 閲読は2回までとし、再閲読においてもCまたはDの判定がある場合には編集委員会が対応を判断します。

- (4) 閲読結果の総合判定をDとする理由は次のようなものです。

- 1) 既発表とみなされるもの。
- 2) 重要な部分に根本的な誤りがあるもの。
- 3) 事実に基づいた内容ではなく、単なる主観が述べられているに過ぎないもの（論文、研究ノートの場合）。

- 4) 通説が述べられているだけで、新しい知見が全くないもの（論文、研究ノートの場合）。

- 5) 修正を要する根本的な指摘事項を多く含んでいるもの。

- 6) 連載形式で構成されており、1編ごとに独立したものと認めがたいもの。

- 7) 全体構成や文章が粗雑で、内容の判定ができないもの。

- 8) 内容が本誌の趣旨に合わないもの。

- 9) その他、本誌に掲載する原稿としてふさわしくないもの。

6. その他

- 1) 共著者は全員が原稿に責任を負って下さい。共著者がいるにもかかわらず、その共著者が原稿を読んでないと判断されるような基本的なミスがある場合には、閲読を中止して返稿することがあります。

- 2) 英文については、投稿前に科学論文を執筆または校正をした経験を持つネイティブスピーカーの校閲を受けて下さい。

- 3) 修正原稿を返送する場合には、修正結果がすぐに分かるような回答書（指摘事項に対応した修正箇所・内容一覧）を作成し、添付して下さい。

- 4) 原稿は一度印刷公表されると未永く評価と批判の対象となります。閲読意見に対しては極力冷静かつ慎重に対処して下さい。誤解があった場合には、その誤解を解くだけでなく、誤解を受けないような書き方に改める努力が求められます。

- 5) 「掲載不適」で返稿された原稿を再投稿する場合は新規投稿扱いとなります。「掲載不適」とした理由を十分に確認・検討の上、再投稿して下さい。

(2003.5.28改訂)

「土壌の物理性」閲読の手引き

1. 閲読依頼期限の厳守をお願い致します。万一、期限内に閲読が困難な場合には、速やかに編集委員会事務局へ連絡して下さい。
2. 「投稿案内」において、下のものを投稿原稿に求めています。閲読においても、これらをその基準とします。
 - (1) 内容について
 - 1) オリジナリティーがあること(論文、研究ノートの場合)。
 - 2) 本誌の読者にとって有益であること。
 - 3) 導入、研究手法から結論に至る過程に論理性があること。
 - (2) 表現について
 - 1) 原稿全体の構成が整っていること。
 - 2) 文章表現が適切であること。
 - 3) 表題が適切であること。
 - 4) 英文アブストラクトや和文要旨が適切であること。
 - 5) SI単位や記号の使い方が適切であること。
 - 6) キーワードが適切であること。
 - 7) 英語の表現が適切であること。
3. 「掲載不適」とする理由としては、下のようなものが挙げられます。
 - 1) 既発表とみなされるもの。
 - 2) 重要な部分に根本的な誤りがあるもの。
 - 3) 事実に基づいた内容ではなく、単なる主観が述べられているに過ぎないもの(論文、研究ノートの場合)。
 - 4) 通説が述べられているだけで、新しい知見が全くないもの(論文、研究ノートの場合)。
 - 5) 修正を要する根本的な指摘事項を多く含んでいるもの。
- 6) 連載形式で構成されており、1編ごとに独立したものと認めがたいもの。
- 7) 全体構成や文章が粗雑で、内容の判定ができないもの。
- 8) 内容が本誌の趣旨に合わないもの。
- 9) その他、本誌に掲載する原稿としてふさわしくないもの。
4. 原稿の内容に対する責任はあくまで著者にあります。また、原稿の価値は読者が判断するものです。
5. 閲読は内容の批判や討議を行うものではありません。従って、見解の相違は掲載不適の理由にはなりません。
6. 閲読者は投稿者に対して研究指導する立場にありません。よって、新たな実験や計算の追加要求などは極力避けて下さい。
7. 閲読者は著者と直接折衝をしないで下さい。著者との交渉はすべて編集委員会の責任で行います。
8. 閲読者として知り得た印刷前の原稿の内容はいかなる形でも利用・引用等出来ません。厳にご注意下さい。
9. 著者に修正を求めた後に再閲読で総合判定をD(掲載不適)とすることは、閲読者にとっても著者にとっても非生産的です。完成度の低い原稿などにおいては、修正を求め再閲読を行うよりも「掲載不適」として練り直してから新たに投稿するよう促した方がよい場合があります。その場合には、「掲載不適」の理由(「3」参照)を明示して下さい。個別指摘事項への意見は不要です。
10. 閲読者から編集委員会へ意見等がある場合は、必ず「編集委員会への意見」として別紙への記入をお願いします。

(2003.5.28改訂)

土壌物理学会学会賞規定

1. 種類 学会賞に論文賞と優秀ポスター賞をおく。
 2. 募集 論文賞の募集は年1回行い、学会誌「土壌の物理性」に公示する。
 3. 推薦
 - (1) 論文賞は正会員1名以上により推薦されたものを候補とする。
 - (2) 推薦は所定の書類を必要部数揃え、学会事務局へ提出する。
 - (3) 優秀ポスター賞については推薦を必要としない。
 4. 選考 学会賞の審査並びに選考は、選考委員会において行う。
 5. 表彰 論文賞は通常総会において表彰を行う。
 6. その他
 - (1) 論文賞の推薦がない場合も、選考委員会が適格論文の中から選考することができる。
 - (2) 論文賞に該当する論文は、「土壌の物理性」に、原則として受賞の前年4月1日から受賞年の3月31日までに掲載された原著「論文」を対象とする。
 - (3) 優秀ポスター賞の対象者は、土壌物理学会シンポジウムのポスター発表者(本人)とする。なお学生に限り会員外であっても対象に含める。
- (2002.11.23制定 2003.11.22改正)

土壌物理学会学会賞選考委員会規定

1. 目的 学会賞選考委員会(以下委員会という)は、論文賞及び優秀ポスター賞の選考を行うことを目的とする。
 2. 業務 委員会はずきの業務を行う。
 - (1) 学会賞規定に基づく論文賞及び優秀ポスター賞の選考。
 - (2) 土壌物理学会学会賞選考に関するその他の事項。
 3. 構成 委員会は委員長1名および委員5名程度を持って構成する。
 - (1) 委員会は正会員より構成される。
 - (2) 委員は評議員会の推薦に基づき総会で決定する。
 - (3) 任期は2年とする。ただし、再任はさまたげない。
 - (4) 委員長は委員の互選により選出する。
 - (5) 若干名の専門委員をおくことを認める。
 4. 開催 委員会は年3回程度開催する。
- (2002.11.23制定 2003.11.22改正)

土壌物理学会会員登録用紙 [入会・退会・登録事項変更]

必要事項をご記入の上、このまま下記宛先に（郵便，FAX，E-mail の添付ファイルなどで）お送り下さい。

届 出 内 容	入会・退会・登録事項変更
申 込 年 月 日	西 暦 年 月 日
会 員 種 別	正・学生・購読・賛助
氏 名	
同上ローマ字読み	
性 別	男・女
生年月（西暦年・月）	西 暦 年 月
勤 務 先	
勤務先所在地	〒
勤務先電話番号/FAX 番号	
勤務先 E-mail	
自 宅 住 所	〒
自宅電話番号/FAX 番号	
自宅 E-mail	
会誌の送付先	勤務先・自宅
本学会以外の主な所属学会	

本会記入

 受付年月日：

 承認年月日：

送付先・問い合わせ先

〒113-8622 東京都文京区本郷 3-22-5 住友不動産本郷ビル 7 階

財団法人 日本学会事務センター 研究者情報管理部

Tel. 03-5814-5810 FAX. 03-5814-5825

E-mail : bcasj-mem2@bcasj.or.jp

土壌物理学会 学会賞

土壌物理学会 学会賞選考委員会

回	種類	受賞者名 (敬称略)	業績名	授賞年月日・選考対象
1	論文賞	上野 薫	酸性硫酸塩土壌の水分状態と微生物活性に関する研究	2003.11.22 「土壌の物理性」 第91号～第93号
1	優秀ポスター賞	徳本家康	黒ボク土の飽和・不飽和溶質分散について Hydrodynamic Dispersion in Saturated and Unsaturated Andisols	2003.11.22 第45回シンポジウム/ ポスターセッション
1	優秀ポスター賞	王 麗萍	TDR で推定した未凍結水分量による凍結融解過程の特徴について A study of the characteristics of freezing-thawing process by unfrozen water content estimated from TDR data	2003.11.22 第45回シンポジウム/ ポスターセッション
1	優秀ポスター賞	石川重徳	土壌の水分状態が溶質移動パラメーターのスケール依存性に与える影響 Effect of soil moisture condition on scale dependency of solute movement	2003.11.22 第45回シンポジウム/ ポスターセッション
1	優秀ポスター賞	渡辺晋生	ガラス粉体中の THF ハイドレートの成長形と塩濃度依存性 Crystal shape of THF hydrate in porous glass powder saturated with NaCl solution	2003.11.22 第45回シンポジウム/ ポスターセッション
1	優秀ポスター賞	佐藤泰一郎	攪乱土壌の圧縮充填特性に関する研究 The compression molded characteristic property of the disturbed soil	2003.11.22 第45回シンポジウム/ ポスターセッション

農業技術開発に求められる土壌物理の視点

長野 間 宏*

土壌物理学会の会則に「土壌物理に関する研究の進歩と普及を図り、農業技術及び環境科学の発展に貢献することを目的とする」とある。そこで、土壌物理の視点が有効となる農業技術開発について考えてみることにした。

最近の農林水産省の政策は、生産者から消費者のニーズにも配慮するように軸足を大きく移している。特に、BSE 感染牛や無登録農薬の問題などがあって以来、食の安全・安心に関する関心の高まりを受けて、自然に働きかけ、その機能を利用する産業である農業が有する循環機能を活用して有機物などの資源循環を効果的に行う生態系の保全にも配慮した環境保全型農業技術が重視されてきた。そして、これからの高齢化社会では、農産物の機能性と食味に加えて、含有成分にも考慮した品質への要望が高まっていくと考えられる。

他方、WTO 貿易交渉の中で農産物自由化の圧力が高まり、これに対応するために経営者感覚に優れた担い手による省力、低コスト生産が求められる。この2つの両立し難い内容を満たす農業生産を支える農業技術開発が求められている。

近畿中国四国農業研究センターのある福山から川沿いに10 km 程度入ると谷底平野がウィナーソーセージ状に連なり、基盤整備が終わった地域では50 a 以上の大区画圃場も多く見られる。このような地域では、60 歳を越えた人々が力を結集して中大型の機械を操作してイネ、ムギ、ダイズを栽培し、水田を守っている。この同じ地域に花きやトマトなどの野菜、畜産を営む壮年の経営者が点在している。壮年層と若手、高齢者、女性を含めて役割分担を行い、複数の集落にまたがる多元で重層的で、相互に助け合う柔軟な組織が、今後の農業生産を持続していく必要がある。

このような農業の展開方向を頭に置いて、農業技術開発に関連する土壌物理の課題をあげることにする。

土地利用型農業では、基本的に省力化、軽労化技術が求められるとともに、環境負荷の少ない技術への一層の発展が求められる。以前から、代かき後に機械移植の精度を上げるために田面水位を下げることにより、泥水が流出する問題があった。少ない担い手で効率よく作業を進めるために、移植に適した状態になるまで自然に水深が下がるのを待つよりは、強制的に落水口から濁った水を排水することになる。泥水の沈降を進めるような資材の散布も考えることもできるが実用的ではないであろう。また、湛水直播の場合も、酸素発生剤で粉衣した種子を播種する場合に、湛水した条件では、田面水が落下する種子の抵抗になり適切な深さに種子が埋没しないので、代かき直後に落水をする。このような代かき後の落水は、湖沼に水田からの排水が流れ込む閉鎖水域では、水質汚濁の大きな原因になる。この対策として幾つかの方法が考えられるが、鳥取県で80 ha 近い大規模経営を行う経営者から、僅かな傾斜を付けて圃場を均一に整地してから代かきを行うと、代かき作業中に土を移動する必要がないので田面水の深さは最小限で良い。このために浅い湛水深で代かきができ、機械移植前に田面水を落とす必要がないという話を聞いた。なるほどと思った。浅い湛水深で代かきを行った場合、土壌の種類や代かき前の土壌の乾燥履歴で、代かき後に残る田面水の量は変わると思われるので興味を覚えた。均平に用いるレーザーレベラーのような機械は、個人にしろ、

* 近畿中国四国農業研究センター地域基盤研究部 〒721-8514 広島県福山市西深津町6-12-1

組織にしろ規模をまとめて利用することができれば導入が可能になる。基盤整備後や田畑輪換を行って田面に凹凸のある圃場を直す場合にも有効な道具である。

代かき後の泥水の排水を避ける他の方法には、代かきをしない無代かき移植や不耕起移植、及び乾田直播がある。これらの技術が普及しにくい大きな要因は、代かきしないことで増加する畦畔漏水である。畦畔漏水は、畦畔の構造や排水路水位の制御で防ぐことが出来るので、畦畔を構成する土壌と資材を用いた物理性の改良が重要である。また、中山間地の水田では畦畔・法面の面積が水田面積の10%以上を占めるが、基盤整備後の水田の大きな法面が崩落し、崩落部分が青いビニールシートで覆われている光景をよく目にする。この点からも畦畔・法面土壌の耐浸食性の強化が重要である。

次に、環境問題に関わる課題について考える。カドミウムで汚染された水田で水稻を栽培するには、吸収を抑制する方法がとられる。湛水期間を長くして、土壌を還元的な状況に維持してカドミウムを溶けにくい状態にして吸収を抑制する。しかし、コンバインで水稻を収穫するには圃場の地耐力を増す必要があるので、落水をした出穂後3週間以降に急いで地耐力を高める必要がある。初秋の降雨の多い年もあるために、排水溝を切るなどの方法で迅速な排水に努めるが、苦勞する水田も多いと考えられる。圃場面の緩やかな傾斜も排水を促進する方法として有効と思われる。

また、吸収抑制とは反対に植物の能力を活かしてカドミウムを吸収させて土壌中の濃度を下げるファイトレメディエーションでは、従来と異なりいかに効率よくカドミウムを溶けやすくし効率よく吸収させるかが問題となる。カドミウムの形態変化と土壌中の移動と吸収の解析、及び作物根域の拡大と吸収量の評価等を行って、できるだけ短期間に環境修復できる技術を確立する必要がある。一定範囲まで修復が終了した後は、根の下層への伸長を制限することも加えて、吸収を抑制する水管理技術を再び適用することになる。カドミウム以外の重金属や有害な有機化合物についても、修復に用いる手法は異なるが、土壌中の拡散や移動による汚染の拡大を防ぐ方法、修復に要する期間を短縮する方法、修復に要する期間を予測する課題などに土壌物理の知見が重要になる。

瀬戸内海沿岸には、養分水分保持力の小さなマサ土からなる傾斜畑や果樹園が多く、硝酸態窒素の溶脱の危険性があるが、実態はよく解明されていない。島嶼部における傾斜地の地下水の流れと海に至る経路の実態や、地下水位が比較的浅い位置にある海際の平坦地帯での脱窒量の評価など解明すべき大きな課題がある。

また、現在の日本では有機物資源が過剰な状態である。有機物資材を用いた土壌の物理性の改良については、新たな資材の利用による土壌構造の改良と灌水を組み合わせることで果菜類等の高品質栽培の可能性があり、品質に定評がある生産者の栽培技術の解析を含めた検討が有効であろう。

生物の生態系、例えば鳥との共生に関心を持って農業を行う地域もある。秋田県では、秋耕をしない水田に初冬と初春に白鳥が降りて落ち穂をついばんでいる光景がよく見られる。これを一歩進めて、宮城県などで冬期間も水田に水を張っておき、渡り鳥の越冬地にする事例があり、NHKのテレビ番組で放映された。冬期も湛水状態を続ける不耕起移植栽培を長期間続けた場合、土壌構造や地耐力がどのように変化するかは未知である。これまでは、機械化推進のために水田の乾田化が進められてきたので、湛水期間を長くすることの影響については不明である。

20年近く前の土壌物理研究会のシンポジウムで土壌微生物と土壌物理性が取り上げられ、土壌微生物及び小動物の住みかとしての土壌孔隙、微生物の移動と土壌孔隙の話が大変新鮮であった記憶がある。異なった研究領域で活動している人の課題の解決に、土壌物理の知見やアプローチが大いに役立つことがあるので、シンポジウム等を利用して交流を深めることが土壌物理学会の活性化に必要であると考えられる。

Effects of Structural Fe Oxidation State on Physical-chemical Properties of Smectites : Evidence from Infrared Spectroscopy

Dongfang HUO*, Claire-Isabelle FIALIPS*, Laibin YAN* and Joseph W. STUCKI*

* University of Illinois, College of Agricultural, Consumer, and Environmental Sciences,
W-321 Turner Hall, 1102 South Goodwin Avenue, Urbana, IL 61801 USA

Abstract

Redox reactions involving structural Fe in smectite clay minerals contribute significantly to the chemistry of soils and sediments. Changes in oxidation state from Fe(III) to Fe(II) alters the clay structure, which in turn modifies the chemical nature of the smectite basal surfaces. These changes in structure are readily observed by infrared spectroscopy. Structural OH groups are progressively lost as the level of Fe(II) increases, and large shifts occur in the Si-O stretching and bending modes of the tetrahedral sheet. The communication between octahedral and tetrahedral sheets alters the configuration of basal oxygens, as well as changing the charge, pH, and reduction potential of the surface. Infrared spectra also provide evidence for the formation of trioctahedral domains as a result of extensive Fe(III) reduction.

Key words : pH, redox, charge, iron, clay.

1. Introduction

The physical-chemical properties of smectites have great importance in agriculture, industry, and the environment because of their high specific surface area and reactivity with plant nutrients, water, pesticides, organic pollutants, and other minerals. The smectite clay minerals are largely responsible for properties governing soil structure, porosity, and permeability. Every smectite contains some iron (Fe) in the octahedral sheet of its crystal structure (usually in the 3+ valence state), and some smectites also contain Fe(III) in the tetrahedral sheet. Octahedral Fe(III) is susceptible to reduction and reoxidation (redox) processes, which are common in nature due to bacterial activity and are often associated with wetting and drying events. The redox state of the clay can also be readily manipulated in the laboratory using chemical reductants such as sodium dithionite.

Redox reactions are significant because changes in the oxidation state of the Fe are

accompanied by changes in the chemical properties and physical behavior of the clay. Affected properties and behaviors include layer charge, cation exchange capacity, cation fixation (Stucki *et al.*, 1984 b ; Stucki and Roth, 1977 ; Lear and Stucki, 1985 ; Gates *et al.*, 1993 ; Kostka *et al.*, 1999), swelling (Kostka *et al.*, 1999 ; Gates *et al.*, 1993 ; Stucki *et al.*, 1984 a), surface area (Lear and Stucki, 1989 ; Kostka *et al.*, 1999), hydraulic conductivity (Shen *et al.*, 1992), magnetization (Lear and Stucki, 1987), surface pH (Cervini-Silva *et al.*, 2000 b), capacity to degrade organic compounds (Tor *et al.*, 2000 ; Xu *et al.*, 2001 ; Cervini-Silva *et al.*, 2000 a ; Yan and Bailey, 2001 ; Hofstetter *et al.*, 2003), and reactivity with redox-sensitive ions in solution (Taylor *et al.*, 2000 ; Gan *et al.*, 1996 ; Ernstsens *et al.*, 1998). The mechanism(s) by which a change in the valence state of Fe controls these properties is not well defined, but certain ancillary changes in structure during redox events and redox cycles reveal certain clues from which hypotheses can be formulated. Structural changes have been characterized by X-ray powder

diffraction (XRD) (Manceau *et al.*, 2000), Mössbauer spectroscopy (Lear and Stucki, 1987), infrared spectroscopy (FTIR) (Stucki and Roth, 1976; Fialips *et al.*, 2002 a, b), uv-visible spectroscopy (UV-VIS) (Anderson and Stucki, 1979; Komadel *et al.*, 1990), high-resolution electron microscopy (HRTEM) (Stucki and Tessier, 1991; Gates *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 2003), polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy (P-EXAFS) (Manceau *et al.*, 2000), and X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES) (Manceau *et al.*, 2000). Presented here is evidence obtained primarily from FTIR spectroscopy regarding changes in clay structure due to redox transformations.

2. Materials and Methods

The smectites studied included Garfield nontronite (sample API 33-a from Wards Natural Science Establishment, Rochester, New York, USA) and ferruginous smectite (sample SWa-1 from the Source Clays Repository of The Clay Minerals Society, USA). Structural Fe was reduced either chemically using the methods described by Stucki *et al.* (1984 c) or bacterially using the method described by Kostka *et al.* (1996). Structural Fe(II) and total Fe were determined quantitatively by the 1,10-phenanthroline method (Komadel and Stucki, 1988) and semi-quantitatively by Mössbauer spectroscopy.

Infrared spectra were obtained from dried films or from powders mixed with KBr using a Midac Model 2000 FTIR spectrometer, and Mössbauer spectra were obtained with a constant acceleration spectrometer operating with a triangle wave form over 512 data channels using a ^{57}Co (10% in Rh matrix) as the (-ray) source. Mössbauer spectra were deconvoluted using a least-squares fitting procedure, usually constraining the component peaks to be of Lorentzian line shape.

All sample preparations, manipulations, and analyses were performed using inert-atmosphere techniques. These included a controlled-atmosphere liquid exchanger for replacing

and/or removing entrained salt solutions in reduced suspensions, septum-sealed screw caps on reaction vessels, and a glove box in which the clay was dried either as a film on a filter membrane or as a freeze-dried powder.

3. Results

The FTIR spectrum of smectite from 400 to $4,000\text{ cm}^{-1}$ encompasses four principal spectral regions in which significant changes occur during redox reactions. These regions are: Region I. $3,400$ to $3,600\text{ cm}^{-1}$, associated with the O-H stretching vibrations of structural hydroxyls and adsorbed water; Region II. $1,000$ to $1,150\text{ cm}^{-1}$, associated with the Si-O vibrations; Region III. 750 to 950 cm^{-1} , associated with the M-O-H bending modes (M=Fe, Al, or Mg); and, Region IV. 400 – 700 cm^{-1} , associated with various other modes involving Fe and Si. Structural changes due to the reduction of octahedral Fe are readily monitored by changes in all four of these regions of the spectrum.

Region I

The O-H stretching band in oxidized Fe(III)-rich, dioctahedral smectite is found at $3,570\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 1), characteristic of an $[\text{Fe(III)}]_2\text{OH}$ environment, and systematically shifts to lower wavelength to about $3,535\text{ cm}^{-1}$ as Fe(III) ions all become completely reduced to Fe(II). The O-H stretching band also diminishes in intensity and two other features increase; one being a very broad band centered at about $3,400\text{ cm}^{-1}$ and the other being a sharp, small band at $3,622\text{ cm}^{-1}$. The latter small band is likely due to a portion of the Fe migrating to adjacent vacant sites within the octahedral sheet to form some trioctahedral $[\text{Fe(II)}]_3\text{OH}$ arrangements (Manceau *et al.*, 2000). The position of this band is similar to the O-H stretching band in biotite, a trioctahedral mica where the Fe(II) is clearly coordinated to OH from all three octahedral sites. The relative intensity of this band is expected to be low because the symmetrical electric field due to uniform distribution of Fe(II) causes the OH dipole moment to be oriented normal to the plane of the clay

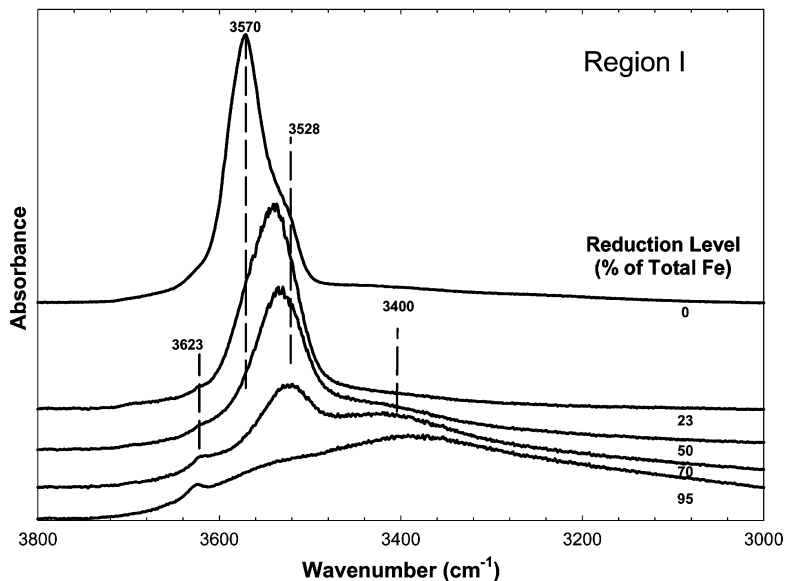


Fig. 1 FTIR spectra of O-H stretching region (Region I, see text) of Garfield nontronite reduced to various levels by citrate-bicarbonate buffered dithionite suspension.

layer. This leads to a small interaction with the electric field vector of the incident infrared radiation impinging on the oriented clay film (Barshad and Kishk, 1968). If the dipole orientation is normal to the clay layer, the band intensity should be pleiochroic, i.e., it should depend on the orientation of the clay film. Confirmation that this is indeed the case is given in Fig. 2.

The broad band centered at about $3,400\text{ cm}^{-1}$ is assigned to H_2O in the smectite structure. At least two scenarios can be considered to explain the formation of this H_2O band, namely, that the hydration energy of reduced smectite is greater than oxidized smectite or that structural OH groups are converted to structural H_2O groups during reduction. Attention is drawn to the fact that all samples were submitted to the same dehydration process involving desiccation in vacuum and over P_2O_5 (Huo, 1997), which was effective in removing all adsorbed H_2O from the oxidized sample, as evidenced by the absence of any significant absorbance in the $3,200\text{--}3,400\text{ cm}^{-1}$ region for that sample, but not from the reduced sample (Fig. 1). The H_2O molecules responsible for the large band at

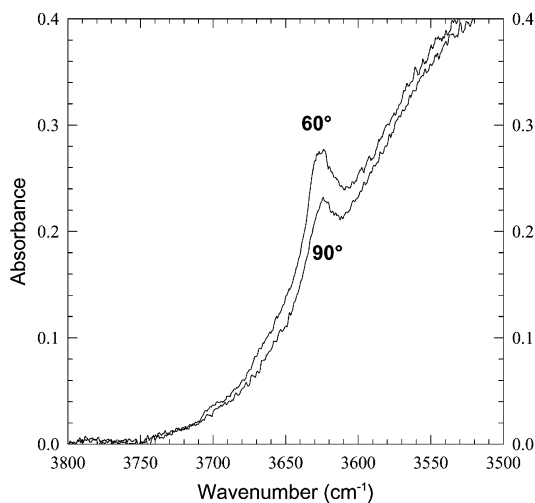


Fig. 2 FTIR spectra of a 95% reduced Garfield nontronite film oriented at 60° and 90° relative to the incident beam, showing pleochroic behavior of this band.

$3,400\text{ cm}^{-1}$ in the reduced samples could, therefore, be adsorbed to the basal surfaces of the smectite, but held to the surface with greater energy than in the oxidized samples. Other evidence for this scenario is found in the studies of Yan and Stucki (1999, 2000), who

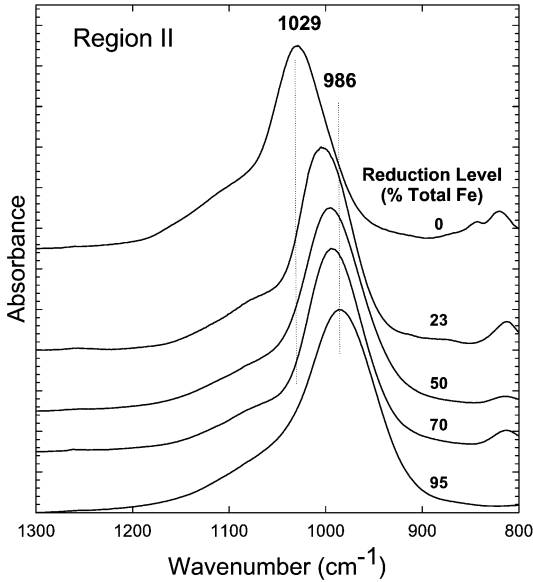


Fig. 3 FTIR spectra of the Si-O vibrations (Region II) of oxidized and reduced Garfield nontronite.

observed an increase in the interaction between basal Si-O groups and adsorbed H₂O as the extent of Fe reduction increased, and of Stucki *et al.* (2000) who concluded that the surface hydration energy of reduced smectite is greater than oxidized smectite.

A second scenario to explain the 3,400 cm⁻¹ band is that the H₂O molecules are actually located inside the clay layer as protonated OH groups. Drits and Manceau (2000) proposed a reduction reaction mechanism by which electron transfer to structural Fe(III) from reducing agents in solution is accompanied by protonation of structural OH groups. While they further suggested that these internal H₂O molecules then diffuse back into solution, perhaps, in reality, at least some of them remain in the octahedral sheet in order to stabilize it with respect to increased charge due to structural Fe(II).

Region II

Changes are also observed in the Si-O stretching region (Fig. 3), including a large (up to 43 cm⁻¹) downward shift of the main Si-O stretching band of the reduced samples (Stucki

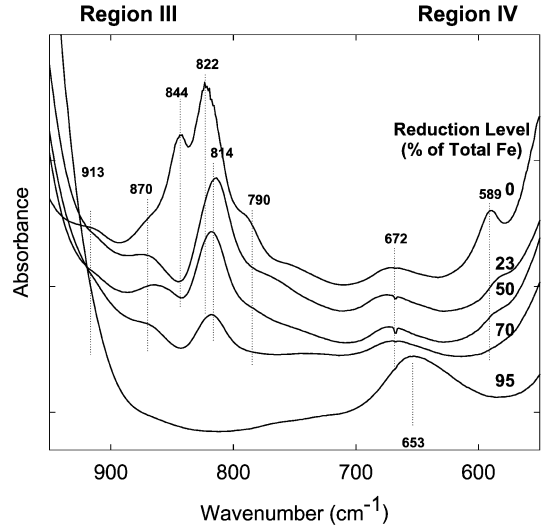


Fig. 4 FTIR spectra of the M-O-H bending modes (Regions III and IV) of oxidized and reduced Garfield nontronite.

and Roth, 1976 ; Fialips *et al.*, 2002 a, b ; Yan and Stucki, 1999, 2000). Such a large shift indicates that the change in Fe oxidation state in the octahedral sheet strongly affects the structural properties of the tetrahedral sheet, which is also reflected in the alternate clock-wise, counter-clock-wise rotations of the Si tetrahedra as measured by an increase in the crystallographic b-dimension 9.13 Å to 9.21 Å (Manceau *et al.*, 2000).

These changes in the tetrahedral sheet affect physical and chemical properties at the mineral surface, such as those that are configurationally dependent. A good example of this is found in the results of Yan and Stucki (1999, 2000) who linked these changes in Si-O vibrations to the coupling of H₂O molecules with the basal oxygen surfaces. Other examples are found in the change in pH (Cervini-Silva *et al.*, 2000 b) and reduction potential (Cervini-Silva *et al.*, 2000 a).

Region III

In the M-O-H deformation region (Fig. 4), the primary band is due to Fe(III)-O-H at 821 cm⁻¹, which shifts downward by about 5 cm⁻¹ with increasing Fe reduction, then disappears alto-

gether, along with all other features in this Region, with complete Fe reduction. A lesser band at 843 cm^{-1} , which appears as a shoulder on the principal peak, is assigned to an Fe-OH bending mode, where the OH is taken as a single unit. This assignment was originally given by Stucki and Roth (1976), but has not been widely accepted. Nevertheless, no better assignment has been found. These major modifications clearly indicate that changes occurred within the clay crystal far beyond merely a change in Fe oxidation state. Partial dehydroxylation and redistribution of Fe, and perhaps Al, cations occurred upon reduction, changing the structural properties of the tetrahedral and octahedral sheets.

The loss of structural O-H stretching and bending vibrations is direct evidence that the OH groups are intimately involved in the reduction mechanism of the smectites. In nontronite, the ratio of Fe to OH in the clay structure is about 1 : 1. If electron transfer is accompanied by protonation of the structural OH (Drits and Manceau, 2000), one would expect complete reduction to eliminate all structural O-H vibrational modes and replace them with either H-O-H modes or nothing, depending on the extent to which the newly formed H-O-H diffuses out of the smectite structure. This appears in fact to be the case (Figs. 1 and 4).

Region IV

The bands in Region IV (Fig. 4) seem to have some correlations with the bands in Region III, but these relationships are only poorly established at this point. The attribution of the 589 cm^{-1} band is uncertain but it may be due to a combined Si-O-Fe(III) bending mode (Stubican and Roy, 1961 a, b). Upon reduction, this band completely disappears and a new band emerges at 653 cm^{-1} . No apparent connection is observed between this new band and any of the disappearing ones in Region III, but a band located in the same region is generally observed for $[\text{Fe(II)}]_3\text{OH}$ deformation modes in talcs (Wilkins and Ito, 1976). The band at 653 cm^{-1} in the fully reduced sample could, there-

fore, be due to $[\text{Fe(II)}]_3\text{OH}$ deformation, which supports the hypothesis of trioctahedral domain formation upon reduction. The high intensity of this band, however, seems to be out of proportion to the possible number of trioctahedral groupings, so an additional contribution to this band may exist. A possible candidate is the band located at 672 cm^{-1} in the unaltered nontronite, which is attributed to Fe-O out-of-plane vibrations (Farmer, 1974). This band is expected to shift to lower wavenumber upon Fe(III) reduction, but no evidence of such a shift was observed (Fialips *et al.*, 2002 b). Perhaps it does not change significantly upon reduction and could still be present in the spectrum of the fully reduced sample, in which case the 653 cm^{-1} band observed for this sample could be generated by the overlap of one band at 672 cm^{-1} and one band due to $[\text{Fe(II)}]_3\text{OH}$ deformation at lower wavenumber.

4. Conclusions

Infrared spectra reveal significant differences in structural vibrational modes in Fe-rich smectites when structural Fe(III) is reduced to Fe(II). These differences clearly indicate that structural OH groups are being eliminated as a part of the reduction process, either directly by dehydroxylation or by protonation. The latter appears to be the better explanation. A portion of the protonated hydroxyl groups evidently remain in the smectite structure after complete reduction. Those sites from which structural OH groups are lost evoke a migration of the structural Fe from the original site to an adjacent vacant site, thereby creating a trioctahedral domain and a defect in the octahedral sheet. The relative number of such domains has yet to be determined.

References

- Anderson, W.L. and Stucki, J.W. (1979) : Effect of structural Fe^{2+} on visible absorption spectra of nontronite suspensions. Proceedings International Clay Conference, M.M. Mortland and V. C. Farmer (eds), 75-83.

- Barshad, I. and Kishk, F.M. (1968) : Oxidation of ferrous iron in biotite and vermiculite alters fixation and replaceability of potassium. *Science*, **162** : 1401-1402.
- Cervini-Silva, J., Wu, J., Larson, R.A. and Stucki, J.W. (2000 a) : Transformation of chloropicrin in the presence of iron-bearing clay minerals. *Environmental Science and Technology*, **34** : 915-917.
- Cervini-Silva, J., Wu, J., Stucki, J.W. and Larson, R.A. (2000 b) : Adsorption kinetics of pentachloroethane in iron-bearing smectites. *Clays and Clay Minerals*, **48** : 132-138.
- Drits, V.A. and Manceau, A. (2000) : A model for the mechanism of Fe^{3+} to Fe^{2+} reduction in dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, **48** : 185-195.
- Ernstsen, V., Gates, W.P. and Stucki, J.W. (1998) : Microbial reduction of structural iron in clays — A renewable source of reduction capacity. *Journal of Environmental Quality*, **27** : 761-766.
- Farmer, V.C. (1974) : *Infrared Spectra of Minerals*. The Mineralogical Society, London, 524 p..
- Fialips, C.-I., Huo, D., Yan, L., Wu, J. and Stucki, J.W. (2002 a) : Infrared study of reduced and reduced-reoxidized ferruginous smectite. *Clays and Clay Minerals*, **50** : 455-469.
- Fialips, C.-I., Huo, D., Yan, L., Wu, J. and Stucki, J.W. (2002 b) : Effect of iron oxidation state on the IR spectra of Garfield nontronite. *American Mineralogist*, **87** : 630-641.
- Gan, H., Bailey, G.W. and Yu, Y.S. (1996) : Morphology of Lead(II) and Chromium(III) reaction products on phyllosilicate surfaces as determined by atomic force microscopy. *Clays and Clay Minerals*, **44** : 734-743.
- Gates, W.P., Jaunet, A.-M., Tessier, D., Cole, M.A., Wilkinson, H.T. and Stucki, J.W. (1998) : Swelling and texture of iron-bearing smectites reduced by bacteria. *Clays and Clay Minerals*, **46** : 487-497.
- Gates, W.P., Wilkinson, H.T. and Stucki, J.W. (1993) : Swelling properties of microbially reduced ferruginous smectite. *Clays and Clay Minerals*, **41** : 360-364.
- Hofstetter, T.B., Schwarzenbach, R.P. and Haderlein, S.B. (2003) : Reactivity of Fe(II) species associated with clay minerals. *Environmental Science and Technology*, **37** : 519-528.
- Huo, D. (1997) : Infrared Study of Oxidized and Reduced Nontronite and Ca-K Competition in the Interlayer.
- Kim, J., Furukawa, Y., Daulton, T.E., Lavoie, D. and Newell, S.W. (2003) : Characterization of microbially Fe(III) reduced nontronite : environmental cell-transmission electron microscopy study. *Clays and Clay Minerals*, **51** : 382-389.
- Komadel, P., Lear, P.R. and Stucki, J.W. (1990) : Reduction and reoxidation of nontronite : Extent of reduction and reaction rates. *Clays and Clay Minerals*, **38** : 203-208.
- Komadel, P. and Stucki, J.W. (1988) : Quantitative assay of minerals for Fe^{2+} and Fe^{3+} using 1, 10-phenanthroline : III. A rapid photochemical method. *Clays and Clay Minerals*, **36** : 379-381.
- Kostka, J.E., Stucki, J.W., Nealson, K.H. and Wu, J. (1996) : Reduction of structural Fe(III) in smectite by a pure culture of the Fe-reducing bacterium *Shewanella putrefaciens* strain MR-1. *Clays and Clay Minerals*, **44** : 522-529.
- Kostka, J.E., Wu, J., Nealson, K.H. and Stucki, J.W. (1999) : Effects of microbial reduction on physical and chemical properties of clay minerals. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **63** : 3705-3713.
- Lear, P.R. and Stucki, J.W. (1985) : The role of structural hydrogen in the reduction and reoxidation of iron in nontronite. *Clays and Clay Minerals*, **33** : 539-545.
- Lear, P.R. and Stucki, J.W. (1987) : Intervalence electron transfer and magnetic exchange in reduced nontronite. *Clays and Clay Minerals*, **35** : 373-378.
- Lear, P.R. and Stucki, J.W. (1989) : Effects of iron oxidation state on the specific surface area of nontronite. *Clays and Clay Minerals*, **37** : 547-552.
- Manceau A, Lanson, B., Drits, V.A., Chateigner, D., Wu, J., Huo, D., Gates, W.P. and Stucki, J.W. (2000) : Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites. 2. Structural chemistry of reduced Garfield nontronite. *American Mineralogist*, **85** : 153-172.
- Shen, S., Stucki, J.W. and Boast, C.W. (1992) : Effects of structural iron reduction on the hydraulic conductivity of Na-smectite. *Clays and Clay Minerals*, **40** : 381-386.
- Stubican, V. and Roy, R. (1961 a) : Infrared spectra of layer-structure silicates. *Journal of the American Ceramic Society*, **44** : 625-627.
- Stubican, V. and Roy, R. (1961 b) : Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer silicates. *American Mineralogist*, **46** : 32-51.
- Stucki, J.W. and Roth, C.B. (1976) : Interpretation of infrared spectra of oxidized and reduced nontronite. *Clays and Clay Minerals*, **24** : 293-296.
- Stucki, J.W. and Roth, C.B. (1977) : Oxidation-

- reduction mechanism for structural iron in nontronite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41** : 808-814.
- Stucki, J.W. and Tessier, D. (1991) : Effects of iron oxidation state on the texture and structural order of Na-nontronite gels. *Clays and Clay Minerals*, **39** : 137-143.
- Stucki, J.W., Low, P.F., Roth, C.B. and Golden, D.C. (1984 a) : Effects of oxidation state of octahedral iron on clay swelling. *Clays and Clay Minerals*, **32** : 357-362.
- Stucki, J.W., Golden, D.C. and Roth, C.B. (1984 b) : Effects of reduction and reoxidation of structural Fe on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, **32** : 350-356.
- Stucki, J.W., Golden, D.C. and Roth, C.B. (1984 c) : Preparation and handling of dithionite-reduced smectite suspensions. *Clays and Clay Minerals*, **32** : 191-197.
- Stucki, J.W., Wu, J., Gan, H., Komadel, P. and Banin, A. (2000) : Effects of Fe oxidation state and organic cations on smectite hydration. *Clays and Clay Minerals*, **48** : 290-298.
- Taylor, R.W., Shen, S., Bleam, W.F. and Tu, S.-I. (2000) : Chromate removal by dithionite-reduced clays : evidence from direct x-ray adsorption near edge spectroscopy (XANES) of chromate reduction at clay surfaces. *Clays and Clay Minerals*, **48** : 648-654.
- Tor, J.M., Xu, C., Stucki, J.W., Wander, M.M. and Sims, G.K. (2000) : Trifluralin degradation under microbiologically induced nitrate and Fe(III) reduced conditions. *Environmental Science and Technology*, **34** : 3148-3152.
- Wilkins, R.W.T. and Ito, J. (1976) : Infrared spectra of some synthetic talcs. *American Mineralogist*, **52** : 1649-1661.
- Xu, J.C., Sims, G.K., Kostka, J.E., Wu, J. and Stucki, J.W. (2001) : Fate of atrazine and alachlor in redox treated ferruginous smectite. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20** : 2717-2724.
- Yan, L. and Bailey, G.W. (2001) : Sorption and abiotic redox transformation of nitrobenzene at the smectite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **241** : 142-153.
- Yan, L. and Stucki, J.W. (1999) : Effects of structural Fe oxidation state and hydration on layer Si-O stretching vibrations of montmorillonite. *Langmuir*, **15** : 4648-4657.
- Yan, L. and Stucki, J.W. (2000) : Structural perturbations in the solid-water interface of redox transformed nontronite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **225** : 429-439.

構造 Fe の酸化状態がスメクタイトの物理的および化学的特性に及ぼす影響 : 赤外分光分析による立証

ドンファン フォ*・クライル-イザベラ フィアリップス*・
ライビン ヤン*・ジョセフ W スターキー*
*イリノイ大学農業・消費者・環境科学部

要 旨

スメクタイト鉱物の構造 Fe に関わる還元反応は土壌および堆積物の化学性に大きく寄与する。Fe (III) から Fe (II) への酸化状態の変化は粘土の構造を変え、ひいてはスメクタイトの底面構造の化学的性質を改質する。構造におけるこれらの変化は、赤外分光学によって容易に観察することができる。構造 OH 群は Fe (II) レベルの増大とともにだんだんと失われ、4 面体シートの Si-O 伸張と屈曲様式に大きなシフトを生じる。8 面体シートと 4 面体シートの連携は底面酸素の配列ばかりでなく、表面の荷電、pH および酸化還元ポテンシャルを変化させる。赤外分光スペクトルから、Fe (III) 還元の結果、3-八面体ドメイン形成されることが立証される。

キーワード : pH, 酸化還元, 荷電, 鉄, 粘土

受稿年月日 : 2004 年 1 月 5 日

受理年月日 : 2004 年 1 月 16 日

STUCKI 氏講演に関する質疑応答

赤江剛夫 (岡山大学環境理工学部) :

バクテリアの活動で結晶構造内 Fe 全体の 65% が Fe (II) に還元されるとのお話でしたが、自然環境のバクテリア活動では何%まで Fe (II) が生じ得るのでしょうか。

Stucki :

このことは最近になって Favri (2002 a, b) らが研究しています。彼らは、湛水した水田土壌サンプルにおいて重量比で 15% の Fe (II) 含量を報告しています。こうした土壌での Fe の還元は、湛水における青みがかった灰色への度食の変化として明瞭に現れます。このレベルの還元はバクテリア活動によるものと考えられます。私たちはこうした土壌からバクテリアを隔離し、バクテリアが粘土鉱物中の鉄の効果的な還元者であることを見だしています (Xu *et al.* 2001 ; Kostka *et al.* 2002 ; Cervini-Silva *et al.*, 2003)。

赤江 :

Fe 還元率は、FTIR (フーリエ変換赤外吸収スペクト

ル) やメスバウアー (Mössbauer) 法でうまく測定できるとのことでした。しかしながら、我々は、還元状態の尺度として、酸化還元ポテンシャル (ORP) の測定を行うのが通常です。ORP と還元 Fe 率とは、どのような関係がありますか。

Stucki :

疑いもなくそのような関係が存在します。しかし、その関係はまだ定量化されていません。我々は、野外条件での ORP と、化学的分析 (Komadel and Stucki, 1988)、およびあるいはメスバウアー分光法により明らかにした Fe (II) 含量との経験的な相関関係を作成する研究の途上にいます。また、いろいろな還元段階にある標準粘土の標準的な還元電位を確立しようとする試みも行っています。試料をフィールドから実験室へ輸送する間、還元状態を保つことについていくつかの問題に遭遇します。こうした場合には、Fe (II) の現地測定法があれば、現地 ORP 測定との相関において特に有用であると思います。

References Cited

- Cervini-Silva, J., J.E. Kostka, R.A. Larson, J.W. Stucki and J. Wu. (2003) : Dehydrochlorination of 1,1,1 trichloroethane and pentachloroethane by microbially reduced ferruginous smectite. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **22** : 1046-1050.
- Favre, F., V. Ernstsens, D. Tessier and P. Boivin. (2002 a) : Short scale changes in soil properties due to structural iron reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta- Goldschmidt Conference Abstracts*. A226.
- Favre, F., D. Tessier, M. Abdelmoula, J.M. Genin, W. P. Gates and P. Boivin. (2002 b) : Iron reduction and changes in cation exchange capacity in intermittently waterlogged soil. *European Journal of Soil Science*. **53** : 175-183.
- Komadel, P. and J.W. Stucki. (1988) : Quantitative assay of minerals for Fe²⁺ and Fe³⁺ using 1,10 -phenanthroline : III. A rapid photochemical method. *Clays and Clay Minerals*. **36** : 379-381.
- Kostka, J.E., D.D. Dalton, H. Skelton, S. Dollhopf and J.W. Stucki. (2002) : Growth of iron (III)-reducing bacteria on clay minerals as the sole electron acceptor and comparison of growth yields on a variety of oxidized iron forms. *Applied and Environmental Microbiology*. **68** : 6256-6262.
- Xu, J.C., G.K. Sims, J.E. Kostka, J. Wu and J.W. Stucki. (2001) : Fate of atrazine and alachlor in redox treated ferruginous smectite. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **20** : 2717-2724.

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

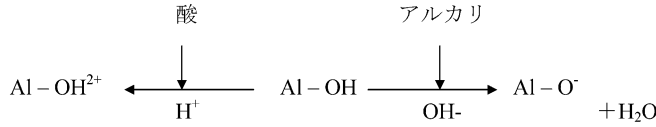


図-1 変異荷電発生メカニズム

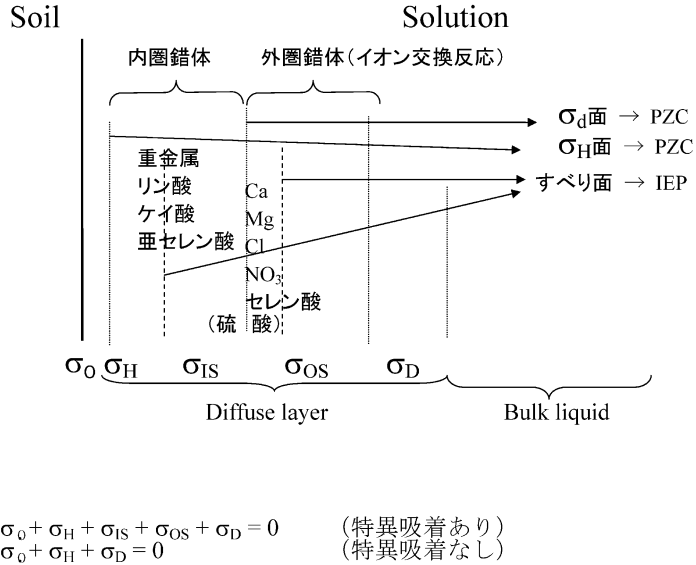


図-2 界面電気二重層と表面荷電密度

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。

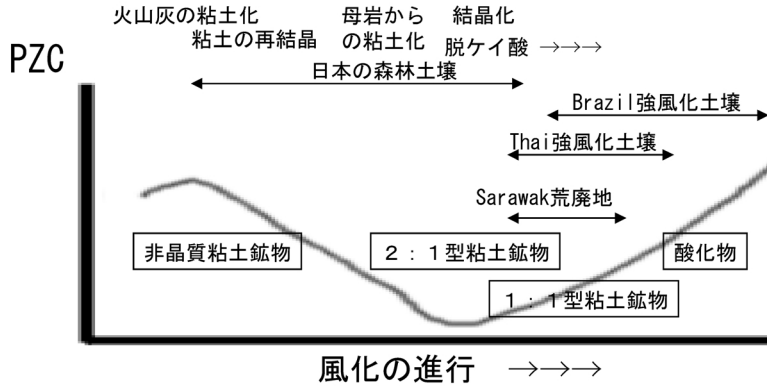
IEP=Isoelectric Point (等電点)：電気泳動法によるゼータポテンシャル測定に基づいて決定した表面荷電がゼロのpH点で、主に純粋な物質を測定対象とする。表面荷電密度は、すべり面である σ_d の面を基準としている。表面に特異吸着のない場合、荷電ゼロ点と一致する。

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にく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) 土壤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) Hydroxylaluminosilicate-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まなう吸着 (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ま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 Dystrandep 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。

海成粘土の沈降様式, 沈降速度, ゼータ電位について

近藤 文義*

Settling Pattern, Settling Rate and Zeta Potential of Marine Clay

Fumiyoshi KONDO*

* Faculty of Agriculture, University of Miyazaki, 1-1 Gakuen Kibanadai-nishi, Miyazaki 889-2192, Japan

1. はじめに

粘土泥水の沈降様式と沈降速度は、汚濁水の凝集沈殿処理や土木現場での浚渫作業、さらに沿岸低平地における干潟の発達過程に関わる重要な因子であり、それぞれ分野で研究が盛んに行われている。また、ゼータ電位は、微粒子系の分散凝集状態を評価するための指標として有用であり、その実測も比較的容易なものである(北原ら, 1995)。

矢野ら(1978)は、2種類の海成粘土とカオリナイト及びベントナイトを使用し、泥水の初期含水比と塩濃度の違いに基づき、各種粘土の沈降様式を単粒子自由沈降、凝集性自由沈降、界面沈降、圧密沈降の4タイプに分類した。このような4タイプの沈降様式は、粘土泥水についてだけでなく、化学工学における水処理過程においても認められるものである(Fitch, 1979)。Imai(1980)は、粘土泥水の沈降速度について比較検討し、粘土粒子が凝集の際に形成したフロックの大きさや密度の違いが沈降速度に関与しているであろうと推測した。大坪(1983)は、蒸留水を使用して初期含水比を調整した場合、吸着陽イオンの違いがカオリナイト、モンモリロナイト及びベントナイトの沈降形態に大きく影響することを明らかにした。朴ら(1994)は、比較的高い塩濃度の条件下において、有明海底泥の沈降曲線が、その粒度組成と初期懸濁濃度の影響を大きく受けることを明らかにした。これらの研究は、粘土泥水の沈降特性について、粒子の物理・化学的性質との関連から定性的に考察したものであり、鉱物学的な要因を含めた各種要因の影響に関する定量的な検討は行われていない。

著者らは、主に、2種類の有明粘土である諫早湾粘土と有明干拓粘土の沈降様式と海水中における沈降速度に影響する要因、4種類の粘土鉱物試料であるカオリナイト、モンモリロナイト、イライト、クロライトの沈降様

式と沈降速度、カナダ東部の海成クイッククレイであるレダクレイの沈降様式に影響する要因を実験的に明らかにしてきた。本報は、著者らのこれまでの研究成果(近藤ら, 1996 a; 1996 b; 1999; 2003 a; 2003 b)を総括し、海成粘土の沈降様式、沈降速度、ゼータ電位について紹介したものである。

2. 有明粘土と4種類の粘土鉱物試料の沈降様式

2.1 沈降様式の分類

粘土泥水の沈降様式は、粘土の種類と状態、および堆積環境によって決まる。粘土泥水においては状態量を表す密度と含水比は相伴って変化するので、粘土の状態量として初期含水比を、堆積環境条件として塩濃度を選ぶと、泥水の沈降様式は一般に単粒子自由沈降、凝集性自由沈降、界面沈降、圧密沈降の4タイプに分類される(図1)。それぞれの沈降様式の特徴は次の通りである(矢野ら, 1978; 高田ら, 1979)。

単粒子自由沈降は、塩濃度が低く初期含水比が高い場合に主に観察されるタイプであり、土粒子が分散状態のまま自由沈降し、粒径数 μm 未満の粘土またはコロイド粒子が長時間懸濁する。凝集性自由沈降は、塩濃度が臨界凝集値より高く初期含水比が高い場合に観察されるタイプであり、土粒子が大小様々なフロックを形成し、大きいフロックから小さいフロックの順に自由沈降していくために明瞭な界面は形成されないが上澄み液は短時間の内に清澄になる。界面沈降は、凝集性自由沈降の場合よりも初期含水比が低い場合に観察されるタイプであり、フロックが一樣な速度で沈降するため上澄み液と沈降土粒子群との間には明瞭な界面が形成される。圧密沈降は、界面沈降の場合よりも更に初期含水比が低い場合に観察されるタイプであり、土粒子濃度が高く粒子間には有効応力が作用するためフロックを見掛け上形成せず、個々の土粒子が相互に接触し合い自重圧密するため

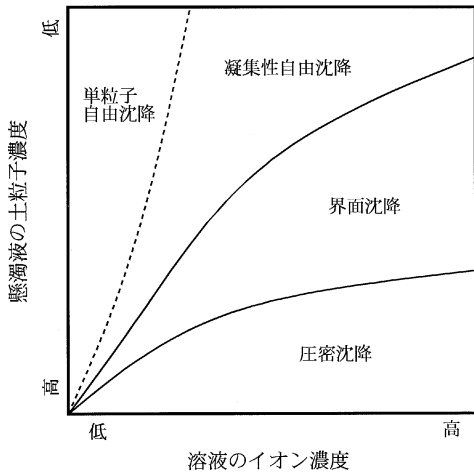


図-1 沈降様式の概念図

Fig. 1 Schematic diagram of settling pattern.

沈降速度が極めて緩慢である。なお、これらの沈降様式の特徴について、Imai (1980) は写真撮影によりフロックや界面の形成状況を詳細に観察し、また、渡辺ら(1979)は4つの沈降タイプの特徴を模式図として解説している。さらに、一般的な微粒子群の沈降様式の特徴については最新の土木学会水理公式集(1999)にも紹介されているので参考にして頂きたい。

以上の特徴をもとにして、諫早湾粘土と有明干拓粘土、4種類の粘土鉱物試料、およびレダクレイ(カナダ東部のクイックレイ)の沈降様式を分類した。本研究では、沈降様式の分類は肉眼観察による。判断の規準は、単粒子自由沈降と凝集性自由沈降の区別に対しては微細粒子の懸濁状態の有無により、凝集性自由沈降と界面沈降の区別に対しては明瞭な界面形成の有無により、界面沈降と圧密沈降の区別に対しては見掛け上のフロック形成の有無である。なお、界面沈降と圧密沈降の違いは、後の図4と図5に示す時間-沈降曲線の形状の違いとして反映されるものである。

2.2 諫早湾粘土と有明干拓粘土の沈降様式

沈降様式の一例として、有明干拓粘土の場合について示したのが図2である(近藤ら, 1996a)。図中の実線は、上記4種類の沈降様式の出現領域を境界線で区分したものである。なお、本文中において特に断りが無い場合は、塩濃度として天然海水およびその希釈溶液についての電気伝導度の測定値から換算して求めたものを使用している。

有明干拓粘土の泥水は、塩濃度が0.5 g/L以下では初期含水比に拘わらず単粒子自由沈降となり、塩濃度が1 g/L以上においては初期含水比が5,000%以上であれば凝集性自由沈降、初期含水比が5,000~1,000%の場合に

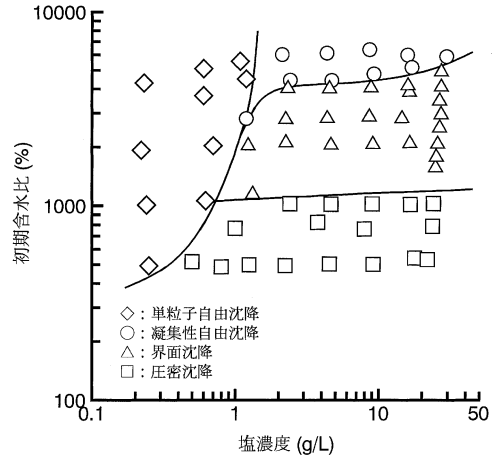


図-2 有明干拓粘土の沈降様式

Fig. 2 Settling pattern of Ariake-kantaku clay.

は界面沈降、初期含水比が1,000%以下では圧密沈降になる。この傾向は、諫早湾粘土についてもほぼ同様であり、両有明粘土の沈降様式について特に違いは認められなかった。

諫早湾粘土と有明干拓粘土の沈降様式において、4種類の沈降タイプの出現領域およびそれらの境界線の特徴は、何れも既往の研究(矢野ら, 1978; 今井, 1980)で報告されているカオリナイト、ベントナイト、東京湾粘土、大阪湾粘土、仙台湾粘土と比較すると、同じ海成粘土である東京湾粘土などに類似している。また、本研究で使用した2種類の有明粘土を含めた各種海成粘土において、4種類の沈降タイプの出現領域は、一般に図1で示した沈降様式の概念図に沿ったものであることが分かる。

2.3 4種類の粘土鉱物試料の沈降様式

カオリナイトの沈降様式は、塩濃度の影響を受けず初期含水比の違いによってのみ決まり、凝集性自由沈降、界面沈降、圧密沈降の3種類の沈降様式を示し、単粒子自由沈降は示さない。カオリナイトの沈降様式は、初期含水比が4,000%以上であれば凝集性自由沈降、初期含水比が3,000~750%であれば界面沈降、初期含水比が750%以下であれば圧密沈降になる。

モンモリロナイトの沈降様式は、通常確認される4種類の沈降様式の他に、初期含水比と塩濃度が共に低い場合は、寒天状態で全く沈降しない領域も存在した。モンモリロナイトの沈降様式は、塩濃度が10 g/L以上の場合、初期含水比が3,000%以上であれば凝集性自由沈降、初期含水比が2,500~750%であれば界面沈降、初期含水比が750%以下であれば圧密沈降になる。塩濃度が10 g/L以下の場合、高含水比の界面沈降が塩濃度の低下

と共に凝集性自由沈降に移行した。また、塩濃度が 0.5 g/L 以下の場合、初期含水比が 4,000% 以上であれば単粒子自由沈降を示した。

イライトの沈降様式は、塩濃度が 1g/L 以上の場合においては塩濃度の影響を受けない。この場合、初期含水比が 6,000% 以上であれば凝集性自由沈降、初期含水比が 4,000~750% であれば界面沈降、初期含水比が 750% 以下であれば圧密沈降になる。塩濃度が 1g/L 以下の場合、高含水比の界面沈降が塩濃度の低下と共に凝集性自由沈降に移行し、塩濃度が 0.2 g/L 以下になると、上澄み液が長時間懸濁状態を示し、単粒子自由沈降に移行した。

クロライトの沈降様式は、塩濃度の影響をほとんど受けず初期含水比の違いによってのみ決まり、単粒子自由沈降は示さない。クロライトの沈降様式は、初期含水比が 3,000% 以上で凝集性自由沈降、初期含水比が 2,500%~750% であれば界面沈降、初期含水比が 500% 以下であれば圧密沈降を示し、カオリナイトの沈降様式に比較的類似した傾向を示した。

2.4 有明粘土に含まれるスメクタイトの低膨潤性と沈降様式

諫早湾粘土と有明干拓粘土の沈降様式において、凝集性自由沈降、界面沈降、圧密沈降から単粒子自由沈降に移行する初期含水比は、塩濃度の低下に伴い低くなる。この点は、モンモリロナイトの場合とは逆の傾向であり、イライトの場合に比較的近いのが特徴である。また、イライトの沈降様式は、本研究に使用した 4 種類の粘土鉱物試料の中では、既に報告されている各種海成粘土の沈降様式(矢野ら, 1978; 今井, 1980)にも最も近い傾向を示した。

モンモリロナイトは、層間に各種水和イオンを保持し、この陽イオンは水分子を介して層荷電と結合しているため著しい膨潤性を示す(三枝, 1989)。一方、イライトは、層荷電は非交換性の K で中和されているため、層荷電が多い割に膨潤性を示さない(三枝, 1989)。その結果、モンモリロナイトとイライトは、同じ 2:1 型粘土鉱物であるが、陽イオン交換容量が大きく異なり、活性度や液性限界も大きく異なる。前節で紹介したモンモリロナイトとイライトの沈降様式が大きく異なるのは、塩濃度の低下に伴いモンモリロナイトの場合は膨潤が、イライトの場合は分散が反映されたものである。

スメクタイトは、モンモリロナイト群と同義語であり、近年ではモンモリロナイトの代わりにこの名称が用いられている。スメクタイトは、その膨潤性から高膨潤性粘土鉱物と呼ばれるが、浅海底堆積物中のスメクタイトは有明粘土も含めて高膨潤性ではなくむしろ低膨潤性であると考えられている(江頭, 1984; Wilson, 1987)。

大坪(1981)は、有明干拓廻里江工区より採土した有明粘土において、Na 土と Ca 土についての液性限界の測定結果が塩濃度の増加に伴い増加する点は通常のモンモリロナイトの場合とは逆の傾向であること、さらに同粘土についての膨潤圧の測定結果(大坪ら, 1985)から、この有明粘土中のスメクタイトが低膨潤性であることを確認した。本研究に使用した諫早湾粘土と有明干拓粘土の沈降様式がモンモリロナイトではなくイライトの沈降様式に比較的よく類似している結果より、両粘土の主要粘土鉱物であるスメクタイトは、通常の高膨潤性タイプとは異なる低膨潤性タイプであることが再確認される。

3. レダクレイの沈降様式に影響する要因

3.1 レダクレイの沈降様式

レダクレイは、カナダ東部オンタリオ州に広く分布し、地すべり粘土として知られているクイッククレイ(鋭敏粘土)である。X 線回折分析の結果から、本研究に使用したレダクレイ試料の主要鉱物は石英、長石、角閃石、イライト、クロライトであり、低活性の粘土であることを確認した。

図 3 は、初期含水比を 500~6,000%、塩濃度を 0.5~30 g/L の範囲で変化させた場合について、Na 飽和したレダクレイ泥水の沈降様式を示したものである(Kondo *et al.*, 2003 a)。Na 飽和したレダクレイの泥水は、界面沈降が観察された最も低い初期含水比 500% の場合を除き、塩濃度が 1g/L 以下では初期含水比に拘わらず単粒子自由沈降となった。単粒子自由沈降の生じる限界の塩濃度は、泥水の初期含水比の減少に伴い次第に減少した。塩

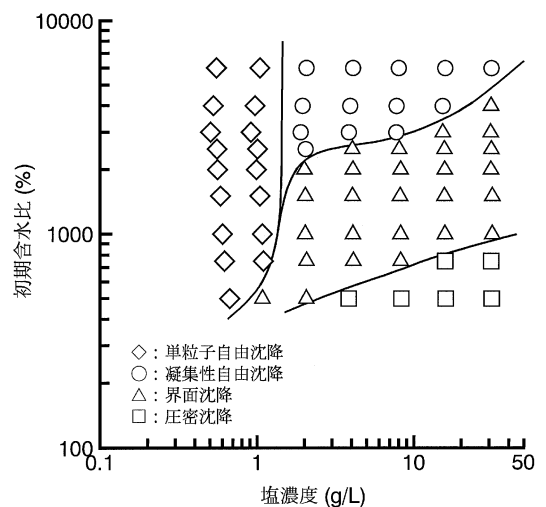


図-3 Na 飽和したレダクレイの沈降様式

Fig. 3 Settling pattern of Na-saturated Leda clay.

濃度が高い場合は、凝集系の沈降様式である凝集性自由沈降、界面沈降、圧密沈降が観察された。凝集性自由沈降は高含水比の場合のみ観察されたが、これの生じる限界の初期含水比は塩濃度の増加に伴い増加した。同様に、界面沈降は主に初期含水比が750~2,500%の区間で観察されたが、これの生じる上限と下限の初期含水比は共に塩濃度の増加に伴い増加した。圧密沈降は、低含水比の場合のみ観察されたが、これの生じる限界の初期含水比は塩濃度の増加に伴い増加した。

レダクレイの沈降様式は、本研究に使用した2種類の有明粘土の場合と同様に、各種の海成粘土および粘土鉱物試料ではイライトに最も近い傾向を示した。

3.2 クイッククレイの発達過程に影響する要因と沈降様式

Torrance (1983) は、クイッククレイの発達過程において、塩水中または多価イオンの吸着を伴うような粘土の堆積環境状態が堆積後における塩分溶脱後の鋭敏性を高める要因のひとつであることを述べている。従来より、海成粘土において、塩濃度の低下に伴う液性限界と沈定容積(沈降体積)の変化傾向から粘土の膨潤性の有無について判断されている(大坪, 1981)。この結果、粘土が低膨潤性であれば塩分溶脱に伴いクイッククレイに発達する可能性があることが明らかにされている(江頭・大坪, 1984)。

粘土泥水の凝集状態での沈降様式は、粘土粒子の凝集の程度を反映した物理量でもあるため、沈降様式とその影響要因を把握することはクイッククレイの発達過程を解明するための有用な指標でもある。ここでは、有明粘土と工学的性質の類似した海成のクイッククレイであるレダクレイについて、その沈降様式に影響する要因を詳細に検討した結果について述べる。なお、有明粘土がスメクタイト質であるのに対して、レダクレイは非スメクタイト質である点が両者の最も著しい相違点である。

レダクレイ泥水の沈降様式は、鉱物学および化学的要因の影響を受けることが予想される。照査対象となるレダクレイ試料(Na飽和, 2 μ m以下の粒度59%, 主に低活性鉱物から構成される)については、粘土分含有量の増加、高膨潤性スメクタイトの添加、Na以外のイオンの存在、酸化に伴う1%以下の含有有機物の除去により、沈降様式の違いを示す含水比と塩濃度の変化に応じた境界線は低塩濃度かつ高含水比(凝集の強い側)へ移行した。すなわち、単粒子自由沈降の境界線が低塩濃度側に、また、凝集性自由沈降、界面沈降および圧密沈降を示す2本の境界線も高含水比側へと変化した。

一方で、上記の境界線は、粒状酸化鉄の添加、粘土分含有量の減少、ピートソイルから抽出したフルボ酸とフ

ミン酸からなる有機物の添加により高塩濃度かつ低含水比(凝集の弱い側)へと移行した。すなわち、単粒子自由沈降の境界線が高塩濃度側に、また、凝集性自由沈降、界面沈降および圧密沈降を示す2本の境界線も低含水比側へと変化した。特に、この有機物の添加による影響が最も顕著であった。

4. 有明粘土の沈降速度に影響する要因

4.1 諫早湾粘土と有明干拓粘土の沈降速度の特徴

塩濃度を海水に近い26~28 g/Lとし、初期含水比(w_0)を500~5,000%にした場合における有明干拓粘土の時間-沈降曲線が図4, 5である。初期含水比が1,000%以上の場合、図4に示すような界面沈降が生じ、1,000%以下の場合には図5に示すような圧密沈降となり、沈降速度が極めて緩慢になる。なお、有明干拓粘土は初期含水比が5,000%以上の場合、図2に示すように界面沈降から凝集性自由沈降に移行した。

図4に示している界面沈降は、初期含水比が約2,500%を境にして、静置後は速やかに等速沈降を開始するタイプと、ある一定時間を経たのち等速沈降を開始するタイプとに分けられる。有明干拓粘土においては、初期含水比が約2,500%より低い場合、Michaels and Bolger(1962)の指摘する試料とシリンダー壁面との摩擦効果が時間-沈降曲線に影響しているものと考えられる。

図6は、時間-沈降曲線における等速沈降部分の傾きから最小自乗法によって求めた沈降速度を初期含水比に対して示したものである(近藤ら, 1996a)。諫早湾粘土は、初期含水比の増加に伴い、沈降速度がほぼ直線的に増加している。また、有明干拓粘土も初期含水比の増加に伴い、沈降速度はやや増加しているが、初期含水比が2,500%以上になると、ほぼ一定になる。このように、同一の初期含水比における沈降速度は、有明干拓粘土よりも諫早湾粘土の方が大きく、その差は初期含水比の増加とともに大きくなる。諫早湾粘土と有明干拓粘土の試料土は、自然状態での塩濃度に違いがある。しかし、脱塩処理した諫早湾粘土を用いた場合においても、その沈降速度は不変である。両粘土は、物理・化学的性質と粘土鉱物組成が比較的類似しているにも拘わらず、沈降速度に大きな違いがある。しかし、その要因は試料土の塩濃度の違いによるものではない。なお、塩濃度30 g/L程度の海水中において、両粘土のフロック形態を写真倍率66倍の顕微鏡写真により観察した。両粘土ともにフロックは凝集状態を示しているが、諫早湾粘土が綿毛の発達した粒径の大きいフロックを形成しているのに対して、有明干拓粘土は微細なフロックを多数形成しているのが特徴的である。このフロック形態の違いが、界面沈降にお

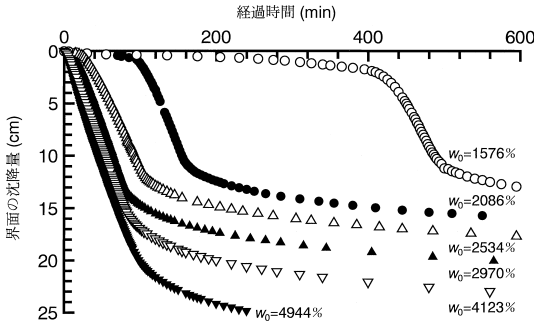


図-4 有明干拓粘土の界面沈降における時間-沈降曲線（海水中）

Fig. 4 Time-settling curves of typical zone settling for Ariake-kantaku clay in sea water.

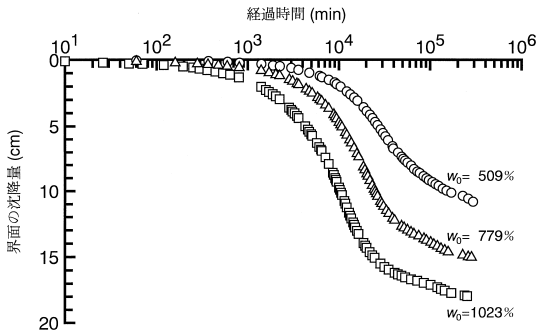


図-5 有明干拓粘土の圧密沈降における時間-沈降曲線（海水中）

Fig. 5 Time-settling curves of typical consolidation settling for Ariake-kantaku clay in sea water.

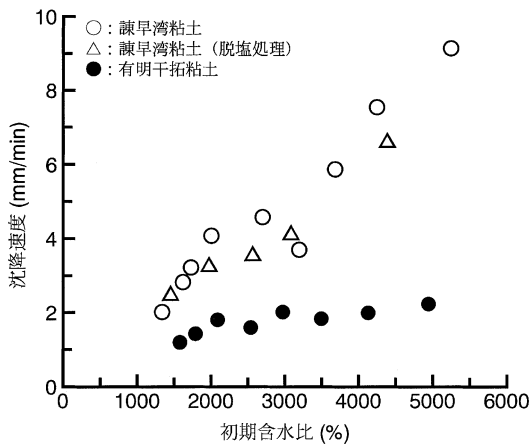


図-6 沈降速度と初期含水比の関係（海水中）

Fig. 6 Relationship between settling rate and initial water content in sea water.

ける沈降速度の違いに現れていると推察される。

ただし、沈降速度に影響する要因として、フロックの大きさだけでなく、フロック間の粒子間作用力やフロックの透水性も他に考えられる。また、諫早湾粘土と有明干拓粘土は物理・化学的性質、粘土鉱物組成、沈降様式が何れも類似しているにもかかわらずフロックの形態のみが大きく異なっている。現時点でこの理由は明らかになっていないので、この点を踏まえて沈降速度とフロック形態との関わりについては別途検討していきたい。

4.2 諫早湾粘土と有明干拓粘土の沈降速度に影響する要因

沈降途中の粘土粒子が大きなフロックを形成すると、沈降速度は早くなる。フロックの形成に関わりがあると推定される因子の中で、諫早湾粘土と有明干拓粘土において違いが認められるのは、粘土鉱物ではスメクタイトの含有量、交換性陽イオンではCaの含有量、さらに粘土の結合に関わりがある酸化鉄の含有量である。そこで、自然状態の両粘土に対して陽イオン交換処理、脱鉄処理、有機物除去を行った後に海水中で沈降実験を行った。なお、初期含水比は何れも界面沈降領域の4,000%とした。

陽イオン交換処理や脱鉄処理を施した場合の時間-沈降曲線は、両試料土ともに自然状態の場合と大差なく、諫早湾粘土の方が有明干拓粘土よりも沈降速度は4倍程度大きい。しかし、有機物を除去した場合の時間-沈降曲線は、両試料土ともに自然状態の場合と大きく異なっている。有機物を除去した試料土の沈降速度は、自然状態のそれに比べてかなり減少しているが、その減少割合は有明干拓粘土よりも諫早湾粘土の方が顕著である。有機物を除去したことによって、初期含水比に拘わらず、諫早湾粘土と有明干拓粘土の海水中における沈降速度の違いは、比較的小さくなっている。

図7は、6%の過酸化水素水の添加量を変えて有機物の除去割合を変化させて海水中で行った沈降実験結果である(近藤ら, 1996 a)。自然状態すなわち過酸化水素水を無添加の場合における沈降速度が両試料土ともに最大であり、過酸化水素水の添加量が増加し、有機物含有量が減少するに伴い、両試料土ともに沈降速度は減少している。

これらの実験結果から、自然状態における諫早湾粘土と有明干拓粘土の海水中での沈降速度の違いは、交換性陽イオンや酸化鉄含有量の違いではなく、両試料土中の有機物成分の違いに起因すると推察された。

5. 有明粘土のゼータ電位

図8は、諫早湾粘土と有明干拓粘土の塩濃度を0.05～

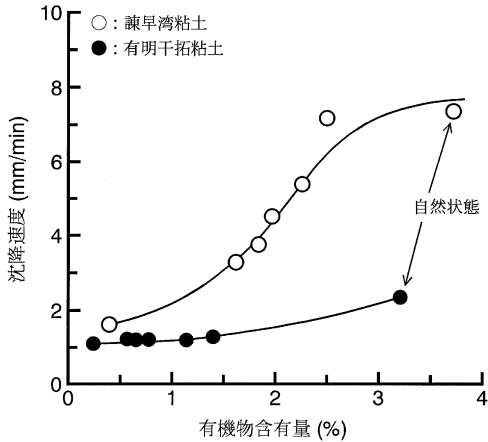


図-7 沈降速度と有機物含有量の関係 ($w_0=4,000\%$)
 Fig. 7 Relationship between settling rate and organic matter content in sea water ($w_0=4,000\%$).

16 g/Lの範囲で変化させた場合のゼータ電位の変化を示したものである(近藤ら, 1996 a)。ゼータ電位の測定は、通常の顕微鏡式電気泳動装置によって行った。写真1に示す測定装置は、N社の生物顕微鏡を使用し、田中(1979 a)によって解説されている手順に準拠して自作したものである。また、泳動速度およびゼータ電位の計算は、田中(1979 b) および森・岡本 (1980) の手順に準拠した。

電気泳動移動度から Smoluchowski 式によってゼータ電位を計算する際、電気二重層の変形や粒子表面の粗さ、さらに粒径分布の評価などの問題点がある(渡辺・西沢, 1972)。したがって、本研究に使用した不規則形状の多分散試料について、厳密なゼータ電位の値を決定することは不可能であり、本論で求めたゼータ電位は見掛け上の値であることは否定できない。しかし、工学的には、粘土粒子のゼータ電位が何 mV の時に分散凝集の状態がどの程度であるかを実験的に把握しておくことは有益な情報となり得るものである。

塩濃度が高くなるに伴い、両粘土のゼータ電位は緩やかに高くなる。諫早湾粘土と有明干拓粘土のゼータ電位を比較した場合、塩濃度 0.05~0.2 g/L の範囲では、諫早湾粘土のゼータ電位が 5 mV 程度高く、塩濃度 0.3~16 g/L の範囲においては明瞭な差異はないが、諫早湾粘土がやや高めであった。

両粘土の沈降様式は、塩濃度が 0.5~1 g/L 以上であれば、粘土粒子の分散状態を示す単粒子自由沈降からそれ以外の凝集性の沈降タイプに移行した。塩濃度が 0.5~1 g/L 以上である試料のゼータ電位は、図 8 から -20~-18 mV 以上であることがわかる。Yong and Sethi

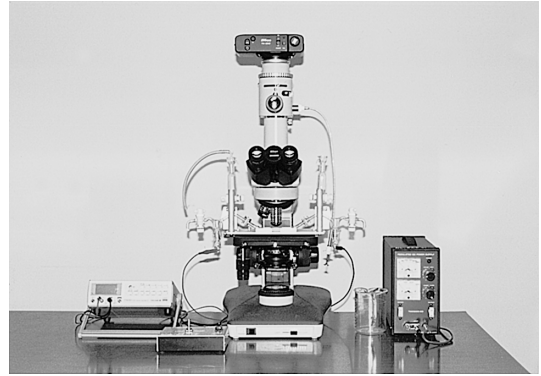


写真-1 顕微鏡式電気泳動装置

Photo. 1 Microelectrophoretic device.

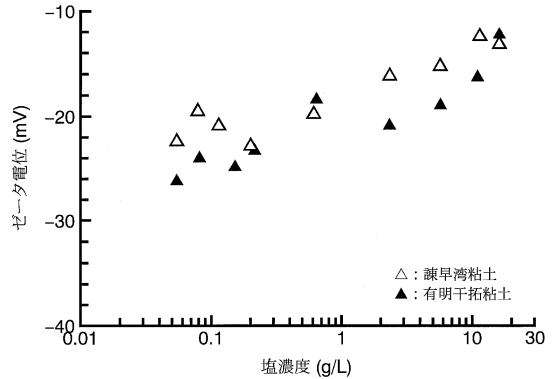


図-8 ゼータ電位と塩濃度の関係

Fig. 8 Relationship between zeta potential and salt concentration.

(1977) の文献によれば、粘土粒子が凝集を起し始める場合の平均的なゼータ電位は、-20~-11 mV の範囲内にあるとされている。両有明粘土における凝集開始のゼータ電位もこの範囲内であった。また、この点は別に実施した 4 種類の粘土鉱物試料であるカオリナイト、モンモリロナイト、イライト、クロライトに関するゼータ電位の測定結果においても同様の結果が得られた。

6. まとめ

1) 諫早湾粘土と有明干拓粘土の沈降様式は、モンモリロナイトではなくイライトの沈降様式に類似している。この理由として、両有明粘土の主要粘土鉱物であるスメクタイトが低膨潤性タイプであるためと推定した。

2) レダクレイの 4 タイプの沈降様式に影響する要因として、スメクタイト含有量、酸化鉄含有量、有機物含有量、粘土分含有量の影響を実験的に検討した。この場合、

有機物含有量と粘土分含有量の影響が顕著であった。

3) 諫早湾粘土と有明干拓粘土の沈降速度に影響する要因を検討するために，陽イオン交換処理，脱鉄処理，有機物除去処理を行った結果，有機物の影響が最も顕著であった。

4) 諫早湾粘土と有明干拓粘土において，単粒子自由沈降からそれ以外の凝集性の沈降タイプに移行し始める場合のゼータ電位は， $-20 \sim -18$ mV 以上であった。

謝 辞

本研究を取りまとめるに際し，日頃よりご指導頂いている九州大学の高山昌照名誉教授と大坪政美教授，およびカルトン大学（カナダ）の J.K. Torrance 教授に厚くお礼を申し上げる次第です。

引用文献

- 江頭和彦・大坪政美（1984）：浅海底堆積物中に含まれるスメクタイトの低膨潤性。日土肥誌，**55**：321-324.
- Fitch, B. (1979) : Sedimentation of flocculent suspensions. *AIChE Journal*, **25** (6) : 913-930.
- Imai, G. (1980) : Settling behavior of clay suspension. *Soils and Foundations*, **20** (2) : 61-77.
- 北原文雄・古澤邦夫・尾崎正孝・大島広行（1995）：ゼータ電位—微粒子界面の物理化学—。サイエンス社：99-114.
- 近藤文義・高山昌照・大坪政美・東孝寛・國武昌人（1996 a）：有明粘土の沈降様式と沈降速度に影響する要因。農土論集，**182**：49-56.
- 近藤文義・國武昌人・高山昌照・野木芳幸（1996 b）：カオリナイト，モンモリロナイト，イライトの沈降様式と沈降速度について—沈降特性に及ぼす初期含水比と塩濃度の影響—。農土論集，**185**：73-80.
- Kondo, F., Kunitake, M., Takayama, M. and Ohtsubo, M. (1999) : Effects of salt concentration on settling pattern and sediment volume of low-swelling smectitic marine clays. Proc. of the 11th International Clay Conference, Ottawa, 1997 : 781-786.
- Kondo, F. and Torrance, J.K. (2003 a) : Physical, chemical and mineralogical influences on the settling patterns of thoroughly disturbed soft marine clay. *Trans. JSIDRE*, **223** : 89-97.
- 近藤文義・斎藤優子・金山素平・中國健文（2003 b）：クロライトの沈降・分散凝集特性とゼータ電位について。農土論集，**228**：83-89.

Michaels, A.S. and Bolger, J.C. (1962) : Settling rates and sediment volumes of flocculated kaolin suspensions. I & EC Fundamentals, **1** : 24-33.

三枝正彦（1989）：季刊化学総説 No4 土の化学。学会出版センター：50-56.

森 祐行・岡本寿夫（1980）：顕微鏡電気泳動法における長方形セル内の流れの解析。浮選，**27**(3)：117-126.

大坪国順（1983）：底泥の物性及び流送特性に関する実験的研究。国立公害研究所研究報告，**42**：29-77.

大坪政美（1981）：海成粘土の液性限界・沈定容積に及ぼす塩濃度の影響。農土論集，**96**：1-5.

Ohtsubo, M., Egashira, K. and Takayama, M. (1985) : Properties of a low-swelling smectitic marine clay of interest in soil engineering. *Canadian Geotechnical Journal*, **22** : 241-245.

朴 鍾和・瀬口昌洋・加藤 治（1994）：静止海水における浮泥の界面沈降特性。農土論集，**172**：113-121.

高田直俊・今井五郎・木山正明（1979）：浚渫粘土の圧密沈下（その1）。土と基礎，**27**（4）：101-108.

田中浩雄（1979 a）：顕微鏡電気泳動法によるゼータ電位の測り方（I）。紙パ技協誌，**33**（2）：29-36.

田中浩雄（1979 b）：顕微鏡電気泳動法によるゼータ電位の測り方（II）。紙パ技協誌，**33**（3）：25-34.

土木学会（1999）：水理公式集第4章水処理：386-389，丸善，東京。

Torrance, J.K. (1983) : Towards a general model of quick clay development. *Sedimentology*, **30** : 547-555.

渡辺 潔・藤本昌宣・瀬口昌洋（1979）：有明海浅海域濁土の懸濁粒子の沈降特性。佐賀大学農学彙報，**47**：89-101.

渡辺 昌・西沢和夫（1972）： ζ 電位測定上の諸問題。電気化学，**40**（1）：2-8.

Wilson, W.J. (1987) : Soil smectites and related interstratified minerals. Proc. of the 8th International Clay Conference, Denver, 1985 : 167-173.

矢野弘一郎・今井五郎・鶴谷和夫（1978）：粘土泥水の沈降特性。第13回土質工学研究発表会講演集：249-252.

Yong, R.N. and Sethi, A.J. (1977) : Turbidity and zeta potential measurements of clay dispersibility. ASTM Special Technical Publication, 623 : 419-431.

受稿年月日：2003年12月5日

受理年月日：2004年2月16日

近藤氏講演に関する質疑

赤江剛夫 (岡山大学環境理工学部) :

界面沈降と圧密沈降を区別されていましたが, 沈降様式の違いを形態的に説明頂ければと思います。また, 内部構造の違いについても教えて下さい。

近藤 :

時間-沈降曲線の形態の違いから界面沈降と圧密沈降を区別しています。粒子間に有効応力が働かない状態で粒子が落下していくのが界面沈降, 粒子同士の接触相互

作用によって圧密と同じように間隙水を排出しながら沈降, 沈下していくのが圧密沈降です。圧密沈降は自重圧密と言い換えても良いです。ただ, 両者の境界となる初期含水比が実験に用いるシリンダー径に支配されてしまうのはなぜか, ということについてはまだ整理が出来ていません。今回発表した実験では, 界面沈降ではフロックが形成されていく様子が肉眼で観察されました。圧密沈降の場合はシリンダー内の土粒子群がゲル状になっており, フロックのようなものは肉眼では観察されませんでした。

アロフェン・イモゴライトの水分保持・吸着特性と微細構造

軽部 重太郎*

Water retention, adsorption, and microstructure of allophane and imogolite

Jutaro KARUBE*

* Faculty of Agriculture, Ibaraki University, Ami-machi, Ibaraki-ken 300-0393 Japan

1. はじめに

火山灰土は乾燥によって不可逆的に凝集し、水分保持特性が大きく変化する。そのため、火山灰土の物理性を調べるときには、事前に乾燥してもよいものかなど戸惑うことが少なくない。ここでは、そのような疑問に関連して、湿った状態と乾いた状態におけるアロフェンとイモゴライトの基本的な性質について、測定結果を中心に紹介する。なお、水に分散した状態での性質については文献(軽部・足立, 2003)を参照されたい。

ここで取り上げるのは純粋で典型的なアロフェンとイモゴライトの場合である。実際に土壤中にあるのは、例えばイモゴライトの長さがもっと短いなど、ここで述べるものと全く同じとは言えないかも知れない。しかし典型的な場合について知っておくことは、実際の複雑な土の性質をよりよく理解するための重要な手がかりになると考えられる。

2. アロフェンとイモゴライト

用いたアロフェンとイモゴライトは、栃木県鹿沼市の地表面下2~3.6 mに堆積している風化軽石層 Ag-KP(鹿沼土)から分離したものである。採取地点の軽石層の厚さは約1.6 mで、層の上部は全体に湿っていて軽石の風化が進み、軽石粒の隙間には無数の透明なゲル状のイモゴライトが付着している。一方、下部は比較的通気性がよさそうで、やや硬い風化軽石からなり、ゲル状の物質は見られない。この軽石層の上には相対的に緻密な火山灰土が堆積しているので、その境界付近に懸垂水が停滞して、軽石層の上部はイモゴライトが生成し易い湿った環境になっている。そのため、軽石層の上部からイモゴライトに富む土を、層の下部からはアロフェンに富む土を採取することができる。このような層序は、例えば長野県飯島町付近の味噌土にも見られる。

アロフェンやイモゴライトは、それら以外の不純物をあまり含まない風化軽石層から分離する場合、基本的には有機物や遊離酸化鉄などを除いてコロイド分を採取すれば得られる。ここでは、過酸化水素水処理をしてから風化軽石を潰し、脱鉄処理をしてアルカリ性で分散させ、遠心沈降法でストークス径50 nmまたは63 nm以下の粒子を採取して得た。イモゴライトは、透明なゲル状のものに同様の処理をしてから、酸性にして超音波で分散させた後、ストークス径50 nmまたは100 nm以下の粒子を採取して得た。脱鉄処理は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{-NaHCO}_3\text{-Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 法(Mehra and Jackson, 1956)に続いて2% Na_2CO_3 処理(Wada and Greenland, 1970)をする方法によった。なお、 Na_2CO_3 処理について、最近和田(2001)は加熱をせずに5%で処理する方法を薦めている。

鹿沼土から採取したイモゴライト試料には少量のアロフェンが含まれていた(軽部ら, 1998)。そのため、アルカリ性でアロフェンが分散しイモゴライトが凝集する性質を利用してアロフェンを除いた。ただし、完全に除くことは困難で数%のアロフェンが残った。ここではそれはやむを得ないと考えた。

3. アロフェンの水分保持特性

3.1 風乾によるアロフェンの水分保持特性の変化

風乾によって火山灰土の保水性が低下する原因は、脱水乾燥時にアロフェンやイモゴライトが不可逆的に凝集するためと考えられている(久保田, 1976)。それならば、生土と風乾土からアロフェン単位粒子を取り出して水分保持特性を測定、比較することが出来れば、そのことを確かめることができると思われる。

水分特性を測定できるほどの量の完全な単位粒子を取り出すことは困難なので、できるだけそれに近いストークス径50 nm以下の非脱鉄アロフェンを、鹿沼土の生土と風乾土から分離して水分保持特性を測定した。測定法

* 茨城大学農学部 〒300-0393 茨城県稲敷郡阿見町中央3-21-1

キーワード: アロフェン, イモゴライト, 水分保持特性, 水分吸着特性, 微細構造

は、吸引法と加圧法の素焼き板にメンブレンフィルターを敷き、その上に内径2 cm, 外径3 cm, 高さ3 cmの真鍮製円筒を置いて懸濁試料を入れ、各マトリックポテンシャルの下に置いた後、直接含水比を測定する方法で行った (Karube and Abe, 1998)。

その結果、風乾土から分離したアロフェンの含水比は生土から分離したものに比べて各ポテンシャルで23~29%低くなった。この違いは超音波処理をしても変わらなかった。脱鉄アロフェンの場合も基本的に変化が同じであること、電気泳動から見た表面荷電特性が風乾によって変化しないことから、この風乾による変化の原因は、やはり脱水によるごく微小なレベルでの不可逆的凝集にあると考えられた。アロフェンは、風乾すると再び生土と同じ状態の単位粒子には分離することが出来なくなるためと言ってもよい。

3.2 電荷密度によるアロフェンの水分保持特性の変化

アロフェンやイモゴライトは、pHを変えることによって粒子表面の電荷を変えることができるという点で興味深い性質を持つ粘土鉱物である。そこで、アロフェンのpH, すなわち電荷を変えて水分特性曲線を測定した結果、 -100 J kg^{-1} よりも高いマトリックポテンシャル (pF 3以下) で電荷の影響 (図-1と図-2の脱水過程の曲線の違い) が表われた。それは、電荷密度が低い試料ほど含水比が高くなるという関係であった。つまり、低pFの下では凝集的な試料ほど乾燥密度が低くなるということが分かった。

アロフェンの電荷密度は一般に低いので、その水分特性曲線は脱水に対して不可逆である (図-1)。しかし、電荷密度が高い場合には、 -50 J kg^{-1} (pF 2.7) 程度までの脱水の後に水のマトリックポテンシャルが上がると吸水回復した (図-2)。なお、ここでの脱水とはアロフェン懸濁液の水のマトリックポテンシャルを低下させることを意味し、測定した範囲ではすべて飽和状態での変化である。したがって、逆に見れば、よく分散したアロフェンでも、飽和状態のまま -100 J kg^{-1} (このときの含水比は約 3 kg kg^{-1} , 間隙率は約89%) 以下のポテンシャルになれば、膨潤しない構造が形成されることを意味する。

3.3 イモゴライトの水分保持特性

イモゴライトはアロフェンやNa-モンモリロナイトよりも高い保水性を示す。凝集する条件でより高い保水性を示すこともアロフェンと同様である。イモゴライトをモンモリロナイトに混ぜると $-100 \sim -800 \text{ J kg}^{-1}$ の範囲でそのいずれよりも保水性が高くなった。これは、イモゴライトの混合によって $3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の大きさの間隙が増加したことを意味する。イモゴライトの関与する高

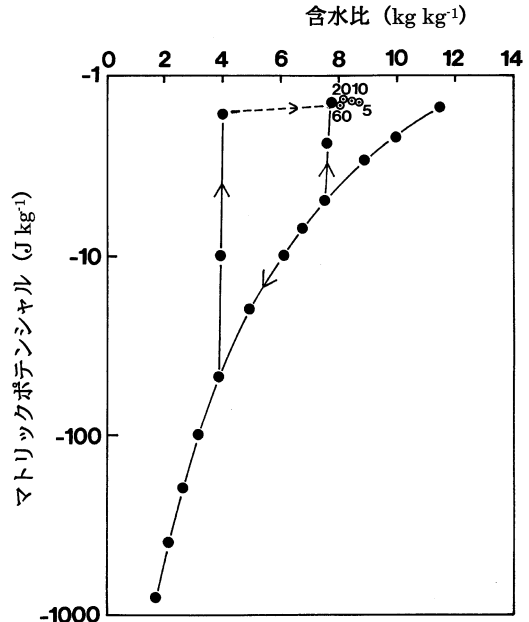


図-1 凝集した生土脱鉄アロフェンの水分特性曲線 pH5.3 (正味電荷: $-5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)
破線の後の数字は超音波処理時間 (min)
(Karube and Abe, 1988)

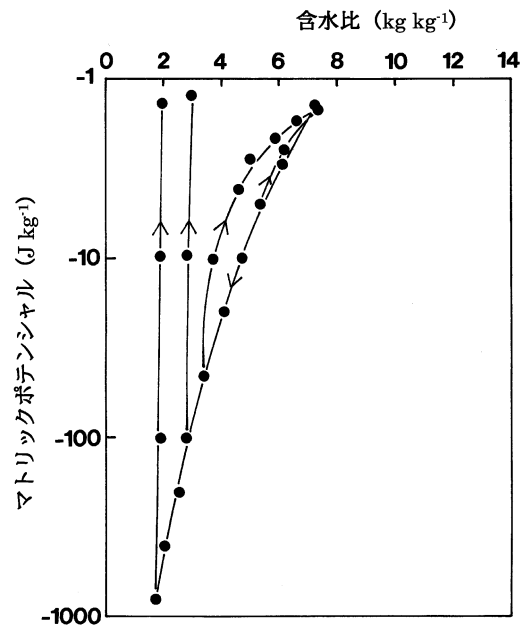


図-2 分散した生土脱鉄アロフェンの水分特性曲線 pH9.5 (正味電荷: $-82 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)
(Karube and Abe, 1988)

い保水性は、その高い比表面積と、繊維状粒子の作るゲル構造によると考えられる。

4. アロフェンとイモゴライトの水分吸着特性

4.1 内部間隙の水の脱着と吸着について

アロフェン単位粒子の内部間隙にはアロフェンの質量の約10%の水があり、その水はメタノールなどで洗ってもとれないことから間隙内に強く保持されていると考えられている(Wada and Wada, 1977; 逸見, 1991)。この内部間隙の水はどのような条件で脱着するのだろうか？

4.1.1 粒子密度からの考察

もし105~110°Cで炉乾した粒子内部に水が残っているならば、ピクノメーター法による密度の測定では、粒子内部の水を含んだ粒子全体の密度が測定されることになるので、密度が低くなるはずである。実際に測定すると、アロフェンの粒子密度は球壁の密度として予想される値に一致する(表-1)。それは粒子内部間隙の水が105°Cの炉乾で脱着することを意味する。イモゴライトの内部間隙の水も同様に105°Cで脱着すると判断される。

さらに、風乾、炉乾して固結した試料の粒子密度を測定した結果によれば、水は105°Cで炉乾したアロフェンやイモゴライトの内部間隙に容易に入り込むと考えられる。炉乾した試料の粒子密度は生土に比べて3%程度低下するが、それはアロフェンの場合、内部間隙の体積の5~6%に相当する空気がどこかに残っている場合に対応する(軽部・阿部, 1998)。

4.1.2 加熱による質量変化からの考察

アロフェンの内部間隙が均一な径をもち、狭い通路で

外部と通じているならば、徐々に加熱していった場合、内部間隙の水が脱着する温度付近で約10%の不連続的な質量変化がある可能性が考えられる。しかし、室温から200°Cまで1日に10°Cずつ温度を上げる過程の質量を測定した結果、110°C以上でも以下でもそのような不連続的な質量変化は見られなかった(図-3)。110°Cから200°Cまでの間ではアロフェンで6.5%、イモゴライトで4%の質量減少が見られた。

4.1.3 BET 水分吸着比表面積からの考察

比表面積は、一般に試料を乾燥させてから吸着過程の等温線を用いて求めるが、アロフェンやイモゴライトのそれは、乾燥時に表面間の結合が起って本来よりも小さく測定される可能性があると考えられる。そこで、その影響を除くために脱着過程の等温線を用いてBET水分吸着比表面積を求めたところ、それぞれ $731 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ 、 $719 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ となった(表-2)。これらは吸着過程の等温線から求めたものよりも23~35%大きい。しかし、それでも各モデルから計算される比表面積(江頭, 1987)と比べると小さく、各モデルの外表面のみを考えた値に近い(表-3)。各モデルの内表面に相当する面積が測定されない理由については分からない。ただし、測定値に問題があるとは考えにくい。

ここで、これらは脱着過程で測定されたことから、粒子内部間隙が水で満たされていたために内表面積が測定されなかったと考えてみる。そうすると、BET法の測定で用いられる相対蒸気圧5%以上では内部間隙の水が脱着しないことになる。そして、アロフェン内部間隙の水は、約70°C(相対蒸気圧約5%に相当する)から105°Cの間に脱着する可能性が考えられる。しかし、室温から200°Cまで徐々に温度を上げた場合でも、その間で質量

表-1 前処理と粒子密度 (Mg m^{-3})
(軽部・阿部, 1998)

試料	前処理	粒子密度 (標準偏差)	
アロフェン	生土	2.70 (± 0.03)	
非脱鉄試料	風乾	2.68 (± 0.03)	
	炉乾	2.62 (± 0.03)	
アロフェン	生土	2.67 (± 0.03)	
	脱鉄試料	風乾	2.64 (± 0.01)
		炉乾	2.59 (± 0.02)
	炉乾, 脱気操作なし	2.57 (± 0.01)	
炉乾, すりつぶし後	2.57 (± 0.03)		
イモゴライト	生土	2.70 (± 0.03)	
脱鉄試料	炉乾	2.65 (± 0.02)	
	炉乾, 脱気操作なし	2.62 (± 0.04)	

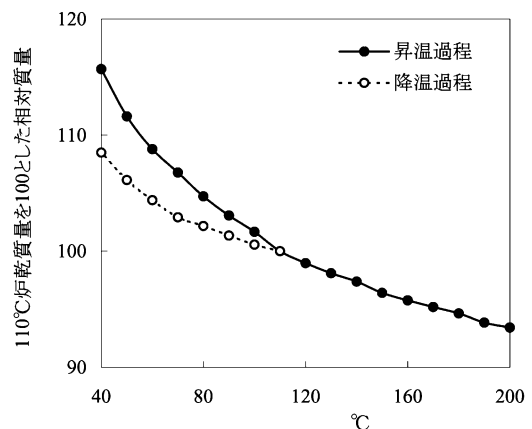


図-3 温度に対するアロフェンの質量の変化
(温度変化: 10°C/d)

表-2 BET 水分吸着法による比表面積 ($1,000 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$)
(軽部・阿部, 1998)

	生土・脱着過程	炉乾・吸着過程	凍結乾燥・吸着過程
アロフェン非脱鉄試料	636 (±3)	512 (±3)	528 (±1)
アロフェン脱鉄試料	731 (±1)	540 (±4)	593 (±2)
イモゴライト脱鉄試料	719 (±5)	584 (±7)	502 (±6)
Na-カオリナイト			12.8 (±0.0)

表-3 モデルから計算される比表面積 ($1,000 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$)

	外表面+内表面	外表面
アロフェン	1,080	680
イモゴライト	1,060	790

の不連続的な変化が見られないことが確かめられている(図-3)。したがって、水は粒子内部間隙や外部間隙の区別なく連続的に脱着すると考えざるを得ない。実際、脱水乾燥が進むと水の表面張力によって粒子充填が密になり、アロフェンの場合、内部間隙を考慮すると、球状の単位粒子が最密充填に近い状態になると考えられる。そうすると、内部間隙よりも外部間隙の径の方が小さくなってしまふ。このようなことから、水の吸着や脱着からは内部間隙と外部間隙を区別するのは困難になるものと思われる。

4.2 試料の乾燥について

一般に吸着法で比表面積を求める場合には、試料を一度乾燥させてから吸着過程の等温線を測定する。その乾燥の方法として、 105°C 炉乾のほか、乾燥する際の試料の変質を少なくする目的で、五酸化リン乾燥や凍結乾燥が推奨されることがある。

ここで、五酸化リン乾燥はあまり薦められないというのが私の経験からの結論である。表面に薄い皮膜ができると効果がなくなることに加え、その皮膜を除くときや、デシケーターの減圧(密閉しておくだけでも水蒸気圧の分圧分減圧する)を破るとき、乾いた五酸化リンの粉末が舞い上がって、肝心の試料を汚染する危険性が高いからである。実験室が暗いと五酸化リンの粉末が舞い上がるのを見過ぎてしまう心配があるので、行う場合には、五酸化リンの容器を“ミリラップ”(フィルム状のメンブレンフィルター)のようなもので覆っておくなどの対策をとる必要がある。

では凍結乾燥はどうか? アロフェンとイモゴライトの分散液に、凍結時の粗粒化を防止する目的で約4%のエタノールを加え、それを注射器で液体窒素の入ったビーカー中に噴射して瞬時に凍結させ、そのまま凍結乾

燥器に入れて乾燥させた。出来た試料は良質の羽毛のようにふわふわになった。しかし、それを走査電子顕微鏡で見ると、 $10\mu\text{m}$ 程度の大きさの薄片状の固結した凝集体になっていた(軽部・阿部, 1998)。この一つの薄片は 10^8 個ほどの単位粒子が凝集したものに相当するので、ミクロに見れば粒子間結合が進んだという点で、通常の風乾や炉乾試料と本質的には違わないと考えられる。はじめの試料濃度を薄くすれば薄片を小さくすることができるとしても、乾燥前と比べれば明らかに違った構造に変化することには変わりはない。風乾したものと違いは、凍結乾燥時に固結して生じた薄片状の粒子の大きさに応じて、それに対応する径の間隙が増えることである。なお、凍結乾燥試料も、絶乾状態にするには 105°C 炉乾か五酸化リン乾燥によらなければならない。

結局、アロフェンやイモゴライトの乾燥時に起こる不可逆的凝集は、いずれの方法によっても避けることが出来ないという事になる。したがって、乾燥試料の構造を特にコントロールする必要がないならば、 105°C 炉乾が単に容易であるというだけでなく、最も確実に再現性の高い方法であると言える。

4.3 EGME 吸着法による比表面積について

EGME (Ethylene Glycol Monoethyl Ether) 吸着法は土の比表面積測定法として世界で広く利用され、特に2:1型膨張性粘土鉱物の内表面積を測定できる方法として知られている。しかし、その内容は未完成で問題を含むものである。

問題の一つは、EGME 吸着量は、EGME 蒸気圧との関係で決まるにもかかわらず、その蒸気圧のコントロール法が恣意的な事である。しかも、慣用法では測定中に大量のEGME 蒸気を実験室に排出して実験室を汚染する。また、設定蒸気圧が違えば吸着量も異なるため、比表面積を求めるには経験的な係数に頼らなければならない。その結果信頼性は低くならざるを得ない。

実際にはEGME 吸着量もBET式に乗る(Chiou and Rutherford, 1993)ので、EGME 蒸気圧をコントロールして単分子吸着の条件にすれば再現性のあるデータを得ることができる。例えば、 CaCl_2 100 g に対してEGME 12.9

gの比になるように両者を混ぜて、試料と共にデシケーター中に置けば、EGME 蒸気圧を単分子吸着の条件に近い状態に維持する事ができる (Karube and Takano, 1998)。このようにすれば、余分な EGME 蒸気を真空ポンプで排出することもなくなる。

ただし、スメクタイトなどの内表面積を扱う場合を別として、EGME 吸着法による比表面積が BET 水分吸着法で求められるものより信頼できる結果を与えるとは考え難い。

5. 乾燥したアロフェン・イモゴライトの細孔分布

乾燥したアロフェン、イモゴライトの水分吸着等温線を測定し、 t -プロット法(近藤ら, 1991; 金子克美, 1995)を用いて細孔分布を検討した。ここで t -プロット法とは、吸着膜の厚さ t を相対蒸気圧 p/p_0 に対してプロットした標準等温線を使って、 p/p_0 を t に変換し、 t と吸着量の関係 (t -プロット) から細孔分布を求める方法である。なお、以下の内容の詳細については別に論文として投稿する予定である。

5.1 水分吸着等温線

アロフェン、イモゴライトの吸着過程の水分吸着等温線は、相対湿度が高くなると吸着量が頭打ちになるので、BET 型ではなく Langmuir 型のように見える。しかし、ごく低い相対湿度の下での著しい吸着 (マイクロポアフィリング) がないので Langmuir 型ではないと判断された。検討の結果、相対湿度が高い ($p/p_0 > 0.35$) ときに吸着量が制限されるのは、細孔容積の制約でそれ以上吸着できなくなるためであると理解できた。つまり、見かけの形は違っても本来の等温線は BET 型だということである。そうであればアロフェン、イモゴライトに BET 式を適用することに問題は無い。実際に BET プロットは $p/p_0 = 0.05 \sim 0.35$ の測定値を用いるので BET 式を満足する。

5.2 t -プロットによる解析

5.2.1 標準等温線について

t -プロットをする際に用いる標準等温線は、平坦表面への吸着に対応する BET 型の等温線で、かつ BET 定数 C が測定試料のそれと同程度のものであることが必要である。Ca 型カオリナイトの吸着等温線は BET 型であり、脱着過程と吸着過程の間にヒステリシスがないことから、ほとんど構造のない平坦表面と考えられる。また、アロフェン、イモゴライトと Ca 型カオリナイトは、どれも低い相対蒸気圧に対する表面への水分吸着厚さがほぼ同じで、BET 定数 C は 20 前後であり、粘土表面の水分吸着特性がよく似ていることが確認された。このことから、Ca 型カオリナイトは標準物質として適している

と考えられた。Ca 型カオリナイトの標準等温線は、シリカゲルや水晶の水分吸着等温線測定から Hagymassy *et al.* (1969) が得た $C=23$ の標準等温線とほぼ一致した。

5.2.2 細孔分布

Ca 型カオリナイトの等温線を標準等温線として、 t -プロットを用いてマイクロ孔加積曲線を得た。マイクロ孔とは細孔のうち 2 nm 以下のものをいうが、ここでは 1.7 nm 以下をマイクロ孔とした。炉乾したアロフェン、イモゴライトの全マイクロ孔容積は、間隙率でそれぞれ 41%, 45% であった。また、それぞれに直径 0.9~1.5 nm, 0.6~1.7 nm の細孔が多いことが分かった。この細孔は、アロフェンの内部間隙径約 3 nm と比べると小さく、アロフェンの最密充填を仮定した時の外部間隙の最大径よりやや大きい程度であった。

5.3 全細孔容積と全マイクロ孔容積

アロフェン、イモゴライトの乾燥試料が膨潤しないことを利用して、水置換法 (慶伊, 1965) によって全細孔容積を測定した。その結果、炉乾したアロフェン、イモゴライトの全細孔容積は、間隙率でそれぞれ 43%, 49% であった。全細孔容積と全マイクロ孔容積の差は 1.7 nm 以上の細孔容積で、その細孔がそれぞれ 2%, 4% であった。アロフェンの内部間隙は、直径約 3 nm, 間隙率約 22% と計算されるが、それに対応する大きさと量の細孔は確認できなかった。

6. おわりに

アロフェンは、水に分散している場合でも pF 3 以上の負圧を受けると膨潤しなくなること、水の脱着と吸着からは内部間隙と外部間隙を区別できないこと、しかし、水は炉乾したアロフェンやイモゴライトの内部間隙 (またはほとんどすべての間隙) に容易に入ること、比表面積はモデルの外表面のみを考えた値に近いこと、そして、水分吸着からは内部間隙が確認できないことなどが測定された。

前の 3 者は納得できるが、後の 2 者の内容には納得できないものがあり、それと内部間隙の実体との関係を明らかにしていくことが今後の課題として残された。

引用文献

Chiou, C.T. and Rutherford D.W. (1993): Sorption of N₂ and EGME vapors on soils, clays, and mineral oxides and determination of sample surface areas by use of sorption data, *Environ. Sci. Technol.*, **27**: 1587-1594.

江頭和彦 (1987): 日本粘土学会: 粘土ハンドブック, p. 132, 技報堂出版, 東京.

- Hagymassy J. JR. Brunaer S. and Mikhail R.SH. (1969) : Pore structure analysis by water vapor adsorption : 1.t-curves for water vapor, *J. Colloid Interface Sci.*, **29** : 485-491.
- 逸見彰男 (1991) : 非晶質粘土研究の考え方と方法論. 粘土科学, **31** : 75-81.
- 金子克美 (1995) : 微細孔体と吸着の基礎, 細孔構造と吸着, 日本化学会編 コロイド科学 : 基礎および分散・吸着, pp. 277-297, 320-333, 東京化学同人, 東京.
- Karube, J. and Abe, Y. (1998) : Water retention by colloidal allophane and imogolite with different charges, *Clays and Clay Minerals*, **46** : 322-329.
- 軽部重太郎・阿部幸浩 (1998) : アロフェンとイモゴライトの内部間隙の水の脱着と吸着に関する実験的考察, 農業土木学会論文集, **198** : 135-140.
- 軽部重太郎・足立泰久 (2003) : 火山灰土が特異な物理・工学的性質を示す原因, 足立・岩田編 : 土のコロイド現象, pp. 60-71, 学会出版センター, 東京.
- 軽部重太郎・杉本英夫・藤平雅巳・中石克也 (1998) : アロフェンとイモゴライトの分散凝集と荷電特性, 農業土木学会論文集, **196** : 103-110.
- Karube, J. and Takano, T. (1998) : Improved method for measuring specific surface area of clays using ethylene glycol monoethyl ether (EGME), *Trans. Jpn. Soc. Irrig. Drain. Reclam. Eng.*, **193** : 101-109.
- 慶伊富長 (1965) : 吸着. p. 95, 共立出版, 東京.
- 近藤清一・石川達雄・安部郁夫 (1991) : 吸着の科学. p. 79, 丸善, 東京.
- 久保田徹 (1976) : 火山灰土壌の界面化学的研究, 農技研報告, B28 : 1-74.
- Mehra, O.P. and Jackson, M.L. (1960) : Iron Oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate, *Proc. 7th Natl. Conf. on Clays and Clay Minerals*, Washington, DC, 1958, pp. 317-327, Pergamon Press, New York.
- Wada, K. and Greenland, D.J. (1970) : Selective dissolution and differential infrared spectroscopy for characterization of "amorphous" constituents in soil clays, *Clay Miner.*, **8** : 241-254.
- Wada, S.-I. and Wada, K. (1977) : Density and structure of allophane, *Clay Miner.*, **12** : 289-298.
- 和田信一郎 (2001) : 風化浮石からのアロフェンの分離精製法, 粘土科学, **40** : 242-248.

受稿年月日 : 2004年2月5日

受理年月日 : 2004年2月16日

軽部氏講演に関する質疑

石黒宗秀（岡山大学環境理工学部）：

アロフェンとイモゴライトの水分吸着等温線のお話がありました。説明の図の縦軸は総吸着量を表しているという理解で良いでしょうか。また、単分子相吸着は終わった段階と理解して良いでしょうか。

軽部：

規格化された等温線の縦軸は吸着厚さ、単位はナノメートルで表しています。水分子の径から考えて相対湿度18%前後までに単分子相吸着は終わっていると考えられます。

石黒：

先ほどアロフェンの内部間隙に水分子が入って行けない、という説明がありましたが、なぜそうなるのかの説明をもう少しお願いします。

軽部：

水分吸着の測定では内部間隙と外部間隙の区別は出来

ません。内部間隙に対応する径と容積の間隙が見つからなかったということです。規格化された等温線で考えますと、例えばカオリナイトであれば、特にCa型カオリナイトはランダムな形で凝集するので、表面の周りには十分な隙間があるものと考えられます。この場合、水分子は自由に何層も吸着出来ます。それに対してアロフェンの場合、表面同士が接近しているので水分子が入り込む隙間が狭くて水分子の吸着が制限されます。蒸気圧を高くしても、入って行く隙間がないのでそれ以上吸着出来ないということです。そのことを逆に利用して間隙径を求めています。

石黒：

長時間かけても入って行かないのでしょうか。

軽部：

実験では十分時間を与えています。粒子間の隙間は広がらないので、水分子は入って行けません。

粘土ペーストの構造と力学特性

藤井克己*・石川奈緒**

Structure of Clay Paste and its Relationships to Mechanical Properties

Katsumi FUJII* and Nao ISHIKAWA**

* Faculty of Agriculture, Iwate University, Morioka, Iwate, 020-8550

** The United Graduate School of Agriculture, Iwate University, Morioka, Iwate, 020-8550

1. はじめに

粘土懸濁液・ペーストの力学特性は、その粘性率を測定し固相率との関係で整理することにより検討される。粒子間相互作用が粒子・液体間の相互作用に比べて小さく無視できる「希薄系」では、粘性率は固相率に対し線形的に増加する。不活性な板状粒子であるカオリナイトの場合、これは固相率 10% 付近まで保たれる。これに対し同じ板状粒子でも膨潤性に富むモンモリロナイトでは、図-1 のように 0.1% という低い固相率で希薄系から外れ、1% 付近で「濃厚系」としての挙動を示しはじめる。つまり相対粘度 (= 懸濁液と水の粘度の比) の対数値が、固相率との線形関係から上に外れ、大きな固相率依存性を示すようになる。このように同じ板状粒子であっても、平板間の相互作用の大きさにより、粘土・水系の力学特性は著しく変化する。

一方で、粘土懸濁液の固相率と間隙溶液濃度を変えずに、粒子間相互作用を一定に保っても、その粘性率は固有の値を示さず、せん断様式が時間に依存して変化することが知られている。図-2 は、イオン交換水で飽和した、固相率 1.4~2.2% のモンモリロナイト懸濁液の流動曲線 (せん断応力 τ ~ せん断速度勾配 D の関係) を、速度勾配を上昇→下降させて測定した例 (藤井克己ら, 1996) である。固相率の増加によって τ ~ D 間の直線性が薄れて、せん断速度 D に依存するようになり、また時間的変化も生ずるため上昇と下降での曲線のギャップも激しくなる。これらの特徴は、せん断により粒子構造が変化し、その変化が時間を要して生ずることにより理解されている。以上のように粒子間相互作用は、(1) 粘土・水系の力学特性に直接的な影響を及ぼすとともに、(2) 粒子構造の形成とその変化を通じて間接的な変動をもたら

す。

本報では、これらの力学特性をペースト内の粒子構造との関連で検討する。

2. 排除体積効果と粒子構造変化

2.1 排除体積理論の考え方

上述のように、懸濁液の固相率増加に伴ない粒子数も増加し、粒子は接近する。これにより、粒子間相互作用が線形的に増加する「希薄系」の領域から、飛躍的に激増する「濃厚系」の領域へと次第に移行する。これら粒子間相互作用の効果を定量的にどう評価するか、またこれに対応して板状粒子の構造はどのように変化するかという問題について、以下に検討する。

粒子接近の効果を平均的に評価しようとした最初の試みが Onsager (1949) の排除体積理論である。これは粒子間相互作用を剛体球のように、ゼロか無限大かという井戸型ポテンシャルで表現するものであり、排除体積 V_c (Excluded Volume, あるいは, Covolume) とは、ある粒子の中心が他粒子に対して接近できない体積をいう。例えば半径 r の球形の反発体積をもつ粒子を考えた場合、半径 $2r$ の球内に他球の中心は入り込めないことになるため、この体積は $(4/3)\pi(2r)^3$ となる。ただしこれは一対の粒子に対して成り立つことであり、一粒子については半分の $V_c = 4(4/3)\pi r^3$ である。

以上のように、排除体積は粒子間相互作用の所産として現れるものであり、気体の分子運動を例にとれば、それは理想気体の状態方程式 ($PV = nkT$) から外れるものとなる。これを考慮したものがファンデルワールスの状態方程式であり、分子数 n の気体が ① 反発力による排除体積 V_c と ② 弱いファンデルワールス引力項 a をもつとき、状態方程式は、

* 岩手大学農学部 〒020-8550 岩手県盛岡市上田 3-18-8

** 岩手大学大学院連合農学研究科 〒020-8550 岩手県盛岡市上田 3-18-8

キーワード: モンモリロナイト, 排除体積理論, 降伏値出現, 構造変化

$$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nVc) = nkT \quad (1)$$

で表される。これに基づき圧力 $P \sim$ 体積 V 曲線を描く(図-3)と、 P は極大・極小値をもつ。これは実在する気体を等温圧縮するとき、理想気体の状態方程式から外れて圧力一定のまま体積減少する様子を描いており、現実的には気相→液相への相転移に対応するとされている。

板状粒子のサスペンション(懸濁液)については、どのように考えればよいだろうか。直径 d 、厚さ Th の円板状粒子(実体積 Vp)について、その回転楕円体よりやや大きい体積を排除体積 Vc とすれば、これは次式で表される。

$$\frac{Vc}{Vp} = \frac{\pi \cdot d}{4Th} \quad (2)$$

ここでモンモリロナイトの軸比 $d/Th=300$ とおけば、サスペンションの実固相率が0.3%であっても、上式の右辺を乗ずれば、排除体積率 $\approx 70\%$ となり、見かけ上、極めて密に充填された状態になっていることに対応する。これは膨潤性粘土懸濁液が、1%未満の固相率でも十分な降伏値を呈しゲル化するという実験事実

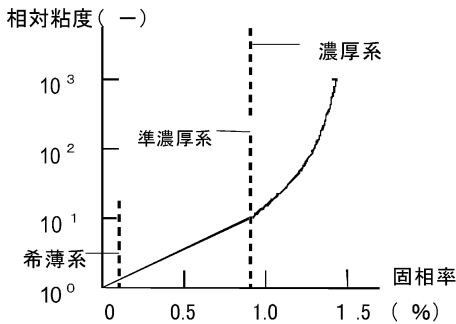


図-1 モンモリロナイト懸濁液の粘性変化

(Norrish, 1954) からも納得のいくことである。

先に気体分子の状態方程式を求めることにより、系の圧力変化に伴う気体⇌液体間の相変化を対応づけた。一方、板状粒子が水に分散した懸濁液において、系の圧力は浸透圧として評価されるので、固相率の増加に伴う浸透圧の変化を検討することが求められる。

直径 300 nm で厚さを無視できるほど薄い平板状粘土粒子について、浸透圧を固相濃度(重量)の関数として求めた例を図-4 (Forsyth, et al., 1978) に示す。濃度増加に伴い浸透圧が単調に増加するものの、ある濃度からは一定値を保ち、さらに再び増加に転ずる傾向が見てとれる。この希薄な領域では粒子構造はランダムで等方的であるのに対し、ある閾(しきい)値を超すと系は一方方向に配向した異方性を示すようになることされている。したがって浸透圧一定の領域は、等方的で大きな排除体積を有していた系が、粒子数の増加により間隔が狭まり、粒子群が配向し始めることによって排除体積が低下し、この効果が粒子数増加の項を相殺することにより、浸透

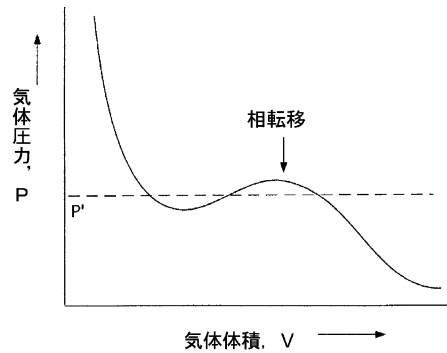


図-3 ファンデルワールス気体の相転移

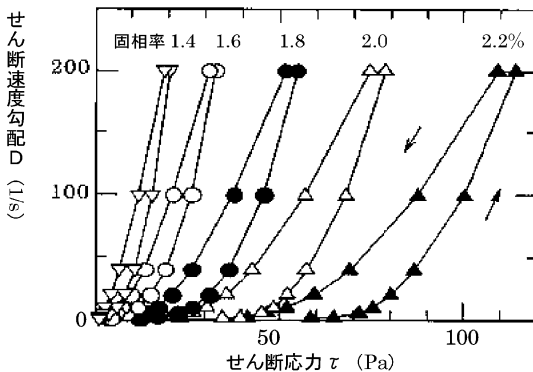


図-2 Na-モンモリロナイト懸濁液の流動曲線における時間的变化(間隙溶液濃度 0.003 mol/L)

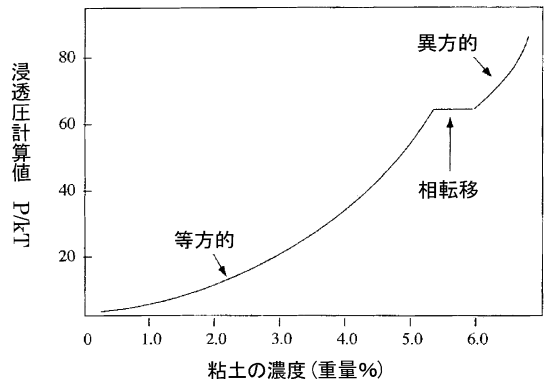


図-4 平板状粘土コロイドの浸透圧計算値 (Forsyth ら, 1978 より一部改変)

圧 p が一定に保たれるとみることができる。したがってこの領域は、異方性⇔等方性という粒子構造の変化に対応したものと予測できる。

2.2 モンモリロナイトゲルの粒子構造変化

これらの粒子構造の変化は、液晶での知識を援用して図-5のように模式化される (McBride, *et al.* 2002)。このうち等方的 (isotropic) な配列はもちろんのこと、異方的な (nematic) な配列についても、遠達力があまり支配しないものであると推察されている。以上の粒子モデルを裏付ける観察結果も近年報告されている。例えば偏光顕微鏡を用いた複屈折観察法により、懸濁液中で結晶性粘土鉱物の局所的な配向構造を捉えることができる。Gabriel, *et al.* (1996) は様々な粒子濃度と間隙溶液 (NaCl) 濃度のスメクタイト懸濁液について、複屈折観察から図-6

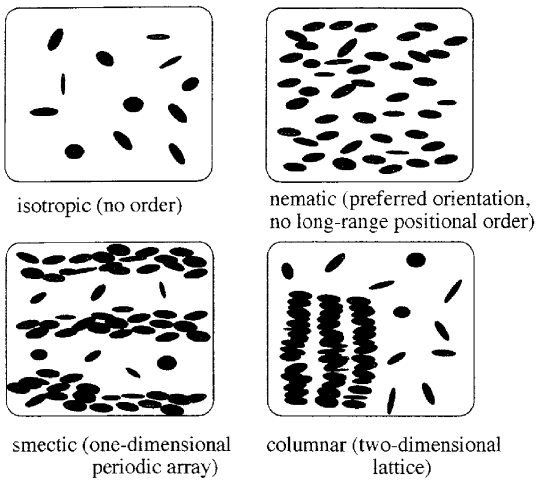


図-5 板状粒子サスペンションの粒子構造モデル模式図 (McBride, M.B. ら, 2002 より)

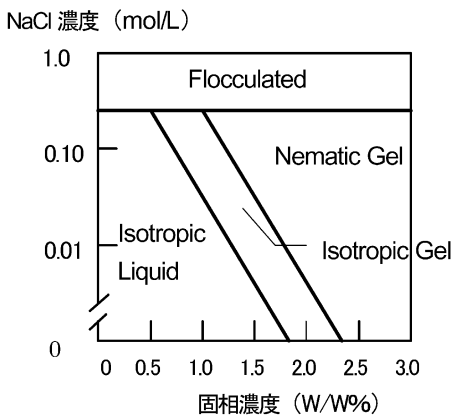


図-6 Na-スメクタイト懸濁液の相図 (Gabriel, J.-C. ら, 1996 による)

のような相図を得ている。これによれば希釈した間隙溶液では 2.5 (重量%) = 1.0 (体積%) の固相濃度以上で Nematic なゲルが認められており、この傾向は 1.2% 以上のスメクタイト懸濁液で秩序だった相が観察されると指摘した初期の Langmuir (1938) の考え方と合致する。また 0.3 mol/L の NaCl 濃度では非可逆な凝集相も認められている。

ファンデルワールス気体の相転移を考えると、これには気体分子間の弱い引力項が大きな役割を果たしていた。これに対しスメクタイト懸濁液では、ゲルの状態変化に間隙溶液濃度と粒子濃度、すなわち粒子間の拡散電気二重層反発力と粒子間吸引力のバランスが、大きく関与していることが分かる。ここでは、希薄で等方的な系が、これよりも濃厚ではあるものの粒子が配向構造をもち、小さな排除体積を有する異方的な系と共存し、圧力一定の相転移を生み出すのである。

3. 降伏値の出現と変化の非可逆性

3.1 流動曲線における降伏値の出現

モンモリロナイト懸濁液の固相率を 1% 以上に増加させて、そのせん断流動曲線を測定する (図-7) と、曲線は非線形となりせん断応力軸に切片をもつようになる。降伏値 τ_0 (Pa) の出現である。特にせん断速度 D の増加に対して粒子構造が破壊されることにより、せん断応力 τ の増加が鈍化する Shear-thinning な系について、 τ は次のような D の非線形関係で表されることが知られている。

$$\tau = aD^n + \tau_0 \quad (n < 1) \quad (3)$$

Herschel-Bulkley 式とよばれるこの実験式において、 a と n は特に物理的な意味を持たないが、 τ_0 は降伏値として、系全体にわたる粒子構造形成の定量的尺度となる。すなわち $\tau > \tau_0$ のせん断応力において、試料は初めて回復不可能な変形を生じて (降伏して) 流動する。ペーストなどの液体ゾルのように、わずかなせん断応力であっ

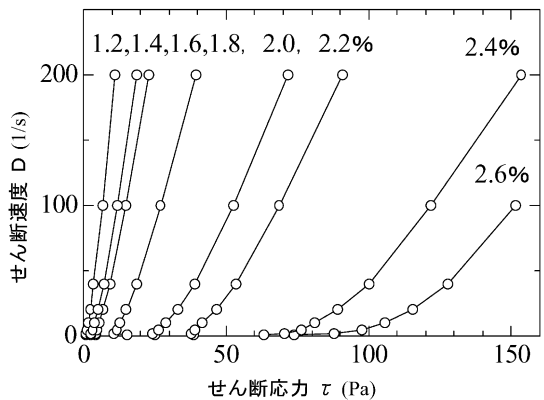


図-7 モンモリロナイト懸濁液の流動曲線

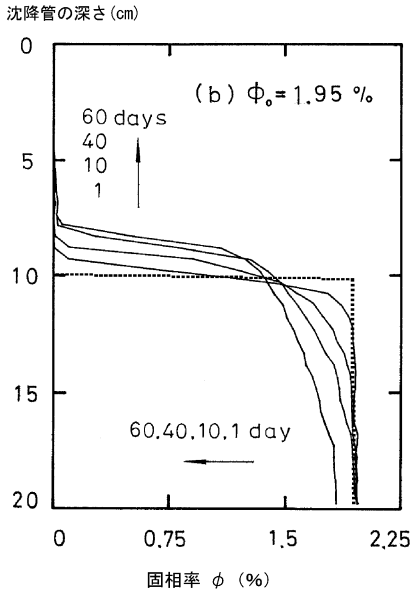


図-8a 固相率分布の経時変化<膨潤>

ても長時間をかけてゆっくり流動する材料と異なり、流動にあたりせん断応力の閾（しきい）値が生ずるゲルの場合は、その流動に非可逆性がみられることとなる。

例えば図-8aは、初期固相率1.95%のモンモリロナイトペーストを垂直なカラムの下部10cmにセットし、この上に10cm分のイオン交換水を加え、静置したときの固相率分布の経時変化をみた（藤井克己, 1993）ものである。粒子に作用する各種の力を考えると、流動の降伏値（=摩擦力）が一定程度の値をもつため、〔粒子間の上向き反発力〕-〔粒子への下向き重力〕の値が、降伏値を上回るところで、わずかな上昇移動が観察される。このため粘土ペーストの膨潤挙動は、60日間を要して2cmあまりと極めて小さいものである。

図-8bは、初期固相率2.0%のモンモリロナイトペーストを前と同様の沈降管に10cmまでセットし、10cm分のイオン交換水を加えた後、フタをして直ちに反転して静置したときの固相率分布の経時変化をみた（高橋孝志ら, 1996）ものである。この場合は〔粒子間反発力〕+〔下向きの重力〕が降伏値を上回る領域で粒子の沈降が生じ、固相率は減少する。沈降管の下半分では、沈降した粒子が底にあまり堆積せず、むらなく均一に膨潤し拡散している様子がうかがえる。

膨潤現象をみた図-8aに比べ、沈降現象をとらえた図-8bの方が、固相率の時間的な変化はかなり大きい。これは下向きの重力項が、膨潤では粒子移動とは逆に作用するのに対し、沈降ではこれを促進するように働くからで

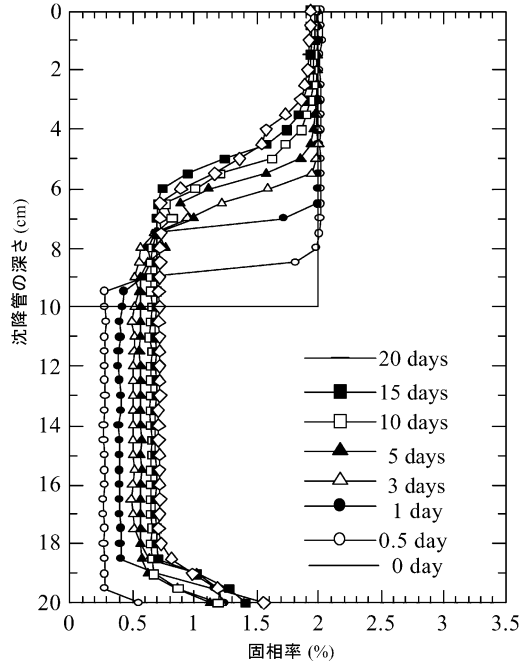


図-8b 固相率分布の経時変化
(初期固相率=2.0%, 管径=5.0 cm)

ある。また粘土ペーストの示す降伏値は摩擦力として、常に運動に逆らって作用するために、両方の固相分布は無限時間経過しても一致することがない。このように粘土ペーストにおいて、降伏値が発達し系がゲル化することは、粘土・水系の時間的な変化に非可逆性をもたらすこととなる。

3.2 アッターベルグ限界と降伏値

せん断流動曲線に現れた降伏値 τ_0 は、 $\tau \sim D$ の測定値に Herschel-Bulkley 式をあてはめて非線形回帰することにより求められる。図-7のモンモリロナイト懸濁液の結果から、固相率 ϕ ごとに降伏値 τ_0 を求めて図-9に示す。この図には、図-7に示していない固相率 $\phi = 0.8 \sim 1.2\%$ の結果（□印）も併記し、両対数表記しているが、これらのプロットをすべて同等に評価し回帰式を求めると、 $[\tau_0 \propto \phi^{7.24}]$ と、降伏値は固相率の7乗強という高い依存性を示す。通常の固・液分散系における ϕ の3乗という依存性に比べ、これは極めて高い数値である。

ここではその原因には触れずに、『この関係を固相率3%以上の試料についても適用できるか』という点を検討する。土質試験において力学的な性状が変化する転移点として、アッターベルグ限界が知られている。固相濃度が増加するにつれ、液体的な性状が薄れ降伏値が生ずるとともに塑性体へと移行し〔液性限界〕、さらに水分が減少するとボソボソパサパサと半固体状へと変化する

〔塑性限界〕とされている。これらの両限界は、JIS（日本工業規格）に基準化された方法で測られ、それらの水分状態は含水比で表される。その測定方法は比較的簡便で測定上の誤差を排除しやすいものの、これらがどの程度のせん断強度に対応しているかという点については、あまり明確ではない。

Atkinson (1993) によれば、液性限界 (LL) と塑性限界 (PL) に対応するせん断強度をそれぞれ、LL : 1.5 kPa, PL : 150 kPa としている。このせん断強度が、せん断変形におけるゲルの降伏値 τ_0 [Pa] に対応すると考え、これと試料固相率 ϕ [%] との関係を表す実験式

$$\tau_0 = 0.119 \times \phi^{7.24} \quad (4)$$

に代入すれば、アッターベルグ限界に対応するモンモリロナイトゲルの固相率 ϕ と含水比 ω (粘土の密度を 2.5 Mg/m³ とする) が、次のように求められる。LL : $\phi = 3.68\%$, $\omega = 1.046\%$, PL : $\phi = 6.96\%$, $\omega = 535\%$ 。これに対しそれぞれの実測値は、LL : $\omega \approx 900\%$, PL : $\omega \approx 100\%$ とされており、液性限界 (LL) での対応はよい。このことから降伏値と固相率との関係を表す実験式 (4) は、液性限界付近まで補外して適用することができるというそうである。

3.3 モール・クーロンの破壊基準と粘着力

せん断変形に際して降伏値が発生することは、試料に生ずる垂直応力 σ が極めて小さい場合でも、何らかのせん断応力を有することに对应する。これは $\sigma \sim \tau$ の関係で土の強度を表すとき、せん断応力 τ 軸に切片をもつことに他ならない。またモール・クーロンの破壊基準 (破

壊包絡線) において、一般的な粘性土に現れるとされる粘着力 C の項に対応する。粘土のように水中であっても自立し、形を保つだけの粘着力を有する場合 (図-10 参照), $C > 0$ を示す。一方、砂のように粘着力が乏しい場合は、 $C = 0$ となり、水中にあれば安息角で堆積する (図-10)。また容易に吸水膨張する材料であれば $C < 0$ となり、水中に分散してしまう (図-10) であろう。しかし図-8 でみたように、膨潤性に富むモンモリロナイトペーストであっても、粒子が摩擦力や重力に逆らって分散することは容易ではなく、これは現実的には生じにくい。このように降伏値の出現は粘着力の発生と密接に関わるものである。

次に、試料を側方からの拘束なしに上下に引張る引張試験を考える。このとき試料は、最小主応力、つまり側方圧 $\sigma_3 = 0$ のままで、最大主応力 σ_1 は引張側の (負の) 垂直応力 $-\sigma_1$ を生じ、その限界値に達すると破壊する (図-11 参照)。逆に一軸圧縮試験では、 $\sigma_3 = 0$ を保ちながら σ_1 が増加し、この 2 点を直径とする円がモール・クーロンの破壊基準 ($\tau = \sigma \tan \phi + C$) に接するとき破壊に至る (図-11 参照)。このように一般の土質試験は、一軸圧縮試験や三軸圧縮試験、直接せん断試験など、試料の圧縮状態において破壊強度を求めるものであり、モール・クーロンの破壊基準も $\sigma > 0$ の第 1 象限に限定されている。その意味で $\sigma < 0$ での引張試験は、 $-\sigma_1$ という引張強度を求めるものであり、先の粘着力 C との関わりで興味深いものがある。

これら粘土ゲルの引張強度について信頼すべき測定値は少ないが、これは引張変形に抗する粒子間摩擦力という点で、物体の付着力というべきものである。粘着力 C はせん断変形に対する接線方向の粒子間摩擦力と捉えられるので、全応力 $\sigma < 0$ における破壊包絡線は図-11 の

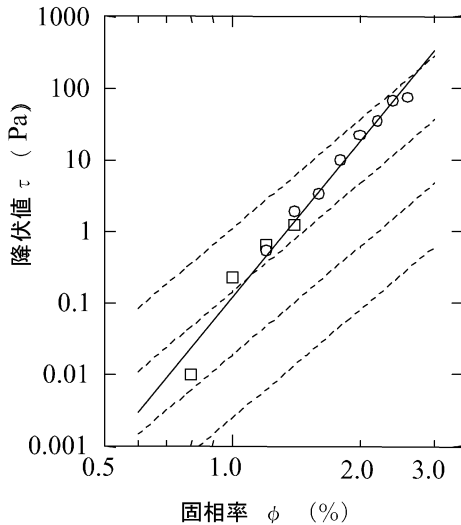


図-9 降伏値の測定値と回帰式 (破線は、 $\tau \propto \phi^5$ の関係を表す)

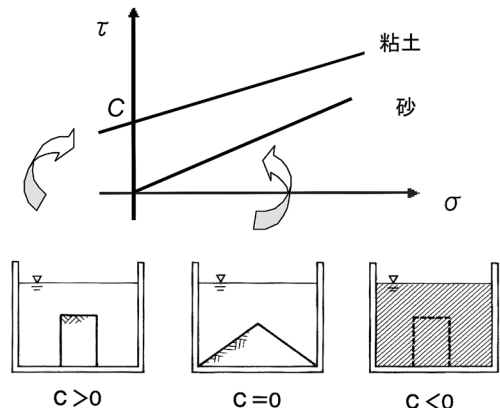


図-10 粘土における粘着力 C の発生

ように円弧を描き、付着力は $-\sigma_t$ の引張強度として粘着力 C とほぼ同じレベルの値を示すものと推察される。このように粘土ゲルにおける降伏値の発生は、そのせん断、圧縮、引張という応力と変形との関係を、統一的に考える上で重要な因子となっている。

3.4 粘土・水系に生ずる非可逆的变化

これまで粘土サスペンションの濃度増加に伴うゲル化と降伏値の出現、さらにこれによって生じる系の非可逆的变化について検討してきた。これらの見かけの力学的変化が、粘土・水系の微視的な粒子構造変化とどのように対応するかという点については、これまであまり明らかになっていない。

図-12は、所定の固相率のモンモリロナイト懸濁液を作成する際に、(a) 0.01N の NaCl 溶液を粘土試料に直接混合したもの〔直接混合法〕と、(b) 予め粘土とイオン交換水を混合した上で、等量で2倍濃度 (0.02N) の

NaCl 溶液と混合したもの〔2段階混合法〕について、せん断流動曲線を測定し比較したものである。直接混合法で得られた結果は、せん断速度の上昇→下降におけるせん断応力の低下が大きくヒステリシスが見られる。またこの傾向は固相率が大きいほど明瞭である。2段階混合法では、これが固相率2.2%においてわずかに見られるにすぎない。

どちらの試料作成法をとっても、バルクの溶液濃度は最終的に等しい値 (=0.01N) をとるはずである。しかし試料の調整法の差異により、このように流動曲線に違いが現れることは、試料と溶液の混合の手順により、静置しても回復しない非可逆的变化が、系に生じていることを物語っている。せん断速度の上昇から下降に至るヒステリシスループの面積は、粘土・水系の単位体積に生じたエネルギー変化量に対応し、このことは直接混合法の方が、試料中の物性変化ひいては粒子構造の変化もはるかに多いことを示唆している。

このような試料調整法の差異が、サスペンション中の粘土粒子構造にどのように影響するか検討することは、重要である。ただし、モンモリロナイト懸濁液の間隙溶液濃度を変えた試料について、走査電子顕微鏡 (SEM) により、粒子構造の変化を観察した例はあまり多くない。これはモンモリロナイトが高い膨潤性を有するため、低い固相率でゲル化し、SEM 観察のための凍結乾燥処理により構造を保つことが困難なためである。この中で Osipov, et al. (1978) は、蒸留水と 0.5N-NaCl 溶液を混合したモンモリロナイトペーストについて、粒子構造を観察 (図-13) 比較し、蒸留水を混合した場合に細かな間隙が形成されることを明らかにしている。

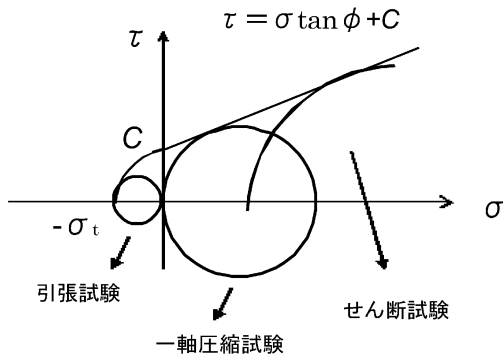


図-11 モール・クーロンの破壊基準と引張試験

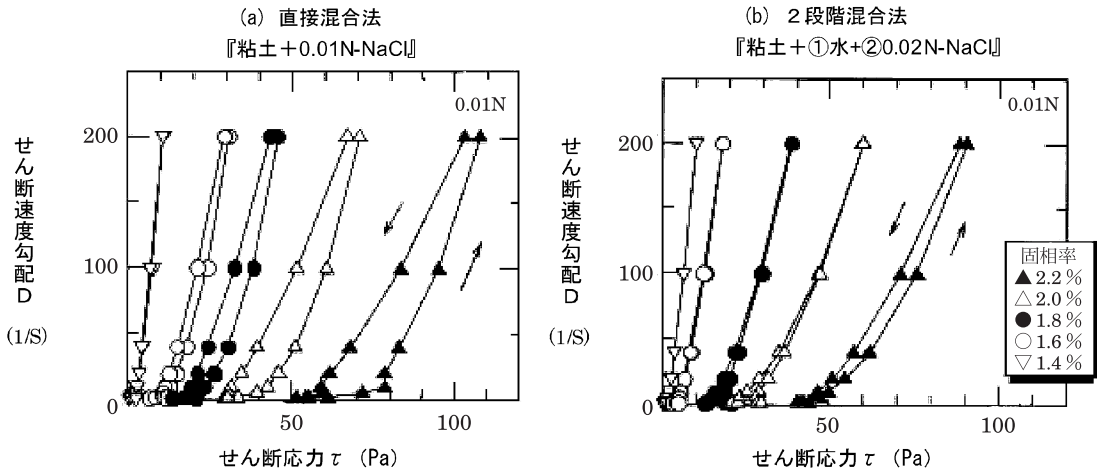
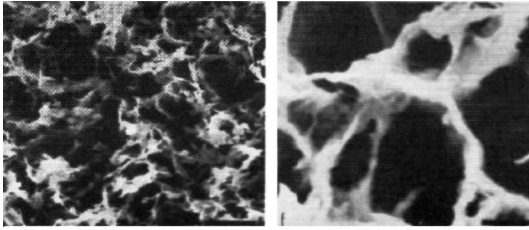


図-12 試料調整の差異による流動曲線の変化



+蒸留水

+0.5N-NaCl 溶液

図-13 間隙溶液の差異が懸濁液の粒子構造に及ぼす影響 (Osipov ら 1978 による)

ハニカム状のその固体壁は、0.5 N-NaCl 溶液を混合したものに比べて、薄く弱々しいものに見える。しかし図-12の結果に基づくなら、2段階混合法により、最初、イオン交換水と混合して生じた粒子構造は、その後の溶液混合によっても、容易には変化しないものと示唆される。図-13にみられる程度の固相率のモンモリロナイトペーストで、その降伏値はたかだか数百 Pa であろう。しかし粒子構造の組み換えを阻止するには、これでも十分な大きさであるとみることができる。

4. おわりに

土質力学において「過圧密状態」という、試料の応力履歴を表わす考え方がある。例えば堆積粘土が、過去に受けた载荷により最大 σ_{max} の応力を生じたとき、現時点での応力が σ_{prs} で、 $\sigma_{max} > \sigma_{prs}$ であるなら、試料は過圧密状態にあるという。この場合、現在の応力 σ_{prs} に対応する固有の間隙比 e よりも、小さい値 e' に押し止められ圧縮されているといえる。しかし、試料が吸水膨張して、本来の間隙比 e まで回復することはない。数百 kPa に発達した摩擦力が、粒子と水との相対的な移動を阻止しているからである。その点で過圧密状態とは、濃厚な粘土・水系の力学的性質に非可逆的な変化が生じたものとみることができる。

前章で述べた粘土・水系における降伏値の発生、濃度増加に伴う摩擦力の発達、これらにより派生する系の非可逆的な変化は、何れも互いに関連したものであり、粘土ペーストに限定されることなく、より濃厚な系へと適用できるものと期待される。しかしながら、その定量的な解析に対する取り組みは、依然立ち遅れているといわざるを得ない。モンモリロナイトペーストについても、図-6にみるように固相率 (=体積濃度) で1%前後までの粒子構造変化を実験的に把握しているに過ぎない。これら Nematic なゲルにおける粒子構造を定量的に把握し、巨視的な力学的性質を理論的に導くこと、さらにこ

れをより濃厚な系へと展開する試みが、現在、強く求められている。

引用文献

- Atkinson, J. (1993) : An Introduction to the Mechanics of Soils and Foundations. 76-77, McGraw-Hill, London.
- Forsyth, P., Marcelja, S., Mitchel, D.J. and Ninham, B. W. (1978) : Stability of Clay Dispersions, 17-25, in Emerson, W.W. *et al.* (ed.) Modification of Soil Structure. Wiley, New York.
- 藤井克己 (1993) : モンモリロナイト懸濁液における粘土粒子の拡散移動. 農業土木学会論文集, **163** : 71-78.
- 藤井克己・高橋孝志・中石克也 (1996) : モンモリロナイトのせん断流動特性と降伏値について. 農業土木学会論文集, **186** : 53-60.
- Gabriel, J.-C., Sanchez, C. and Davidson, P. (1996) : Observation of Nematic Liquid-Crystal Textures in Aqueous Gels of Smectite Clays. J. Phys. Chem., **100** : 11139-11143.
- Langmuir, I. (1938) : The Role of Attractive and Repulsive Forces in the Formation of Tactoid, Thixotropic gels, Proteins Crystals and Coacervates. J. Chem. Phys. **6** : 873-896.
- McBride, M.B. and Baveye, P. (2002) : Diffuse Double-Layer Models, Long-Range Forces, and Ordering in Clay Colloids. Soil Sci. Soc. Amer. J., **66** : 1207-1217.
- Norrish, K. (1954) : The Swelling of Montmorillonite, Discuss. Faraday Soc., **18** : 120-134.
- Onsager, L. (1949) : The Effect of Shape on the Interaction of Colloidal Particles, Ann. N.Y. Acad. Sci. **51** : 627-659.
- Osipov, V.I. and Sokolov, V.N.(1978) : Microstructure of Recent Clay Sediments Examined by Scanning Electron Microscopy. In Whalley, W.B. (ed.), Scanning Electron Microscopy in the Sediments, Geo Abstracts, Norwich, 29-40, England.
- 高橋孝志・藤井克己・藤崎浩幸 (1996) : ピンガム降伏値を有するモンモリロナイト懸濁液の沈降挙動について. 農業土木学会論文集, **186** : 61-67.
- 嵯峨美由紀・石川奈緒・藤井克己・藤崎浩幸 (2001) : モンモリロナイト懸濁液の流動特性の塩濃度依存性. 農業土木学会論文集, **212** : 23-30.

受稿年月日: 2004年3月9日

受理年月日: 2004年3月22日

藤井氏講演に関する質疑

宮崎 毅 (東京大学大学院農学生命科学研究科) :

宇宙船のような、重力のない場で今の実験や理論を考えた場合、全く同じになるのでしょうか。それとも違うのでしょうか。言い換えると、外力の場の中で起きる現象として見ているのか、それとも外力に影響されないより普遍的な現象として見ているのかということです。異

方性というのは重力方向の異方性なのか、それとも違うのか、と思いながら講演を聞きました。

藤井 :

宇宙船の中でも同じ結果が得られると思います。重力の存在はある方向に向けようとする触媒的な働き、すなわち板状粒子が揃う、揃わないということのきっかけになるのではないかと思います。

第45回土壌物理学会シンポジウム総合討論

吉迫 宏*・井上久義**

Discussion in the 45th Symposium, JSSP

Hiroshi YOSHISAKO* and Hisayoshi INOUE**

* National Institute for Rural Engineering, Kan-nondai 2-1-6, Tsukuba,
 Ibaraki, 305-8609 Japan

** National Agricultural Research Center for Western Region, Ikano-cho 2575, Zentsuji,
 Kagawa, 765-0053 Japan

2004年11月22日に岡山大学五十周年記念館において開催された「第45回土壌物理学会シンポジウム—土壌物理における界面科学と計測—」での総合討論(座長: 溝口 勝, 取出伸夫の両氏)の概要を報告する。

はじめに

座長(溝口 勝: 東京大学大学院農学生命科学研究科):

本日のタイトル「土壌物理における界面科学と計測」に沿って、次の順に焦点をあてて議論を進めたいと思う。まずはじめは本日の発表に対する個別の質問を受け、その後に土壌物理と界面科学との関わりについて議論し、そして最後に本日のもう1つのテーマである計測について議論を進めたいと思う。

座長(取出伸夫: 佐賀大学農学部):

まず、質問票で寄せられた質問について、各講演者より回答を頂きたい。

軽部氏への質問

座長(取出):

九州大学の坪さんから軽部さんに、「アロフェンにおいて、分散するほど保水性が低くなるのはどのように説明できるか」という質問が寄せられている。

軽部重太郎(茨城大学農学部):

分散した方が保水性は下がる。分散する時には粒子同士が反発し合って膨潤するようにも思えるが、飽和しているので負圧をかけると体積が縮まろうとする。その際に分散しようとする反発力がかえって潤滑油のような役割をして体積は小さくなる。却って凝集してしまった方が弱いけれども骨格のようなものが出来て、その隙間に

水が保持されるようになる。このような説明が成り立つと思う。この現象は一般的に見られ、ふつうの粘土でも凝集した方が体積は大きくなる現象が見られる。沈降堆積などの場合でも同じことが言える。

座長(取出):

座長から1つ質問をする。今日のお話は細かいことを対象にされているのであまり関係ないことは重々承知しているが、最近、私は熊本のクロボク土の水分保持特性を測定している。クロボク土は団粒状の構造をしていて、排水時には最初大きく排水した後、基質部からゆっくりと排水するという関東ロームなどにもよく見られる2段階の保水特性を示す。熊本県内の幾つかの場所で採土した試料についてその保水特性を調べているが、排水時の特性が場所によって結構違っている。採土地点によって構造特性が異なるということはどうしてなのか、その支配要因が何なのか疑問に思っている。粒団間隙の大きさは結構大きくて0.1~0.2mmというスケールであり、アロフェンの中空構造のスケールnmオーダーとは大きく違うとは思いますが、ご意見を伺いたい。

軽部:

アロフェンやイモゴライトの保水性は自然の土とは全く違うことは私も感じている。自然では、火山灰が降り積もり堆積して風化していく中で水や動物、植物の影響を受けて構造が形成されていく。アロフェンやイモゴライトは風化の過程で生成されるものであるが、自然の構造も同じように風化の過程で形成されるものであり、アロフェンやイモゴライトが作っているものではないと思っている。

火山灰土の保水性試験をする時、火山灰土は構造を

* (独)農業工学研究所地域資源部 〒305-8609 茨城県つくば市観音台 2-1-6

** (独)農業・生物系特定産業技術研究機構近畿中国四国農業研究センター傾斜地基盤部 〒765-0053 香川県善通寺市生野町 2575

キーワード: 土壌物理, 界面科学, 計測法



写真-1 シンポジウム会場風景

持っているため、言われるように最初大きく排水した後ゆっくりとした排水をする、つまり大きな間隙から排水した後、小さな間隙から水が抜けていくという排水特性(保水特性)を示すことが良く知られている。この特性とアロフェンやイモゴライトが示す保水特性とは間隙の大きさが違うので全く違うものになると考えている。

採土場所によって保水特性が異なってくるということは、乾いている地点と水分状態の高い地点では形成される構造がかなり異なってくることも理由としてあげられると思う。

近藤氏への質問

座長(取出):

次に近藤さんへいくつか質問が寄せられている。九州沖縄農業研究センターの久保寺さんから、「諫早湾粘土と有明干拓粘土の有機物成分の差は量的な違いのみか、あるいは質的な差があるのか。また、量的にせよ、質的にせよ、その差をもたらした原因は何か。その差が沈降速度に対し、どのような機構によって影響しているのか」という質問があった。

近藤文義(宮崎大学農学部):

有機物成分の量は諫早湾粘土が3.7%、有明干拓粘土が3.2%で量的な違いは殆どないと考えている。

久保寺秀夫(独)農業・生物系特定産業研究機構九州沖縄農業研究センター):

質の違いが沈降性に効いているということか。

近藤:

質の違いについてまで踏み込んで調べてはいないが、量的な違いが無いので質的な違いが両者の差を生じさせているのではないかと考えている。

久保寺:

そうすると、有機物の違いがどのような過程で生じたかということもこれからの課題ということか。

近藤:

そうだ。諫早湾粘土と有明干拓粘土は塩濃度やカルシウム含有量が大きく異なるが、イオン交換処理しこれらを同一条件にして沈降速度を測定しても、結果は両者とも自然状態のものと変わらなかった。これに対して有機物を除去して実験した場合には、両者の沈降速度の間に差が無くなってしまったことから、有機物成分が沈降速度の支配要因であると結論付けた。有機物成分の質の問題は、現在のところこの研究ではペンディングとなっている。

取出(座長):

次に鹿児島大学の宮本さんから、質問が寄せられている。

宮本英揮(鹿児島大学大学院連合農学研究所):

要旨の Fig. 1 で単粒子自由沈降、凝集性自由沈降、界面沈降、圧密沈降の4つの沈降形態が示されているが、Fig. 1 から溶液のイオン濃度が低くなるほど、界面沈降よりも凝集性自由沈降になり易いことが判る。一方、Fig. 2 では、低濃度つまり凝集性自由沈降が生じる場合は、界面沈降が生じる高濃度よりも短時間で沈降しているように見える。低イオン濃度でみられる凝集性自由沈降の方が急速に沈降する理由について、考えを聞かせて頂きたい。

近藤:

界面沈降は溶液濃度がある程度高い時に起きる。これに対して凝集性自由沈降は希薄状態でフロックが単独で落下していく現象なので、界面沈降のような明瞭な界面が形成されない。界面沈降は含水比でいうと1,500~4,000%の状態が生じるのに対して、凝集性自由沈降は5,000%以上の状態で観察される。界面沈降の場合はスポンジみたいなものがふわふわ落ちていくので、実験に用いるシリンダーと沈降する土粒子群との間の摩擦抵抗で凝集性自由沈降に比べて沈降速度が遅くなるものと考えている。

宮本:

Fig. 1 から土粒子濃度が高い場合に界面沈降が起きやすいということは分かるが、同じ土粒子濃度においても、イオン濃度が低い方が急速に沈降すると理解してよいのか。拡散二重層の考え方からすると、イオン濃度が低いほど沈降に時間がかかるという模式図とは逆の傾向が出ると推察されるが、その点はどのようにお考えか。

近藤:

この模式図は一般的なもので、溶液のイオン濃度が低くなれば粒子の結合力が弱くなるので、それで界面が見えにくくなるという理解で良いと思う。

宮本:

私にはイオン濃度が低い方が早く沈降するという模式

図に見える。

近藤：

溶液濃度が低いとフロック間の相互作用は少なくなる。大小様々なフロックが形成され、溶液のイオン濃度が低いとこの場合固体の量も少ないので、大きいフロックが先にどんどん落ちていく。そして小さいフロックが後から追従して落ちていくと考えると、界面が先に観察されないと考えられる。そのことをこの模式図で示したつもりだ。

宮本：

粒子間作用力の外に、粘土粒子同士の結合形態やフロック内部の透水性を考慮しなければ説明がつかない現象だと思うが、いかがお考えか。

近藤：

同じ土に関して言えば、沈降速度に影響するのはフロックの密度の違いだけではないか。ただ、諫早湾粘土と有明干拓粘土といった別の土を比較する時にはフロックの形態や構造の違いが大きな問題になると思う。

櫻井氏への質問

座長（取出）：

つぎに櫻井さんに対して東京農工大学の鈴木さんから質問が出ている。

鈴木満智子（東京農工大学大学院連合農学研究科）：

現在、カオリナイトのPZCを電位差滴定法で測定している。カオリナイトに溶液を入れた直後のpHは安定しない。安定するまで待つと、CO₂の影響が出ると言われている。どの時点のpHを測定したらいいのか、pHの測定法についてアドバイスをお願いしたい。

櫻井克年（高知大学農学部）：

土の種類にもよる、砂っぽい土、特に農業に使っていない自然状態の土はECが非常に低い、つまりイオン強度が低い状態になり、pHが不安定になる。pHを測定するというのは水素イオン濃度を測定することなので、水素イオンの強度が弱いとpHはどうしても不安定になる。例えば、火山灰土などで中性に近い、pH 6~7を示すような場合には測定が非常に難しい。

このような場合、はじめに水ではなく1 mmolとか0.1 mmol位の薄い塩溶液を入れてpHを測定する方法がある。このようにすると、ある程度pHを安定させて測定することができ、これが一番いい方法だと思う。またほかの方法としては、攪拌回数と測定時間を決めて測定するやり方がある。例えば、20回なら20回かき混ぜて電極を入れた後、3分後に測定するというように決めて測定するというやり方で、要するに全て同じ条件で測定するということだ。ただし、この時、電極からはKCl

が出て来るので、あまり電極を長く入れておくのは良くない。どちらかのやり方で試してみたい。

座長（取出）：

もう一点、九州大学の大坪さんから質問が寄せられている。

大坪政美（九州大学大学院農学研究院）：

鉄は結晶度が高いほどPZCが低いとのことだが、これはどういう理由からか。

櫻井：

最初の非晶質の段階では、構造が定まっていない。OではなくOHが多い状態にある。この時点ではPZCが8前後と高い。表面のOHは、脱水反応が進むにつれて結晶化が進む。ついにはFe₂O₃のような形となり、殆ど鉄と酸素の原子だけという状態になる。この時点ではかなり中性の方に近づいていく。要はハイドロキシルが付いている、それも沢山付いている状態というのは、どちらかといえば負、つまり酸素に引っ張られてアルカリの方に寄る。それがハイドロキシルを失っていき、アルカリ性から中性の方に戻っていき、最終的に中性付近で落ち着くということだ。

大坪：

例えば、フェリハイドライトとゲイサイトなんかを比べるとゲイサイトの方が低いのか。そして、それは結晶度が高くなるとOHの関与する部分が少なくなるということか。

櫻井：

そうだ。OHの陰性度が高い程、荷電ゼロ点が高い。

大坪：

あらゆる荷電の部分が少なくなるということか。

櫻井：

だんだん量自体も減っていく。要は鉄はカチオンでありOHはアニオンなので、アニオンの比率が高い化合物の方がpHと荷電ゼロ点は高くなる。

土壌物理と界面科学の接点

座長（溝口）：

次に土壌物理と界面科学との関わりについて議論を進めたいと思う。議論の叩き台として、土壌物理と界面科学のそれぞれを考えてみたい。土壌物理学学会の会則には、「農業技術及び環境科学の発展に貢献することを目的とする」ことが明記されており、土壌物理をさらに農学と環境科学に大別して考えてみる。土壌物理の一つの特色としては、計測があって、その結果をうまくモデリングして、また実際にフィードバックしていくというモデル論的な流れがある。その中でも特に水の動き、あるいは塩分の動きという移動論を土壌物理は得意としてき

たので、その辺と界面科学についての議論を深めたいと思う。そして最近だと環境科学ということで、先ほどのイリノイ大学のスツーカーさんの講演にもあったように、重金属の問題、それからレメディエーション、バイオレメディエーション、そういうところで界面科学がどう繋がっているのかということも議論の一つのポイントと思っている。

それから土質力学の基礎としてのソイルメカニクスと界面科学のあたりを論議していけるのではないかというのがもう一点。また、これはアプリケーションとって良いのか判らないが、スツーカーさんの講演の中で私が面白いと感じたのは、鉄酸化物が土壌中にある土壌微生物を刺激するのに非常に効いている、だからバイオレメディエーションのためにそれを研究しているんだというニュアンスがひしひしと伝わってきたという点である。我々はベーシックサイエンスとアプリケーションを分けたがるが、実はスツーカーさんの話にはベーシックな部分もあり、それを何のためにやるのかということも明確になっている。その辺をこの学会の中でも議論する必要があるのではないか。界面科学をやりながら、実はインダストリーと関わりを持ち、必ずその自分たちのベーシックサイエンスがここに繋がっているんだ、ということ強くアメリカ流にやっておられるので、この辺についてのコメントをスツーカーさんに頂けたらと思う。

それではまず土壌物理と界面科学の接点について議論していきたいと思う。質問票では、講演者全員に対する質問ということで、東京大学の宮崎さん（宮崎毅：東京大学大学院農学生命科学研究科）から「界面科学はとても重要だということは各発表を聞いて良く判った。そこで、農業や環境に関わる土壌中の水移動や物質移動と今日のお話のような界面科学の橋渡しについて、各発表者のご意見を伺いたい。私はこのような状況の下ではモデリングの研究が不可欠であり、それが界面科学を活用する一つの方法だと理解している」という質問、および意見を頂いている。もう一つ、岡山大学の石黒さんから、同じく全員に対して「土壌中の諸現象を理解し、今日の課題を解決するためには、どのような研究の取り組みが今後重要と考えるか」という質問を頂いている。まずは講演者の皆さんに、これらについてコメントをお願いしたい。

軽部：

私は学生の頃、いや子供の頃から関東ロームが目の前にあったということで、関東ローム、火山灰はどんなものなんだろうと非常に関心を持っていた。関東ローム、火山灰土は水を沢山含んでいて、乾くと性質が変わるということを学んできて、その中身は何だろうという関心が

私にとって中心だったと思う。今、私はアロフェンとかイモゴライトをやっているが、それで終わるつもりはなく、それは火山灰土の物理性を理解するための一つのステップだと認識している。最終的には、もっと自然の土を理解するように持っていきたいと思っている。とにかく、土そのものの理解を深めることによって、色んな応用の場が広がるのではないかと思う。

近藤：

私の場合もともと諫早湾干拓のフィールドを研究の対象にしていた。そして、諫早の比較対照として有明干拓の土壌についても実験をやってきた。実際の土木の現場では、沈降と自重圧密がフィールド上の問題となっていて、私は海水中の条件を中心に実験をやっていたが、初期の含水比の違いによって界面沈降と圧密沈降が今回紹介したように分けられるということが判った。圧密沈降の部分に関してはクラシックな自重圧密の理論、日本でいうと三笠の圧密理論に圧密中の粘土層厚と C_v (圧密係数) の変化を組み込んだ理論で割合良く説明できる結果が得られている。それに対して界面沈降の現象についてはコロイド科学のキンチという人の沈降理論があるが、それに当てはめようと思っても諫早湾粘土と有明干拓粘土の違いが通常の土質力学では説明出来ないという問題にぶち当たった。粒度組成も変わらない、土粒子密度も変わらない、液性限界も塑性限界も変わらない、そういった非常に似通った土なのに沈降速度が大きく異なるということでこの研究がスタートした。私としては、界面科学を本日の講演で藤井さんが言われたように土質力学の基礎として位置づけている。

櫻井：

私は本日参加させて頂いて、発表もさせて頂いて色々言いたいことがある。土壌物理のこれまでの仕事というのはベーシックサイエンスを中心としている。それも土壌物理の人は土壌肥料学会の中でもまじめな人が多いので、皆さんかっちりした仕事をされていた。また、現場は現場で試験場の方とかが沢山いて、やはり現場の問題をきっちり調査されたり、調査に対応した測定法を開発したり、実際に現場で実験されたり色んなことをされて来たと思っている。ただ、最近は環境の問題を取り扱わなければいけないような状況に追い込まれつつあると、客観的に見ている。

本日のお話の中で、先ほど取出さんも言われていたが、同じ火山灰でも排水特性が異なるという話があった。これは極めて当たり前のことと思うし、同じはずがないと私なんかは思う。私にとっては「同じような」という発言が出るところがむしろ不思議なことだ。土壌はものすごくヘテロな集合体で、例えばアロフェンのミク

ロの話現場の土壌の話に当てはめようと思っても、それは無理だ。無理といっちはいけないが、マイクロな話とマクロの話繋ぐ色んなものがあり、何が繋いでいるかという犯人探しをもっとしないとその答えは出て来ないと思う。中でも一番大切なのが有機物で、有機物は水や養分の絡みで有機物があること自体がもの凄く影響を与えている。土壌をバルクのマテリアルとして仕事を始めると、有機物が入ってくると極めてややこしくなってしまう。今の海成粘土の話で、同じような質なのにと云われたが、本当に同じ質なのかと私は思っている。そこ自体が違うのではないかと思いつつ話を聞かせて頂いた。有機物は化学的に見て親水性の部分も疎水性の部分も両方あり、イオン特性にしても陰イオンであったり陽イオンであったりしている。また、有機物のサイズは腐植のように何十万、何百万という分子量を持っているものから、易分解性の有機物のアミノ酸のように小さいレベルのものまで様々で、この様なサイズのものが土の中に入っている。大きい有機物の粒子は特に物理的性質に対して密接に関係し、自分のサイズが大きいくことによってアロフェンの粒子の間に余分な隙間を一杯作り出す。小さい有機物はそれらアロフェン粒子をくっつける役割をしていると考えられる。有機物の果たしている役割が化学的に重要なのか、物理的に重要なのか、その見方によって全然変わってくる。そういうところを加味していかないと実際の土壌物理と界面科学の境界、まさにインタフェースの部分がなかなか解決の方向に向かって進まないのではないかと思う。

私は物理化学の仕事をしていて、根はペドロジー、すなわち土壌がどのように生成されたかという学問をベースに仕事をしている。荷電ゼロ点の仕事をしていて、知りたいことはこの土は何でこんな挙動をするのかということで、その一つの手段として荷電ゼロ点をやっているという姿勢でいた。物理化学の人から私のやっている仕事は荒っぽいとかよく言われたが、そのことは全然気にしていない。その展開形として今は9割方、熱帯の仕事をしている。土の風化も日本だけで見ても判らない。日本全国だけを見ても火山灰があるかないかで大きく違っている。まして風化の進行程度は世界中で全く異なっており、それを一つの材料と見て同じベースで考えようというのに無理があると私は思っている。

境界領域で現在やられていることについてだが、生物が入っていないというのが一番落ちている点だと思う。今日のポスター発表で一つだけ、硫酸還元菌のすみかのことを研究された発表があった。発表者の方にも言ったが、水が減少したという物理的環境の変化は判るが、で

は微生物が減少したのは構造が小さくなって生息場所が減少したためなのか、水が減少したためなのか詳細は判っていない。そういう所もはっきりさせていく必要があると思う。

現在、私が物理と界面科学の境界でやっている仕事がファイトレメディエーションだ。どういう視点でこの研究をしているかという、例えばある重金属を取り除きたいというところから研究を始める時、その重金属は土の中でどういう状態であるのかをまず知らないといけない。今の多くのファイトレメディエーションの研究というのは、植物を生やしました、あるいは微生物を入れました、入れた結果これだけ取れました、という段階で終わっている。なぜ取れたのかという視点が全くない研究が殆どだと思う。この土の物理化学性を把握して、この重金属は周りの環境条件が変わったらこのような挙動をとるとか、イオン組成がこんなに変わるとかということをやまず調べる必要がある。それが今の研究では完璧に落ちていると思う。しかも、植物は単に水と一緒に重金属を吸うだけではなくて、土中に有機酸を積極的に出している場合もあるし、根から酵素を出している場合もあるし、そういう色んな現象がいつべんに根圏で起こっている。土中では重金属を根が吸うのが勝つのか、土が引き留めるのが勝つのかという視点でファイトレメディエーションを見ていく必要があると思う。そうすると、そこに土の構造が絡んでくる。土の構造が良いから悪いから水の流れが良い悪い、イオンの移動が良い悪い、微生物のすみかとして良い悪いということが入ってくる。一人で全部するのは無理だと思うが、何人かの人で協力しながら生物のを中心にする人とか、物理をやる人、化学をやる人等とある程度役割分担をしないとたぶん出来ないと思っている。実際、私は今、大学で何人かの人と共同して仕事をしている。

座長（溝口）：

スツーカーさん、界面科学についてインダストリーの面からコメントをお願いしたい。

ジョセフ W. スツーカー（Joseph W. Stucki : College of Agricultural, Consumer, and Environmental Sciences, University of Illinois）：

最初に、土壌物理学と鉄還元作用の接点についてコメントしたいと思う。

現在、自然界において細菌の還元作用によって生物的環境浄化などが実際にどのように行われているのかわかるにすることが強く求められている。こうした作用は、土壌基質中での還元物質や細菌の移動現象と深く関連しているが、細菌は鉱物表面との間でどのような相互作用を発現しているのか、細菌が直接的に鉱物表面と接触し

ているのか、あるいは細菌が還元物質を分泌しながら土壌中に入り込んでいるのか等不明な点が多くある。こうしたことを明らかにしていくためには、土壌化学、土壌物理学、微生物学を総動員する必要がある、また、しなければならぬ重要な分野であると思っている。例えば、純粋培養試験下では、細菌によって粘土が急激に改変されることを示す幾つかの証例が得られているが、土壌中ではこのような劇的な変化を示す例は見つかっておらず、土壌中では、細菌によるこうした作用を大きく減じるような何かが起こっていると考えられている。こうした現象において、細菌と粘土鉱物、土壌孔隙、土壌水、溶質等との間の全ての相互作用は、おそらく深く関連し合っているものと思われる。

さて、工業面での粘土界面の応用については、まず、粘土鉱物中の鉄の状態変化が、粘土のレオロジー的な特性、すなわち流動性に大きく影響を与えることが知られている。また、粘土表面の触媒特性についても注目されている。本日の講演で私は、粘土表面のpHの変化に伴って酸化還元状態やあるいは酸化還元活性が改質されることについても言及した。これらのいずれのプロセスも、他の反応を触媒する可能性がある。例えば、有機化合物の脱塩素反応は、還元状態の表面によって大いに加速され、脱塩素反応の幾つかはpHによって促進され、また、幾つかは酸化還元によって触媒される。こうした性質を利用して産業界では特定の塩素化汚染物質を改変することを試みているが、この試みは、環境中で還元状態の粘土を用いることにより、非常に良好な結果を得られるという結果が得られている。このほか、ご存知のとおり、カオリン（白土）の鉱物中には鉄が含まれており、そのことがカオリンの価値を下げている場合がある。細菌は、このカオリンを漂白するのに使用できるといわれているが、このことは、まだ十分に証明されていない。しかし我々は、細菌によってカオリンが漂白できることを示す非常に明確な、未公開の情報を持っている。

そして現在では、産業界の問題は「細菌によってカオリンを漂白できるようにしても、今度はそこから細菌をどうやって取り出すのか」ということに移っており、最近、それを実現するための特許が幾つか申請されている。このように、亜ジチオン酸や他の漂白剤を廃止して細菌を使用する産業のレベルで応用できそうな、「環」が現在構築されつつある。この「環」が現在唯一必要としていることは、これら脱塩素反応と漂白反応の2つのプロセスをともに適用できるように構築されることだ。

この辺で終わりにしようと思う。

座長（溝口）：

ただ今のスツーカーさんのお話は先ほどの櫻井さんと

同様なことを言っていると思う。我々土壌物理の分野では生物との絡みが重要であり、特にスツーカーさんの場合でいえば、ポアの中に水があって、生物がそこに住み着き、その時の水と生物の相互作用が他のインダストリーで色々と利用されている。その意味で、土壌に対する生物学的な視点がこれからの土壌物理における一つのキーになるように思う。つまり、界面科学と土壌物理の関係の重要なファクター（面白いところ）は、有機物なり生物と土壌物理の相互作用だろうと感じた。

大坪：

今のお話を含めて土壌物理学会が今後どういう風にこの分野に貢献するかということだが、はじめに座長から農学と環境科学に大別して考えようという話があった。農業土木学会は非常に大きな団体だし、農業土木は農学が基礎的な観点としてある分野でもあり、それはそれで非常に重要なものだと思っている。ただ、環境科学はひとえに農学だけでなく広い分野にわたる問題である。土壌物理の分野は必ずしも農業土木の人に限られるものではなくて、本来は土壌に関係のある、物理に関係のある色々な分野の人が参入出来る分野だと思う。そのような意味で土壌物理学会の活躍出来る場がそういった所にあるのではないかと思っている。もう一つは、土壌物理も含めて農業土木ではリメディエーションの研究はそれほどされて無かった。しかし今、地盤工学会を見ても環境の分野は企業の人が参入してリメディエーションを盛んにやっている。しかし現象論的にとらえる研究が殆どで、絶対に欠落しているのはなぜそうなるかというベーシックな面で、殆ど、と言ってしまおうとちょっと語弊があるかも知れないが、研究されていない。例えば、リメディエーションの中で土壌物理の研究者が寄与出来るとしたら、もちろんアプリケーションの面もあるが、基本的な、なぜそういう現象になるのか、だからこういうアプリケーションが出来るんだ、ということではないか。その一連の研究の流れをこの学会で作っていただけると良いと思う。スツーカーさんの言われたことも正にその一つの流れだと思う。

石黒（岡山大学環境理工学部）：

香川大学の石田さん（石田智之：香川大学農学部）と先日話した時、彼は学部では土壌肥科学分野で大学院では土壌物理学分野を専攻していたため、どちらも詳しいのだが、土壌の仲間内だけで研究していても土壌物理の学問は発展するだろうか、他の学問分野ともっと交流してやって行くことが大切ではないかという話になった。先ほど有機物の話があったが、腐植物質学会では多様な分野の研究者が交流を深めている。土壌物理学会においてもそういう方向も大切ではないか。

座長（溝口）：

我々が出ていだけでなく間口を広くして相手を引き込むことも戦略的には良いという気がする。

計測法について**座長（溝口）：**

計測法についての議論に移りたいと思う。今日の発表には計測法に限ったものはなかったが、講演の中には各種の計測法が出てきたし、ポスター発表でもTDRの話が結構あった。また、計測法に分類すべきかどうかは迷うところだが、今回のポスター発表にはサンプリングに関するものも幾つかあり、私は結構面白いと思った。粘性土がサンプリング時に圧縮されてしまう問題は界面科学的にも見直す必要があるのではないかと思う。

計測法の研究はニーズに応じて生まれる。既存の計測手法を使って現象を明らかにする過程で、今までの手法の限界がみえ、新たな計測法のニーズが生まれ、そして新たな計測法の開発に繋がるのだと思う。

櫻井：

ちょっとお尋ねします。私は現場で水分をヒートプローブ法でよく測るのだが、いま水分計測はTDRが主流となっているが、TDRの方が他の計測法と比べて信頼度が高いのか。

座長（取出）：

一番優れている点は土にあまり依存しないであるレベルの水分量が測定出来る点にあると思う。また、センサ本体はステンレスロッドなので耐久性もあるし、縦方向にも横方向でも設置出来る。環境モニタリングには極めて有効な計測法だと思う。もちろん精度を上げようと思えば、クロボク土で違うといった報告は沢山あるので、現場の土とのキャリブレーションを取った方が良いと思うが、誘電率は水分が一番影響を受けるので、あるレベルの精度で良ければセンサ本体を土へ刺すだけで土壌水分の測定が出来る画期的な技術かと思う。

座長（溝口）：

鉄酸化物に対してはどうか。原理的には鉄分が多いと影響が無視出来ないかと思うが。

座長（取出）：

その可能性はもちろんあるのでキャリブレーションは

必要だが、センサ本体を刺すだけで水分量がある程度の精度で測定出来るというのは他に無い技術だ。もう少し値段が安ければ良いと思うが。

櫻井：

精度はそれほど必要ないのだが、耐久性はどうか。熱帯で2~3年は使用したいのだが。

座長（取出）：

大丈夫だと思う。

おわりに**座長（溝口）：**

時間もまいりましたので、最後に赤江会長をお願いします。

会長（赤江剛夫：岡山大学環境理工学部）：

本日は界面科学をシンポジウムで取り上げ色々ご議論頂いた。昔、土壌物理では保水性とか透水性は時間的に変化しないものというイメージで捉えて土壌水を考えてきた。しかしながら、それが変化するんだということ色々な事実が出てきて、それをどう理解するかということの展開方向の一つが本日取り上げた界面科学だと思う。また、応用を考えると、櫻井さんがお話されたように、有機物とか生物とかを考えるとどうしても必要となってくると思う。今日はそういう方向が色々指摘されたというところをしっかりと受け止めて、今後進んで行きたい。

私が諫早干拓地の土壌を改良するという事で取り組んでいる中で、乾燥させると土は作土としてだんだん良くなっていくことを知った。干拓土を乾燥させるということは不可逆的に脱水させることと説明されてきたのだが、土が良くなったことの説明はそれだけでは出来ない。その辺を切り開く武器になるのが界面科学や有機物に関わる研究だと思う。今日のポスター発表の中で、有機物が乾燥すると森林土壌が撥水性になるというのがあったが、私にとっても新しい発見であったし、土壌物理全体としても新しい知見だと思った。

本日はありがとうございました。

受稿年月日：2004年2月10日

受理年月日：2004年2月10日

第 45 回土壌物理学会シンポジウム ポスターセッション発表 —土壌物理研究の最前線— 発表要旨

日 時 : 2003 (平成 15) 年 11 月 22 日 (土)
場 所 : 岡山大学五十周年記念館

TDR で推定した未凍結水分量による 凍結融解過程の特徴について

岡山大学大学院自然科学研究科 王 麗萍
岡山大学環境理工学部 赤江剛夫

中国内蒙古河套灌区において TDR で推定した未凍結水分量¹⁾を用い、凍結融解の進行過程について検討した。未凍結水分量の変化から、凍結土層は“完全凍結土層”と“部分凍結土層”に区別された。完全凍結層は $0.05 \sim 0.1 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ の未凍結水分量を保ち、鉛直下方へ進行するのに対し、部分凍結層では厚さ 30~40 cm の土層内で未凍結水分量が $0.1 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ から $0.35 \sim 0.4 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ へ急激に変化し、時間と共に、平行に下方へ進行していく傾向を示した。融解過程の速度は凍結過程より大きく、部分凍結層が 4 月末から 5 月始めにかけて、深さ 70~90 cm に存在することが判明した。

キーワード : TDR, 未凍結水分量, 凍結過程, 融解過程

ノハナショウブ群生地の 土壌水分動態に関する研究

岩手大学大学院連合農学研究科 星 透
岩手大学農学部 藤井克己・倉島栄一

花巻市「ノハナショウブ群生地」における土壌水分変動の把握を目的として現地計測を行った。使用した水分センサーの出力値と体積含水率は、土壌特性をパラメータとして初めて関係付けられることが示された。土壌水分長期変動と気象・水文データの関連性は薄く、観測時期が非灌漑期であったことに起因していると考えられる。

キーワード : ノハナショウブ群生地, 圃場整備事業, 土壌水分センサー

Assessing TDR Method for Simultaneous Monitoring of Water and Solute in Dune Soil

鳥取大学乾燥地研究センター
Hossein DEHGHANISANJ・山本太平・井上光弘

Time domain reflectometry (TDR) is rapidly becoming a popular method for measuring water content and solute concentration in the laboratory as well as in the field. Success or failure of TDR to measure solute resident concentration depends on the accuracy of the calibration used. In this study, the accuracy of TDR method for monitoring water and solute simultaneously, in dune soil was tested. Test results showed that the TDR method has high accuracy for monitoring soil water content, but it has less accurate for monitoring soil electrical conductivity across a water content range of about $\leq 0.03 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$.

キーワード : TDR, soil water content, soil solution, dune soil, calibration.

カオリナイトエアロゲルの内部構造と 弾性率・圧縮強度の関係

岩手大学大学院連合農学研究科 石川奈緒
岩手大学農学部 藤井克己

20~50% の固相率のカオリナイト懸濁液を $-30 \sim -50 \sim -196^\circ\text{C}$ という 3 段階の凍結温度で凍結し凍結乾燥させたカオリナイトエアロゲルについて圧縮強度試験を行った。エアロゲルの内部構造を正六角形ハニカム構造と仮定し、圧縮強度・弾性率の関係について定量的な検討を試みた。その結果、固相率 30~50% において、 $-30 \sim -50^\circ\text{C}$ で凍結させた試料については六角形ハニカムモデルに適用することが明らかとなった。

キーワード: カオリナイト, エアロゲル, 凍結乾燥, 圧縮試験, ハニカム構造

植林された棚田における土壌有機物の性質が 保水容量に及ぼす影響

(独)森林総合研究所四国支所
篠宮佳樹・鳥居厚志・稲垣善之
(独)森林総合研究所 山田 毅

植林された棚田の保水容量に与える土壌有機物の影響を解析した。保水容量は植栽後の経過年数(年), 炭素貯留量(t/ha), 炭素濃度(A層)(%)と相関があり, 土壌有機物が保水容量に影響を及ぼしていることが示唆された。経過年数の影響を考慮して重回帰分析を行ったところ, Ao層炭素量(t/ha)が有意な説明因子であった。このことは, Ao層炭素量が多い地点では, 速やかに分解が進んでいないため土壌へ移動する有機物が少なく, 土壌構造の発達が妨げられる結果, 保水容量が小さいという関係があると考えられた。

キーワード: 耕作放棄棚田, 植林, 保水容量, 土壌有機物

土壌の水分状態が溶質移動パラメーターの スケール依存性に与える影響

東京農工大学大学院農学研究科
石川重徳・西村 拓・加藤 誠

土壌の水理学的特性は, 溶質の移動現象に大きく影響を与える。従来, 溶質移動を表すパラメーターの値は, 測定スケールにより変化する傾向にあるといわれている(スケール依存性)。本研究では, 攪乱した黒ボク土壌が飽和から不飽和に移行する過程において, 溶質移動パラメーター(分散係数および分散長)のスケール依存性がどのように変化するかを観察した。その結果, 飽和土壌ではスケール依存性が顕著に現れたのに対し, 不飽和土壌ではスケール依存性は確認されなかった。さらに, 体積含水率が急激に低下する, 空気侵入値以上の負圧を課した不飽和土壌では, 分散長の値が飽和土壌に比べ著しく減少した。

キーワード: 溶質移動 分散パラメーター スケール依存性

Soil-Water and Compaction Properties of Soils as Influenced by Incorporation of Wood Bark

岩手大学大学院連合農学研究科

Burhanuddin RASYID

岩手大学農学部 藤井克己・藤崎浩幸

Wood bark as a side-product of agriculture can be used as organic amendment in nutrients recycle and soil improvement. The effect of wood bark incorporation to three-phase composition of soils, soil resistance, hydraulic conductivity, and water retention was investigated on clay and sandy soil. This study indicated that in soils tested, both samples have different tendencies when wood bark is incorporated to these soils. The difference is recognized related to the basic of physical properties.

キーワード: Wood bark, three-phase composition, soil resistance, hydraulic conductivity.

表面流集水渠の適用による土壌および 富栄養化成分の流出制御

東京農業大学大学院農学研究科 山本尚行
東京農業大学地域環境科学部
三原真智人・駒村正治

本研究では表面流集水渠と植生帯を組み合わせた土壌および富栄養化成分の流出制御について検討した。人工降雨実験の結果, 表面流集水渠で集水された流亡土量, 全窒素, 全リンの流出負荷はそれぞれ全流出負荷の91%, 88%, 88%を占めた。また植生帯を通過した表面流去水中の流亡土量, 全窒素, 全リンの流出負荷は裸地条件下試験枠の6%, 10%, 8%であった。現地観測の結果, 表面流集水渠で集水された流亡土量, 全窒素, 全リンの流出負荷はそれぞれ全表面流出負荷の91%, 92%, 84%を占めた。これらより表面流集水渠と植生帯との組み合わせは表面流去水から土壌および富栄養化成分を分離するのに効果的な方法と判断できた。

キーワード: 表面流集水渠, 植生帯, 土壌侵食, 窒素, リン

2:1型粘土鉱物の分散凝集特性が 透水性に及ぼす影響

東京農工大学大学院連合農学院研究科
鈴木満智子
東京農工大学大学院農学研究科
西村 拓・加藤 誠

スメクタイト粘土に関する既往の研究の多くは, スメクタイト粘土をモンモリロナイトとみなし, スメクタイト粘土の透水性低下の要因に, 粘土の膨潤や分散による

微細な構造変化を考えている。しかし、スメクタイト粘土の中には、モンモリロナイトの他に、膨潤性を示さないバイデライトが種類としてあり得る。また粘土を混合した土壌の透水性は、供給水の塩濃度、組成そして粘土鉱物自身の荷電特性に影響される事が知られている。本研究では、2:1型粘土鉱物であるモンモリロナイト、バイデライト、イライトを用い飽和透水試験を行い、透水係数の急激な低下からそれぞれの粘土鉱物における分散特性を観察した。

キーワード: 分散, 凝集, 2:1型粘土鉱物, 透水性

黒ボク土の飽和・不飽和溶質分散について

佐賀大学農学部 徳本家康・取出伸夫

鳥取大学乾燥地研究センター 井上光弘

間隙率が非常に大きく団粒構造を持つ黒ボク土を対象に、不飽和重力流れ及び飽和定常流れの生じている土中の濃度分布より溶質分散係数を求めた。体積含水率 $\theta = 0.5-0.6$ の分散長は 0.2 cm 程度で一定であるが、水分量の増加に伴い増加し、飽和 ($\theta \approx 0.74$) では 0.6 cm 程度に大きくなった。これは、黒ボク土の団粒間の大きな間隙 (0.1 mm 程度) における流れの有無が、溶質の混合形態を変化させるためと考えられた。

キーワード: 黒ボク土, 分散係数, 分散長, 団粒構造

パイライト含有土壌の水分状態と鉄酸化細菌の増殖場所の関係

中部大学生物機能開発研究所 上野 薫

岡山大学環境理工学部 足立忠司

パイライト含有土壌では、土壌水分状態の変化により微生物的酸化を担う鉄酸化細菌の増殖率が変化する。この現象の要因を把握するため、土壌水分条件の異なる土壌の培養試験を行い鉄酸化細菌の増殖部位の変化を追跡した。その結果、1) 土壌培養初期では、吸着状態の細菌が多く、粘土粒子付近に細菌が多く生息する、2) $-3.5 \sim -35$ kPa の土壌水分状態では、増殖した細菌が移動しやすく土壌全体で細菌が増殖する、3) -35 kPa 付近では、細菌の増殖活性が高く、細菌の移動性の高さも加わり土壌全体の増殖率が高まる、4) -3×10^3 kPa 付近では、細菌は粘土粒子に強く吸着・拘束され、細菌の増殖活性も低いために衰退することが判った。

キーワード: 土壌水分状態, パイライト, 微生物的酸化, 増殖場所, 吸着

深層土壌調査・分級のための土壌円筒試料の採取と物理的・化学的性質の測定

(独)農業環境技術研究所

中野恵子・大倉利明・江口定夫・加藤英孝

農耕地からの栄養塩類の地下水流出特性を予測・評価するには、地下水面にいたるまでの土層の物理的・化学的性質を調査し、物質移動の観点からその特性を面的に分級する必要があるが、深層土壌は試料採取が困難で調査法も確立されていない。最近開発された深層土壌採取装置を用いて試料を採取し、形態記載と物理的・化学的性質の測定を行った。また、隣接して従来の試掘による土壌断面記載と試料採取を行った。装置による採取試料から得られた断面記載、乾燥密度、体積含水率及び水分特性曲線は従来法によるものとほぼ同じであったが、飽和透水係数の値は一致しなかった。採取試料からは深さ 5 m までの水抽出性陰イオンの詳細な分布が得られた。

キーワード: 地下水汚染, 深層土壌調査, 土壌の水理学的性質

Time Domain Reflectometry Coil Probe for Measuring Soil Water Characteristic Curve of Water Repellent Volcanic Ash Soils

埼玉大学工学部 B. AUNG・川本 健

Despite being reported about water repellent soils in many countries, mostly past researches based on sandy soils. This study gives an account for various soil water repellency classes of volcanic ash aggregated soils. We used Time Domain Reflectometry (TDR) measurement of soil water content. Two sets of calibration for TDR 3-rods probes and coil probes were provided. The physics of the phenomena of main drying process and three wetting processes were studied with soil water characteristic curve. Finally, the effect of hysteresis and the volumetric content of entrapped air can be determined by soil water characteristic curve.

キーワード: Volcanic ash soil, Soil water repellency, TDR coil probe, Soil water characteristic curve.

誘電率水分計による土壌水分測定に及ぼす塩分濃度の影響

鳥取大学乾燥地研究センター 井上光弘

最近、多くの誘電率水分計が市販され灌漑管理に使用

されている。適切な肥培管理で農業を行う場合の土壌溶液中の電気伝導度は2-4 dS/mの範囲にあり、この条件で、正確な土壌水分量を測定できる市販の誘電率水分計を選択することを目的に、小型誘電率水分計4機種、水分プロファイル計3機種について、土壌水分測定に及ぼす塩の影響について検討した。供試土壌に砂丘砂を、塩にNaClを用いて、校正試験を行った。その結果、いずれの誘電率水分計も、塩分濃度が高くなると水分量を過大評価することが明らかになった。TDRセンサーの形状を工夫して、土壌溶液中の電気伝導度が10 dS/mまでは、塩による影響の少ない誘電率水分センサーを開発した。

キーワード: 土壌水分量, 誘電率法, 静電容量法, 塩分濃度

乾燥が諫早湾干拓地土壌の分散と吸着陽イオン組成に及ぼす影響

岡山大学大学院自然科学研究科 温水弘之
岡山大学環境理工学部 赤江剛夫・石黒宗秀
本研究では乾燥が諫早湾干拓地土壌の分散と吸着陽イオン組成に及ぼす影響について検討した。乾燥段階を変えた分散実験では、乾燥強度が強い土壌ほど分散的な傾向も増すことが認められた。また、乾燥段階を変えたNa吸着実験では、生土のような乾燥強度の弱い土壌ほどNa吸着量が小さかった。Na吸着処理後においても残存溶出したCaが測定されたことから、Caが土粒子の表面吸着サイトあるいは沈殿物質として存在しNaの吸着を妨げていることが考えられた。これらの結果から、諫早湾干拓地の土壌では乾燥履歴をうけることによってCaが土粒子吸着サイトから離脱し、Na吸着サイトが増加することが示唆された。これは、分散実験と一致する結果であった。

キーワード: 乾燥, 干拓地土, 分散, 吸着陽イオン組成

円筒型サンプラーの高さと飽和透水係数の関係について

東京大学大学院農学生命科学研究科
関 勝寿・宮崎 毅・井本博美・溝口 勝
飽和透水係数の値が、試料長によってどのように変化するかを調べた。立川ルーム層から、直径0.05 m、高さ0.05~0.2 mの円筒サンプラーで複数の試料を採取したところ、試料長が長いほど飽和透水係数が小さくなる結果が得られた。透水係数に3オーダーの差が生じたため、一般になされているマクロポアの連続性といった説

明だけでは十分に説明できなかった。乾燥密度も、透水係数の低下を説明するほどの増加は測定されなかった。そこで、試料採取時にサンプラー内部の土とサンプラー内壁との間にかかる摩擦抵抗が起因して、乾燥密度および透水係数に鉛直分布が生じるという定性的なモデルを提案した。

キーワード: 飽和透水係数, サンプラー長さ, 試料長, 乾燥密度

Na・Ca ベントナイト懸濁液の沈降特性について

鹿児島大学大学院連合農学研究科 宮本英揮
佐賀大学農学部 取出伸夫

Na・Ca ベントナイト懸濁液の上澄み液の吸光度変化を観察し、懸濁液の沈降特性およびベントナイト試料の透水性に及ぼす交換性Na率(ESP)と溶液濃度の影響について検討した。ESP \geq 24では、臨界凝集濃度以上の濃度領域において、沈降特性と透水性が類似した濃度依存性を示し、粘土粒子間の反発力の増大に基づく膨潤の効果の共通性が観察された。一方、ESP=0では、沈降速度は低濃度で低下するのに対し、透水性の濃度依存性が見られず、微細構造が透水性低下に及ぼす効果が異なることが明らかになった。

キーワード: ESP, 溶液濃度, 吸光度, 沈降速度, 透水性

ガラスビーズの軟X線画像とそのテクスチャ解析

岡山大学大学院自然科学研究科
橋本雄介・山崎龍太郎
岡山大学環境理工学部
土田ひとみ・西本恵子・成岡 市

本報では、数種粒径のガラスビーズに対して軟X線撮影を行い、その画像中の特徴からビーズの配列様式あるいは配列構造の定量的分析法について検討した。その結果、軟X線画像から土壌固相構造の解析に有効とされる粒径分布、粒状性、粗密分布、間隙分布などについて評価できることが明らかとなった。

キーワード: ガラスビーズ, 軟X線画像, テクスチャ解析, 土壌固相構造, 固相配列

粘土団粒の軟X線画像とそのテクスチャ解析

岡山大学大学院自然科学研究科
山崎龍太郎・橋本雄介
岡山大学環境理工学部

土田ひとみ・西本恵子・成岡 市

本報では、水分を調整し造影剤として NaCl 溶液を追加した 2 種類の粘土（ベントナイト、カオリナイト）を軟 X 線撮影し、それを画像処理することによって団粒径、粒状性、粗密分布、乾燥密度などの検討を行った。

キーワード：粘土，軟 X 線画像，団粒，テクスチャ解析，造影剤

攪乱土壌の圧縮充填特性に関する研究

高知大学農学部

佐藤泰一郎・河田健太郎

川田大輔・北川誠二・小椋正澄

(有)バサラ 猪野真吾・玉木明世

任意の密度で攪乱土壌を充填することは、モデル実験において重要である。そのため、圧縮充填特性を検討する必要がある。そこで、圧縮充填装置を開発して、圧縮特性を各層における乾燥密度と土壌硬度をそれぞれ測定することによって行った。その結果、開発した充填装置による両面圧縮は、片面圧縮における充填特性に比べ、試料の上面と下面における乾燥密度比の差が最大で 60% 解消された。同様に、山中式土壌硬度からも両面圧縮による充填は、試料上面と下面の差が小さくなり、有用であることを示した。

キーワード：攪乱土壌，圧縮充填，乾燥密度，土壌硬度

塩類を加えた非膨潤性粘土中の熱伝導における水蒸気潜熱輸送

鳥取大学乾燥地研究センター

坂口 巖・望月秀俊・井上光弘・稲永 忍

本研究は、土壌の熱伝導率の温度および NaCl 濃度依存性を潜熱成分に帰着させる立場をとり、多孔質体特有の水蒸気潜熱輸送に注目した。その際、カオリンの熱伝導率を水分量、NaCl 濃度および温度を変えて実測した。熱伝導率の温度依存性から分離した潜熱成分と空気中の水蒸気拡散量の計算値を HIRAIWA and KASUBUCHI (2000) の手法を拡張して解析した結果、現象論的係数の NaCl 濃度依存性が導かれた。

キーワード：非膨潤性粘土，熱伝導率の潜熱成分，水蒸気拡散，現象論的係数

初期含水率が林地土層の雨水貯留特性に与える影響

(独)森林総合研究所 小林政広

(独)森林総合研究所九州支所 清水貴範

撥水性森林土壌のマクロな水分貯留能に及ぼす初期含水率の影響を明らかにすることを目的として、降雨時における森林斜面土層の含水率を 3 深度に設置した TDR 水分計を用いて連続測定し、土層の水分貯留量変化 (ΔS) を求めた。一定量の降雨に対する ΔS は、土壌の初期含水率 θ_i が高いときと低いときに小さくなった。 θ_i が低いときのケースは、空の孔隙が多いほど貯留可能な水の量が増えるという一般的な土壌の保水のあり方に反する。これは、乾燥時に現れる土壌の撥水性により、地表の多くの部分で雨水浸入が妨げられ、次表層の土塊も一部が雨水浸透経路から隔離されて貯留に参加できない孔隙の割合が増えたためと考えられる。

キーワード：撥水性，森林土壌，水分貯留，初期含水率，水分貯留

被覆植生の違いが火山灰土壌の撥水性発現に及ぼす影響

埼玉大学工学部

中村寿人・パニャーアン・川本 健

被覆植生が異なる雑木林、マツ林、スギ林より採取した火山灰土壌を用いて WDPT 試験、NDST 試験を行い、土壌の強熱減量と初期水分量が土壌撥水性の発現度合いに及ぼす影響を調べた。結果、いずれの土壌も撥水性の度合いが強まる極撥水性領域、遷移領域、撥水性が発現しない親水領域の 3 つの領域が確認できた。しかし、被覆植生の違いで極撥水性領域の発現範囲が異なった。

キーワード：土壌撥水性，火山灰土壌，被覆植生，WDPT，NDST

ガラス粉体中の THF ハイドレートの成長形と塩濃度依存性

三重大学生物資源学部 渡辺晋生

日本炭酸(株) 横川公亮

テトラヒドロフラン (THF) を含む NaCl 水溶液で飽和したガラス粉体の一方向冷却実験を行い、ガラス粉体中のクラスレート・ハイドレートの生成過程を観察した。この結果、含水比や冷却速度の違いによりガラス粉体中の THF ハイドレートの形状が異なることが示された。また、THF ハイドレートの形は NaCl 濃度が増加するにつれ、レンズ状、樹枝状、間隙状と変化した。NaCl 濃度が高くなると、ハイドレートの成長面温度が下が

り、成長速度が速くなるため、レンズ状ハイドレートの結晶成長が維持できなくなると考えられる。

キーワード: THF クラスレートハイドレート, ガラス粉体, 一方向成長, その場観察

ECH₂O 水分プローブの温度校正

筑波大学農林工学系 藤巻晴行
鳥取大学乾燥地研究センター 井上光弘

Decagon 社の ECH₂O 水分プローブの出力値の温度依存性を校正する方法を検討した。簡単な校正実験から、任意の水分において出力値と温度の関係が線形であることに着目し、出力値を与える 2 変数関数を提示した。本実験の供試土壌においては、出力値と温度の関係の勾配が体積含水率に非線形で依存し、基準温度における水分と出力値の関係も非線形であったため、出力値と地温から水分を数値的に求める必要がある。

キーワード: 誘電率, 水分測定, 地温, TDR

エクセルを使った逆解析法による土壌水理特性の推定

登尾 浩 助*

Numerical inverse procedure to estimate soil hydraulic properties using Excel

Kosuke NOBORIO*

* Faculty of Agriculture, Iwate University, 3-18-8 Ueda, Morioka, Iwate 020-8550, Japan

Abstract

There is a big demand to predict water movement and solute transport in soil not only in agricultural but also in environmental fields. To predict water distribution in soil, soil hydraulic properties, i.e. a water characteristic curve and hydraulic conductivity, should be known in priori. Measurement of soil hydraulic properties, however, is usually time consuming and laborious work. Recent improvements of computing power on PC enabled us to inversely estimate hydraulic properties using a numerical simulation model along with experimental data. Spreadsheet-type software, which has a macro language and a solver, is also popular. In this study Excel was used to numerically simulate soil water movement using the finite difference method written in Visual BASIC as a macro function. The solver function of Excel successfully worked with the numerical model to estimate best-fitted values for soil hydraulic properties by comparing simulated results with temporal changes in soil water content measured. The temporal changes in water content were measured with time domain reflectometry (TDR) at 20 cm below the soil surface during water infiltration into loamy sand. A water characteristic curve with parameters inversely estimated reasonably agreed with that with parameters experimentally determined. Saturated hydraulic conductivity inversely estimated also agreed well with that determined by an experiment. Excel would be alternative software to estimate soil hydraulic properties with an inverse procedure.

Key words : infiltration, hydraulic conductivity, water characteristic curve, finite difference method (FDM), time domain reflectometry (TDR)

1. はじめに

土壌中における水分移動とそれに伴う溶質移動を予測することは、農業ばかりでなく環境の方面からも極めて重要である。土壌中における水分移動を予測するには、さまざまな土壌に固有の水理特性（水分特性曲線と透水係数）をあらかじめ知っておく必要がある。ところが、土壌水理特性の測定には手間と時間が掛かるのが一般的である。

近年のパーソナルコンピュータの発達と共に注目されている手法に逆解析法がある。逆解析法では、たとえば土壌水分量の時間的変化を測定し、シミュレーションモ

デルによる計算値と測定値の差が最小になるような土壌水理特性値を推定する。Simunekら(1998)はHydrus_1Dと呼ばれる有限要素法によるシミュレーションモデルを使って土壌中における水分移動の逆解析を行い、土壌水理特性の推定に成功した。しかし、Hydrus_1Dは実行型のアプリケーションプログラムとして市販されているので、利用者の状況にあわせて容易にモデルを改変することが困難である。

一方、エクセルのようなスプレッドシート型のソフトウェアは広く普及している上に、マクロ言語を使った数値計算やソルバー機能による非線形最小2乗当てはめ計算（即ち、逆解析）が可能である。WraithとOr(1998)

* 岩手大学農学部 〒020-8550 盛岡市上田3-18-8

キーワード：浸潤，透水係数，水分特性曲線，差分法，TDR法

は、ソルバー機能を使って定常な水分フラックスの元での移流・拡散方程式の解析解に対する分散係数と遅延係数を推定する方法を紹介した。同様に土壌水理特性もスプレッドシート型のソフトウェアを使って逆解析法によって推定できれば、非常に有用であると思われる。しかし、複雑な初期・境界条件下での水分移動や溶質移動に対しては、簡単に適用できる解析解が見つからないのが実情である。このような場合には、スプレッドシート型ソフトウェアに付属しているマクロ言語を使って数値計算により移動方程式を解かなければならない。その際、組み込まれているソルバー機能が適切に動作するかどうかを調査する必要がある。

本研究では、エクセルのマクロ機能とソルバー機能を使って土壌水分浸潤実験結果に逆解析法を適用することにより、土壌水理特性値の推定が可能であったので報告する。

2. 実験方法

(1) 数値計算

1次元鉛直方向の土壌中における水分移動はリチャーズ式によって表される (Simunek ら, 1998)。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(-K \frac{\partial h}{\partial z} - K \right) \quad (1)$$

ここに、 θ は体積含水率 (m^3/m^3)、 h はマトリックポテンシャル (m)、 K は透水係数 (m/min)、 t は時間 (min)、 z は地表面からの深さ (m) である。また、土壌水理特性は式 (2) (3) のような van Genuchten 式で表される (van Genuchten, 1980)。

$$\Theta(h) = \frac{1}{(1 + |\alpha h|^n)^m} \quad (2)$$

$$K(\theta) = K_s \Theta^{0.5} [1 - (1 - \Theta^{1/m})^m]^2 \quad (3)$$

ここに、 Θ は $\Theta = (\theta - \theta_r) / (\theta_s - \theta_r)$ で表される有効飽和度、 θ_s は飽和体積含水率 (m^3/m^3)、 θ_r は残留体積含水率 (m^3/m^3)、 K_s は飽和透水係数 (m/min)、 α 、 n 、 $m = 1 - 1/n$ は実験定数である。式 (1) を前進差分方程式に展開すると、

$$\theta_i^{+\Delta t} = \theta_i^+ + \frac{\Delta t}{\Delta z} \left[\bar{K}_i \left(\frac{h_{i-1} - h_i}{\Delta z} + 1 \right) - \bar{K}_{i+1} \left(\frac{h_i - h_{i+1}}{\Delta z} + 1 \right) \right] \quad (4)$$

となる。ここに、 $\theta_i^{+\Delta t}$ は節点 i における Δt 時間後の体積含水率 (m^3/m^3)、 θ_i^+ は節点 i における現在の体積含水率 (m^3/m^3)、 Δt は計算時間間隔 (min)、 Δz は節点間距離 (m)、 h_{i-1} 、 h_i 、 h_{i+1} はそれぞれ節点 $i-1$ 、 i 、 $i+1$ にお

ける圧力水頭 (m)、 \bar{K}_i は節点 $i-1$ と i 間におけるまた \bar{K}_{i+1} は節点 i と $i+1$ 間における平均透水係数 (m/min) である。平均透水係数は、

$$\bar{K}_i = K \left(\sqrt{\theta_{i-1} \theta_i} \right) \quad (5)$$

と表した。

(2) 逆解析

差分方程式 (式 (4)) を解くプログラムは、エクセルのマクロ言語である Visual BASIC で記述した。逆解析法では、ある深さで経時的に測定した体積含水率と式 (4) を使って計算した体積含水率の差の 2 乗を全測定時間に対して合計した値が最小となるように土壌水理特性値 α 、 n 、 K_s を同定した。この同定にはエクセルに組み込まれているソルバー機能を利用した。

逆解析用のプログラムは、土壌水理特性値である α 、 n 、 K_s を引数とした利用者定義関数 (ファンクション) として、エクセルのマクロ機能の Visual Basic Editor から標準モジュールを挿入して記述した。この関数を “watermove” という名前で定義した。参考までに使用したプログラムを付録-1 に示す。プログラムでは、先ず、 θ の初期値である θ_{ini} および θ_s と θ_r の値をワークシートのセル G2, G3, G4 にそれぞれ与え、関数 “watermove” からこれらのセルを指定して読み込んだ (例えば、G2 セルからの値の読み込みには、theta_i = ActiveSheet. Range (“G2”). Value と書いて、theta_i に G2 セルの値を入力する。一方余談であるが、マクロからワークシートに計算値を引き渡すときには、ActiveSheet. Range (“G2”). Value = theta_i とすれば、theta_i に格納されている計算値をワークシートの G2 セルに書き出すことができる)。さらに関数 “watermove” は、水分移動の計算が進むにつれて、あらかじめワークシートの E 列に発生順に入力しておいた含水率の測定値を、測定時刻と計算時刻が同一になった時に順次これらのセルから読み込んだ。続いて関数 “watermove” は、各測定時刻における測定値と計算値の差の 2 乗を計算し、全測定時間に対するこれらの差の 2 乗を累加した。この累加 2 乗誤差を関数 “watermove” の値としてワークシートに返す。本研究では、ワークシートのセル番号 G65 に “=watermove(C2, C3, C5)” と書いて関数 “watermove” を呼んでいるので、セル番号 G65 に累加 2 乗誤差の値が転記される。引数として参照されるセル C2, C3, C5 には、最適化すべき α 、 n 、 K_s の初期値をそれぞれ与えてから、ソルバーを起動させた。

図-1 にソルバーの設定画面を示す。ソルバーは、セル G65 に転記された累加 2 乗誤差の最小値を探すためにセル C2, C3, C5 に与えられている α 、 n 、 K_s の値を色々変え

て、引数として再び関数“watermove”に引き渡し、新たな累加2乗誤差が計算されるまで待機する。測定値と計算値の累加2乗誤差がもっとも小さくなるような α , n , K_s が求める水理特性値である。

数値計算を行う際の初期条件は、計算対象とする土壌カラム全体に水分が含水率 θ_{int} (m^3/m^3)で一様に分布していると仮定した。また、土壌カラム上端 ($z=0$ cm) における境界条件は、計算開始から1.0 cmの湛水深 ($h=1.0$ cm) を保った状態とした。一方、土壌カラム下端 ($z=L$ cm) における境界条件は、半無限長のカラムを想定して $\partial h/\partial z=0$ とした。すなわちこの数値計算は、水分がカラム下端に到達するまでの間においてのみ有効である。したがって、深度20 cmにおける含水率の経時変化を十分に計算できるように計算カラム長さを $L=30.0$ cmとした(表-1)。

α , n , K_s の初期値は、砂質土に対してはそれぞれ0.1 (1/cm), 1.8, 0.1 (cm/min)とし、壤砂土に対してはそれぞれ0.1 (1/cm), 1.4, 0.1 (cm/min)とした。また、 α , n , K_s の下限値は、それぞれ0.01 (1/cm), 1.1, 0 (cm/min)とし、上限値は設定しなかった。

計算には、1Gbyte RAMと30Gbyte空き容量のある固定ディスクおよびPentium4 2.53GHz CPUを搭載したPCを使った。OSにはWindows 2000を、また、表計

算ソフトにはExcel 2000を使用した。

(3) 水分浸潤実験

i. 数値実験

水理特性が既知である砂質土を充填した1次元鉛直カラムを想定した。計算には、表-1に示されるカラム長と初期・境界条件を使った。本数値実験では、 θ_{int} , θ_s および θ_r の値は既知と考えた。また、表-2に示されるような土壌水理特性の砂質土を想定した。カラム実験に倣って、地表面から20 cmの深さにおいて計算された含水率の経時変化を1分間隔で記録した。逆解析では、この計算で得られた含水率の経時変化が実測値であると仮定した。

ii. カラム実験

実験には、岩手大学下台圃場の壤砂土を風乾後、2mmフルイを通過した試料を使用した。2mmフルイ通過後のかく乱試料を塩化ビニール製カラム(直径10 cm, 長さ26 cm)に乾燥密度が均一になるように充填した。その結果、乾燥密度は1.01 Mg/m^3 となった。また、風乾時の体積含水率は0.052 (m^3/m^3)であった。本カラム実験では、風乾時の体積含水率を θ_{int} と仮定し、実験終了時におけるTDR法による測定値を θ_s とした(表-1)。 θ_r の値は θ_{int} の時に Θ がゼロとならない適当な値を与えた。

地表面において1 cmの湛水深となるようにマリオッ

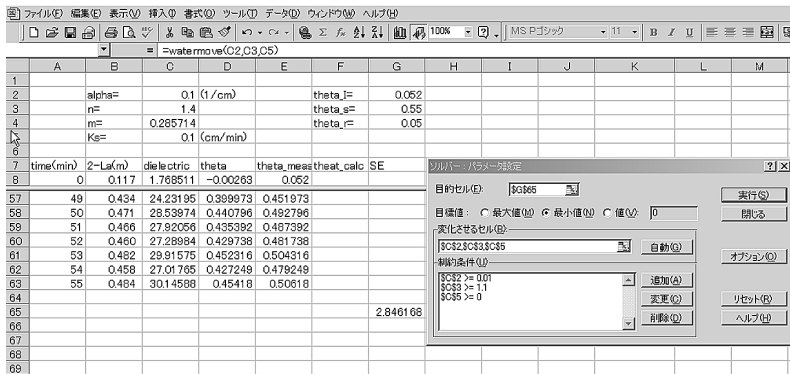


図-1 エクセルのソルバー機能

Fig. 1 The solver function of Excel.

表-1 陽解差分法による数値計算の計算条件

Table 1 Calculating conditions for numerical simulation using the explicit finite difference method

カラム長さ L (cm)	計算時間間隔 Δt (min)	節点距離 Δz (cm)	飽和含水率 θ_s (m^3/m^3)	残留含水率 θ_r (m^3/m^3)	初期含水率 θ_{int} (m^3/m^3)	境界条件	
						カラム上端	カラム下端
砂質土	30.0	0.001	0.40	0.05	0.06	$h=1.0$ cm	$\partial h/\partial z=0$
壤砂土	30.0	0.001	0.55	0.05	0.052	$h=1.0$ cm	$\partial h/\partial z=0$

表-2 既知値と実験値に対する土壌水理特性の逆解析値

Table 2 Known and experimental values for soil hydraulic properties and inversely-analyzed values

	既知値 (実験値)			逆解析値		
	α (1/m)	n	K_s (m/min)	α (1/m)	n	K_s (m/min)
砂質土 (数値実験)	12.4	2.28	2.43×10^{-3}	14.4	2.50	2.57×10^{-3}
壤砂土 (カラム実験)	4.46	1.39	1.14×10^{-3}	6.54	2.03	1.26×10^{-3}

ト装置を調整して浸潤実験を開始した。その際、地表面から 20 cm の深さに 2 線式 TDR プローブ (棒直径 1.6 mm, 棒間隔 1.5 cm, 長さ 8.6 cm) を水平方向に挿入して体積含水率の変化を 1 分毎に測定した。TDR 測定装置には、テクトロニクス社製ケーブルテスター (モデル 1502C) を使用した。また、ケーブルテスターの制御と波形解析には登尾ら (1997) が紹介したコンピュータプログラムを使用した。TDR 法による土壌水分量の測定に関しては登尾 (2003) に詳しいので参照されたい。

浸潤実験の最後に、土壌カラムの底から十分な量の水を流下させた後、カラム全体を水で満たしたバケツに浸し、湛水深を保ったまま 1 週間放置した。その後、定水位法により飽和透水係数を測定した。

また、別の試料を使って吸引法と遠心法によりマトリックポテンシャルと含水率の関係を得た。得られた関係に式 (2) で示される van Genuchten 式を当てはめて、表-2 に示される結果を得た。

3. 結果と考察

i. 数値実験

図-2 には 20 cm 深度で測定した含水率の経時変化と逆解析によって曲線当てはめされた含水率の変化が示される。経過時間 18 分頃に起きた浸潤前線の到達を始め経時的な含水率の変化は、測定値と計算値の両者において極めて良好に一致した。

次に、既知値である α , n , K_s と逆解析によって推定した α , n , K_s の比較を表-2 に示す。どの係数も良く一致していることがわかる。さらに、これらの係数を使って水分特性曲線のグラフを描いて比較したのが図-3 である。このグラフからも逆解析によって推定した水理特性値が妥当であることがわかる。

ii. カラム実験

図-4 には TDR 法で測定した含水率の経時変化と逆解析によって曲線当てはめをした含水率の経時変化を示す。両者は浸潤前線の到着時間とそれによって引き起こされる急激な含水率の変化、そしてその後の緩慢な含水

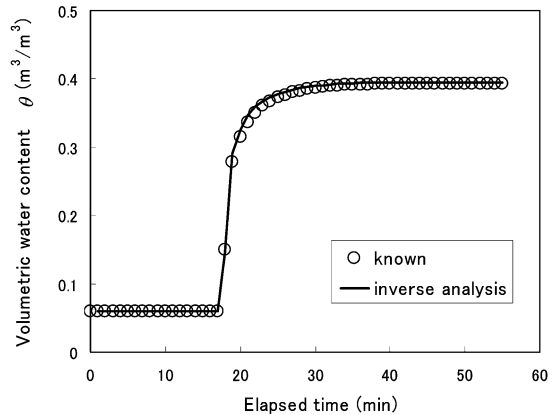


図-2 砂質土の水分浸潤数値実験における 20 cm 深度での含水率の経時変化。○印は数値実験値、実線は逆解析により求めた水理特性を使った計算値。

Fig. 2 Temporal changes in volumetric water content at 20 cm deep in a sandy soil. Open circles represent values determined by a numerical experiment, and a solid line represents simulation results using hydraulic properties estimated by an inverse analysis.

率の変化具合まで非常によく一致している。

図-5 には逆解析により最適化した水理特性値を使って描いた水分特性曲線と室内実験により決定した水分特性曲線を示す。高水分域では両者は比較的良く一致しているが、中～低水分域では約 10～100 倍程度実験値の方が大きくなっている。これは、低水分域における含水率の経時変化の測定データが不足しているために、適切な逆解析ができないことに起因するのではないかと考えられる。一方、前述の数値実験の結果から、本逆解析法は十分な精度を持つと考えられることと、図-4 の結果から 20 cm 深度における逆解析による当てはめは妥当であると考えられるので、吸引法・遠心法の際に起きたと考えられる実験試料の充填の乱れ等による誤差が要因となっ

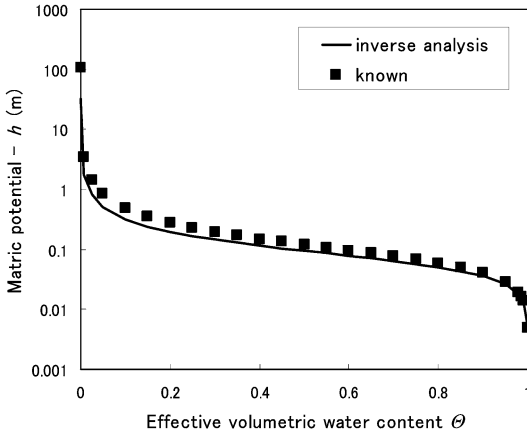


図-3 砂質土に対する水分特性曲線の比較。■印は既知の値、実線は逆解析による値。

Fig. 3 Comparison of water characteristic curves for a sandy soil between known values and values estimated by an inverse analysis. Solid squares represent experimental values, and a solid line represents values estimated by an inverse analysis.

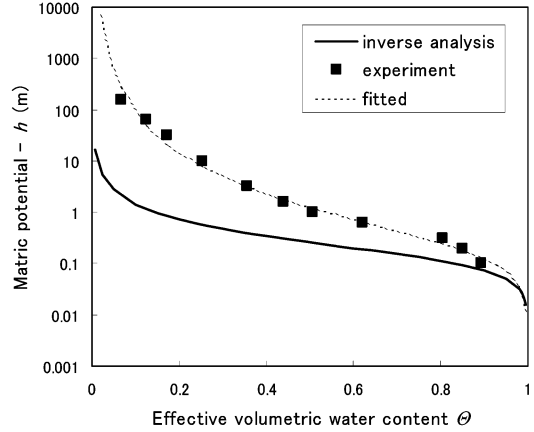


図-5 壤砂土に対する水分特性曲線の比較。■印は実験値、破線は実験値の van Genuchten 式への当てはめ、実線は逆解析による値。

Fig. 5 Comparison of water characteristic curves for loamy sand between experimental values and values estimated by an inverse analysis. Solid squares represent experimental values, a dotted line represents curve fitted to the van Genuchten equation with the experimental values, and a solid line represents values estimated by an inverse analysis.

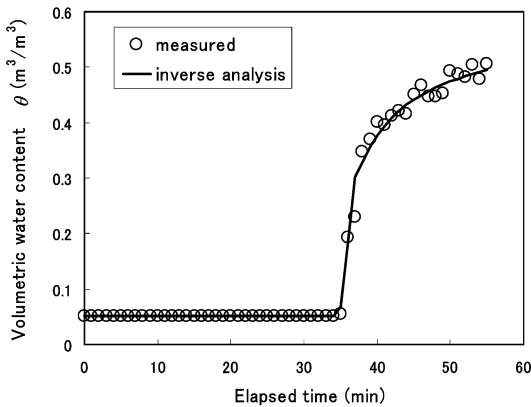


図-4 壤砂土の水分浸潤実験における 20cm 深度での含水率の経時変化。○印はカラム実験値、実線は逆解析により求めた水理特性を使った計算値。

Fig. 4 Temporal changes in volumetric water content at 20cm deep in loamy sand. Open circles represent values determined a column experiment, and a solid line represents simulation results using hydraulic properties estimated by an inverse analysis.

ているのではないかと判断される。

表-2 では逆解析により推定した水理特性値 α , n , K_s と実験室内で測定した係数を比較した。逆解析値は実験値に比べて、 α と n を約 1.5 倍大きく推定した。一方、飽和透水係数 K_s に対しては逆解析値と実験値が良く一致した。

実験によって求めた水理特性値 α , n , K_s (表-2 を参照) を使って計算した 20cm 深度における含水率の経時変化と TDR 法により測定した含水率の経時変化を図-6 に示す。計算の方が実測よりも約 4 分早く浸潤前線が到達している。図-4 と図-6 を比較すると、20cm 深度において TDR 法によって測定した含水率の経時変化を適切に再現しているのは、逆解析法によって推定した土壌水理特性値であると判断しても良さそうである。

4. まとめ

エクセルを使った逆解析法による土壌水理特性の推定法を紹介し、本法が有効であることがわかった。浸潤実験においてある深度における含水率の経時変化のみが測定値として必要なデータである。したがって、TDR 法などを使って自動計測を行うことにより作業の手間が省け

と思われる。本法では、土壌水分移動の数値計算には差分方程式を陽解法で解いているために、計算時間間隔と節点間距離を大きく取れない制約がある。したがって、計算に要する時間が非常に長い(1ケースにつき3~5時間程度)という欠点がある。水分移動の数値計算にキャンベル(1987)が紹介したようなクラック・ニコル

ソン法を使うことにより、計算時間間隔と節点間距離を大きくして計算時間の短縮を図ることが今後の課題である。さらに、含水率の経時変化を使った逆解析法が、唯一の α, n, K_s 値を推定するのかどうかや低~中水分域の測定点の不足が逆解析結果にどのような影響を与えるかなどを検討する必要がある。

引用文献

キャンベル・ゲイロン(中野・東山監訳)(1987):パソコンで学ぶ土の物理学[自然環境管理の基礎]. 鹿島出版会.
 登尾浩助(2003):実践 TDR 活活用一土壌中の水分・塩分量の同時測定一. 土壌の物理性, **93**: 57-65, **95**: 94.
 登尾浩助・K.J. マクイネス・J.L. ハイルマン(1997):コンピュータ制御による多点化 TDR システムの試作と応用. 農土論集, **188**: 129-135.
 Simunek, J., O. Wendroth and M. Th. van Genuchten(1998):Parameter estimation analysis of the evaporation method for determining soil hydraulic properties. Soil Sci. Soc. Am. J., **62**: 894-905.
 van Genuchten, M. Th(1980): A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Sci. Soc. Am. J., **44**: 892-898.
 Wraith, J.M. and D. Or.(1998): Nonlinear parameter estimation using spreadsheet software. J. Nat. Resour. Life Sci. Educ., **27**: 13-19.

受稿年月日: 2003年9月1日

受理年月日: 2003年12月3日

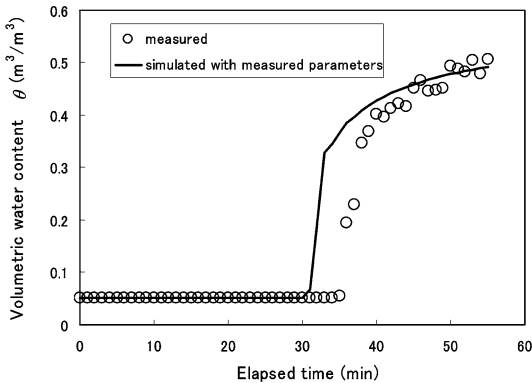


図-6 壤砂土の水分浸潤実験における20cm深度での含水率の経時変化。○印はカラム実験値、実線は実験によって得られた水理特性(表-2参照)を使った計算値。

Fig. 6 Temporal changes in volumetric water content at 20 cm deep in loamy sand. Open circles represent values measured with a column experiment, and a solid line represents simulated values with hydraulic properties determined by laboratory experiments (see Table 2).

付録-1 関数“watermove”のプログラムリストと説明

Appendix 1 Computer program list and explanation for the function “watermove”

```
Function watermove(alpha, n, Ks) }  $\alpha, n, K_s$ を引数にした関数“watermove”の定義
Dim z(100), zg(100), th(100), h(100)

theta_i = ActiveSheet.Range("G2").Value
theta_s = ActiveSheet.Range("G3").Value
theta_r = ActiveSheet.Range("G4").Value } ワークシートから変数の読み込

Nlayer = 61
dz = 0.5
dt = 0.001
Tsteps = 55# / dt - 2
dtout = 1#
m = 1 - 1 / n } 計算条件の設定
```

```

' initialize parameters
z(0) = 0
For i = 1 To Nlayer + 1
  z(i) = (i - 1) * dz
  zg(i) = -z(i)
  th(i) = theta_i
  h(i) = head(theta_i, alpha, theta_s, theta_r, n, m)
Next i

'surface boundary condition (cm)
h(1) = 1#

Jout = 0
t = 0
tout = 0
SSE = 0
For j = 1 To Tsteps
  t = j * dt
  For i = 1 To Nlayer
    Jin = Jout
    If i = Nlayer Then
      Jout = Jin
    Else
      avethe = (vgth(h(i), alpha, theta_s, theta_r, n, m) * vgth(h(i + 1), alpha,
theta_s, theta_r, n, m)) ^ 0.5
      KK = K(avethe, Ks, theta_s, theta_r, m)
      Jout = flux(h(i), h(i + 1), z(i), z(i + 1), zg(i), zg(i + 1), KK)
    End If
    If i = 1 Then
      th(i) = vgth(h(1), alpha, theta_s, theta_r, n, m)
    Else
      th(i) = th(i) - (Jin - Jout) * dt / ((z(i - 1) - z(i + 1)) * 0.5)
    End If
    If th(i) > theta_s Then th(i) = theta_s
    h(i) = head(th(i), alpha, theta_s, theta_r, n, m)
  Next i
  If t >= tout Then
    num$ = Right$(Str$(tout + 9), Len(Str$(tout + 9)) - 1)
    the_obs = ActiveSheet.Range("E" + num$).Value
    SE = (the_obs - th(41)) ^ 2
    SSE = SSE + SE
    tout = tout + dtout
  End If
Next j
watermove = SSE

```

初期値設定

表面における境界条件の設定

陽解差分法

ワークシートから測定値の読み込み

関数"watermove"の答えとして累加2乗誤差SSEを返す

$K(\theta)$ 関数の定義

```

Function K(theta, Ks, theta_s, theta_r, m)
  rel_th = (theta - theta_r) / (theta_s - theta_r)
  K = Ks * (rel_th) ^ 0.5 * (1 - (1 - rel_th ^ (1 / m))) ^ 2
End Function

```

$\theta(h)$ 関数(h から θ への変換)の定義

```

Function vgth(h, alpha, theta_s, theta_r, n, m)
  If h >= 0 Then
    vgth = theta_s
  Else
    vgth = (theta_s - theta_r) * (1 / (1 + (alpha * Abs(h)) ^ n)) ^ m + theta_r
  End If
End Function

```

$h(\theta)$ 関数(θ から h への変換)の定義

```

Function head(theta, alpha, theta_s, theta_r, n, m)
  rel_th = (theta - theta_r) / (theta_s - theta_r)
  If theta >= theta_s Then
    head = 0
  Else
    head = -1 * (1 / alpha * (1 / rel_th ^ (1 / m) - 1) ^ (1 / n))
  End If
End Function

```

水分フラックスを計算する関数の定義

```

Function flux(h1, h2, z1, z2, zg1, zg2, K)
  flux = -1 * K * ((h1 + zg1) - (h2 + zg2)) / (z1 - z2)
End Function

```

減圧が基質添加後の団粒の全炭素量に与える影響

武藤由子*・渡辺晋生*・新庄 彬*

T-C amount in soil aggregates under different pressures following substrate incorporation

Yoshiko MUTO*, Kunio WATANABE* and Akira SHINJO*

* Faculty of Bioresources, Mie University, 1515 Kamihama, Tsu, Mie 514-8507, Japan

Abstract

With the growing concern over the sustainable use of soil organic matter, it is important to know the relationship between microbial activity and the physics of soil. This study measured changes in the T-C in soil aggregate and crushed aggregate at sub-atmospheric and atmospheric pressures, following substrate incorporation, to examine the effect of decompression on microbial activity in soil. The T-C decreased rapidly in the beginning and decreased more slowly at later time stages. The decrease in T-C varied with pressure. The decrease in T-C was greatest at a gauge pressure of approximately -20 kPa. The decrease also differed between the aggregate and crushed aggregate samples. These results suggest that the chemical potential of soil water changes with decompression, affecting the vital activity of microbes. Furthermore, soil aggregates play an important role in this activity.

Key words : Decompression, Total carbon amount, Microbe, Soil water, Soil aggregate

1. はじめに

化学肥料や農薬の過剰な使用による環境汚染と農村地域における物質循環機能の崩壊が問題となっており、かつての伝統的な農業で行われた持続的循環型農業を現代社会に可能な形で再生することの重要性が指摘されている(増島, 1991)。また、大気中の二酸化炭素濃度の深刻な上昇を背景に、炭素化合物の農地への保持に関する研究が行われており、土壌の持つ物質循環機能への関心が高まっている(Jacincthe *et al.*, 2002)。

土壌における物質循環過程には、土壌微生物の活動が深く関係している。土壌微生物が生産する物質は作物に養分として供給され、土壌微生物自体も養分の貯蔵庫としての役割を果たす(関・坂本, 1996)。有機性資材の施用と微生物バイオマス量の関係については多くの研究が行われており、これまでに有機性資材の連用年数の短い土壌で有機性資材の施用による全微生物バイオマス量の増大割合が大きいこと等が報告されている(Sakamoto and Oba, 1991)。様々な環境問題を解決していくために

は、土壌中での土壌微生物の生活の詳細をさらに明らかにし、その活動を制御することが求められる。

土壌微生物の住み場所は土壌粒子を骨格とした微細な孔隙で、土壌微生物の活動と土壌の物理的性質は相互にかつ複雑に影響し合っている。中でも全ての生物の生命活動に欠くことのできない水分は、土壌微生物にとってもまた重要な物質である。服部(1967)は土壌細菌の住み場所としての土壌団粒が、水分保持力の弱い比較的大きい孔隙から成る「団粒外部」と水分保持力の強い比較的小さい毛管孔隙から成る「団粒内部」に分化していることを示した。そして、土壌の水分条件の表現法のうち、そのエネルギー状態を表す水分ポテンシャルを用いると、土壌の種類を越えて微生物の生活をより統一的に扱うことを示唆した(服部, 1980)。この土壌水のエネルギー状態と土壌微生物量の関係については、田中(1972)によって、全菌数とグラム陰性細菌数が土壌水分ポテンシャル(pF)の値に反比例した一次回帰式で表されることが示されている。また松口ら(1973)は、試料のpF値から最小気相孔隙径を求め、微生物の生育と孔

* 三重大学生物資源学部 〒514-8507 三重県津市上浜町 1515

キーワード: 減圧, 全炭素量, 土壌微生物, 土壌水, 団粒

隙の大きさ・水分状態との関係を調べた。その結果、細菌は飽水孔隙であればその大きさに関係なくほぼ一様に生育するのに対し、放線菌と糸状菌の生育に適した気相孔隙の大きさは土壌の種類によって異なることが示された。上野ら (2002) は、酸性硫酸塩土壌を用いた実験で、水分条件が -31.0 kPa 付近で鉄酸化細菌の活性が高まり土壌の酸性化が速まることを明らかにした。さらに、同じく酸性硫酸塩土壌で、水分条件が $-35 \sim -220$ kPa (pF 2.55 \sim 3.35) の場合に土壌呼吸量が多いことを示した (上野ら, 2003)。これらの研究では、土壌の水分含量を土壌水分ポテンシャルに置き換えて表すことにより、各実験の結果を種々の土壌について相互に比較検討することを可能とした。しかし、土壌の水分含量を変えることによる気相と液相の比や基質濃度の変化等による影響については考慮されていない。

そこで本研究では、土壌微生物の活動が土壌水のエネルギー状態にどのように影響されるかを調べるために、土壌の水分含量・気相と液相の比・基質濃度の等しい土壌試料を用いて、ゲージ圧と試料の全炭素 (T-C) 減少量の関係を調べた。減圧によって、土壌微生物の活動に関わる土壌水のエネルギー状態を制御できると考えられる。試料には土壌微生物の活動の単位環境と考えられる団粒を土壌より分画して用いた。

2. 実 験

2.1 試 料

三重県津市安濃町の畑地 (黒ボク土) において表土 (0 \sim 10 cm) を採取した (採土日: 2003年5月19日)。採土

時、作物の栽培は行われておらず、地表は雑草に覆われていた。土壌採取圃場の土壌物理性を表1に示す (鬼頭, 2003)。採取直後の含水比は 0.19 kg kg^{-1} であった。採取した土壌を、孔径 0.85, 1.70, 2.36 mm の組フルイを用いて乾式篩別法によりフルイ分けした。孔径 0.85 mm のフルイ上に残った団粒を試料 A, 孔径 1.70 mm のフルイ上に残った団粒を試料 B とした。また、試料 B を乳鉢でパウダー状に粉碎したものを試料 C とした。顕微鏡観察の結果、試料 C には径が 0.2 mm 以下の微細団粒が残っていた。なお、植生の影響を排除するために試料中に混入した植物とその種子を取り除いた。各試料の諸物性を表2に示す。最大容水量を測定する際の容器への試料の充填は、各試料とも器具を使わない方法で行った。表2より、試料 A \sim C の諸物性はほぼ等しいといえる。

2.2 培養の方法と条件

室温で約 10 日間、各試料を前培養した後、以下の方法で培養を行った。試料 A \sim C の乾土 10 g 相当量を 60 mL 容の円筒形ガラス器 (秤量瓶: 内径 42 mm, 高さ 43 mm) に入れた。このとき、最大容水量の測定時と同様、器具等を用いた充填を行わないこととした。基質として、硫酸アンモニウム溶液とグルコース溶液を試料の全窒素 (T-N) 量と全炭素 (T-C) 量がそれぞれ 2 mgN g^{-1} 乾土, 30 mgC g^{-1} 乾土となるように添加した。また、試料の水分含量は最大容水量の 60% とした。これらの試料をデシケータに入れて減圧した。減圧は、デシケータ内の圧力条件が、ゲージ圧で $-60, -40, -30, -20, -10, 0$ kPa となるように行った。デシケータ内の相対湿度を 100% に保ち、 27°C の恒温槽内で培養した。恒温

表-1 採取土壌の土壌物理性

Table 1 Physical and chemical properties of the field

粒度組成 (%)			土性	飽和透水係数 (m/s)	有機物含量 (強熱減量, %)
粘土	シルト	砂			
18	25	57	植壤土 CL	3.98×10^{-5}	10.39

表-2 試料の諸物性

Table 2 Physical and chemical properties of the sample

試料	団粒径 mm	最大容水量 $10^{-2} \text{ kg kg}^{-1}$	T-C mg g^{-1}	T-N mg g^{-1}	C/N	pH (H ₂ O) (1:2.5)	EC (1:5) S/m
A	0.85 \sim 1.70	43	20.9	1.4	14.9	6.6	5.5
B	1.70 \sim 2.36	43	19.9	1.4	14.2	6.6	5.4
C	Bを粉碎	88					

槽内は暗黒条件とした。培養によってデシケータ内の酸素量が減少することを考慮して、1日に1回の換気を行った。培養中、試料の水分量は各試料の最大容水量の56~65%に保たれた。時間経過による水分量の減少は見られなかったため、培養中の水分補正は行わなかった。なお、培養は全ての条件について2連で行った。

2.3 T-C量の測定

培養後の試料を乳鉢を用いて粉碎した後、3点の試料(1点につき約100mg)を採取した。これらのT-C量を乾式燃焼法で測定した(NCアナライザーNC-800:住化分析センター)。T-C量の測定は、試料Bでは全ての減圧条件について培養開始から0, 2, 4, 7, 12, 15日後に行った。また、試料AとCでは全ての減圧条件の0, 15日後に行った。

3. 結果と考察

3.1 減圧条件下におけるT-C量の経日変化

図1に試料B(団粒径1.70~2.36mm)を各減圧条件下で培養したときの、T-C量の経日変化を示した。全ての減圧条件において、試料のT-C量は培養開始後4~7日目までは大きく減少し、その後は緩やかに減少した。本実験では植物を取り除いた試料を暗黒条件で培養したので、試料のT-C量の変化に影響すると考えられる要因は土壤微生物の酸素呼吸による二酸化炭素の発生と炭酸固定であるといえる。山口ら(1995)は、径が0.5~2mmの団粒試料に基質として硫酸アンモニウム溶液とグル

コース溶液を添加し、培養中のバイオマスN量の経日変化を測定した。その結果、バイオマスN量は基質を添加した1日後に急増し、その後は指数関数的に減少して12日後に基質添加前の生土の値とほぼ等しくなり一定となった。山口ら(1995)の実験と本実験では実験条件がほぼ等しいことから、本実験の培養試料でも山口ら(1995)と同様なバイオマスN量の経日変化があったと考えられる。以上のことから、培養前半(0~7日後)のT-C量の急激な減少は、急増した土壤微生物が行ったグルコースを炭素源とした酸素呼吸によるもので、培養後半(7~15日後)のT-C量の緩やかな減少は、土壤微生物量が減少し残った土壤微生物が死滅菌体を炭素源として酸素呼吸を行ったことによるものであると考えられる。

図2に、培養15日後のゲージ圧とT-C量の関係を示した。T-C量は培養時の圧力条件によって異なった。測定値のバラツキを考慮すると、今回の減圧条件の範囲ではゲージ圧が-30~-20kPaでT-C量が最も少なくなったと考えられる。培養15日後の添加Cの残存率は、培養中に減少した全ての炭素が基質として添加したグルコースに由来するものと仮定すると15~35%であった(図3)。全ての培養条件と期間においてグルコースに由来する炭素は残っており、各実験条件において土壤微生物の酸素呼吸に必要な炭素源が絶対量として不足したことによる影響はなかったと考えられる。

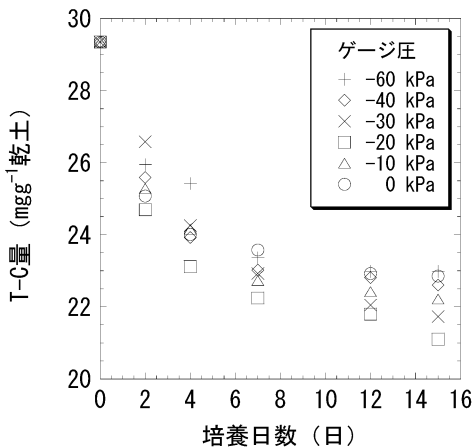


図-1 T-C量の経日変化(試料B: 団粒径1.70~2.36mm)

Fig. 1 Changes in the T-C amount in soil aggregate. (Sample B: Aggregate size 1.70~2.36 mm)

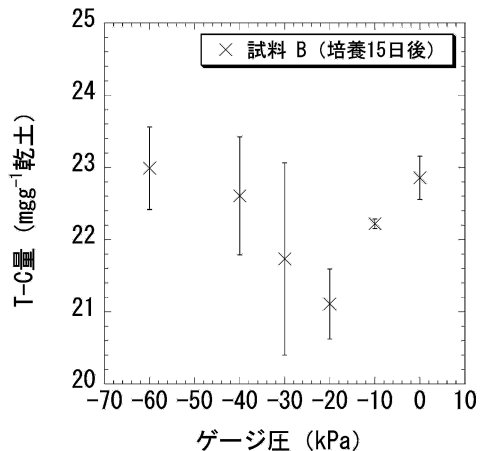


図-2 ゲージ圧とT-C量の関係(試料B: 団粒径1.70~2.36mm, 培養15日目)

Fig. 2 T-C amount when the samples were placed under different gauge pressure for 15 days. (Sample B: Aggregate size 1.70~2.36 mm)

3.2 減圧条件と相対C減少量の関係

図4に試料B(団粒径1.70~2.36mm)を各減圧条件下で培養したときの、ゲージ圧と相対C減少量の関係を示した。相対C減少量は、培養中のT-C減少量をゲージ圧0kPaを基準に評価したものである。培養後2,4日目では顕著な相対C減少量のゲージ圧依存性は見られなかったのに対し、7日目以降では相対C減少量がゲージ圧に依存した。7日目以降の相対C減少量は、ゲージ圧が-20~0kPaの範囲では減圧に伴って増加したが、ゲージ圧が-20kPaよりも小さい場合には減圧に伴って減少し、ゲージ圧が-60kPaでほぼ1となった。

環境相の圧力が小さくなると土壌水のエネルギー状態が相対的に大きくなり、土壌微生物の活動にとって有利な水分条件になることが予想される。一方、酸素量は土壌微生物の酸素呼吸を制限する因子であるが、デシケータ内の酸素量は減圧量に比例して減少する。そこで、減圧による土壌水のエネルギー状態の変化が相対C減少量を対数的に増加させ、逆に酸素量の減少が相対C減少量を比例的に減少させると仮定すると、ゲージ圧と相対C減少量の関係は上記の2つの効果の足し合わせで表され、図4に示された様なゲージ圧と相対C減少量の関係が得られると思われる。しかしながら、T-C量の変化には炭酸同化など上述の2つ以外にも影響する効果があると考えられる。今後、相対C減少量に対する各々の効果を明らかにしていく必要がある。

水のエネルギー状態が微生物に与える影響を調べた研

究に、橋本ら(1999)の大腸菌や枯草菌等の懸濁液に疎水性ガスを溶解させて水を構造化させると、細菌の死滅抑制効果があることを明らかにしたものがある。これは、水の構造化が細胞内の基質の移動速度を低減させ細胞の代謝速度が抑制されたことによると考えられたものである。これまで、土壌微生物については複雑な土壌構造における水の分布状態という点で土壌水のエネルギー状態が着目されてきた。しかし、土壌水のエネルギー状態その物も、土壌微生物の代謝に影響していると考えられる。土壌の物質循環過程での土壌微生物の活動を制御するためには、土壌水のエネルギー状態が土壌微生物の代謝に与える影響についても明らかにされることが重要であろう。

また培養中、一日に一度の換気を行ったが、24時間に土壌微生物が必要とする酸素量がデシケータ内の酸素量を上回る場合には、デシケータ内の酸素量がT-C減少量の制限因子となる。基質を添加した後の土壌微生物の増殖によって、土壌呼吸速度は急激に増加するので、特にゲージ圧が大きい条件で行った培養の初期においてはデシケータ内の酸素量が相対C減少量に影響している可能性がある(日本土壌微生物学会編, 2000)。今後はデシケータ内の酸素量を把握した実験を行い、各培養段階でのゲージ圧と相対C減少量との関係を明らかにする必要がある。

3.3 試料の構造と相対C減少量の関係

図5に試料A(0.85~1.70mm), B(1.70~2.36mm),

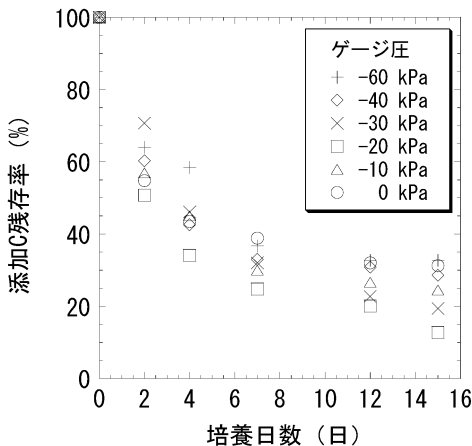


図-3 添加C残存率の経日変化(試料B: 団粒径1.70~2.36mm)

Fig. 3 Changes in the C_{glucose} amount in soil aggregate. (Sample B: Aggregate size 1.70~2.36 mm)

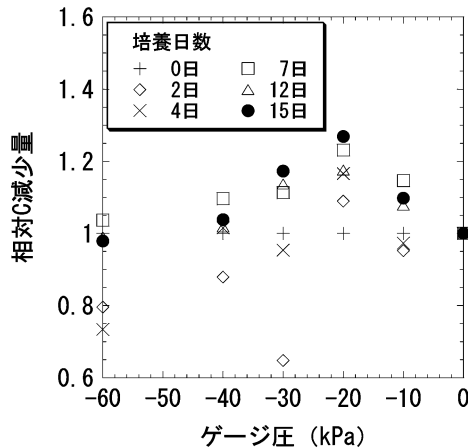


図-4 ゲージ圧と相対C減少量の関係(試料B: 団粒径1.70~2.36mm)

Fig. 4 Relative T-C amount of sample B, which was placed under different gauge pressure. (Sample B: Aggregate size 1.70~2.36 mm)

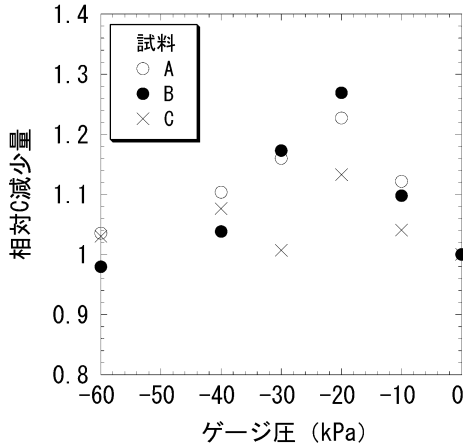


図-5 ゲージ圧と相対C減少量の関係(培養15日目)
 Fig. 5 Relative T-C amount when the samples were placed under different gauge pressure for 15 days.

C (Bを粉碎)を各減圧条件下で15日間培養したときのゲージ圧と相対C減少量の関係を示した。相対C減少量は、団粒試料である試料AとBでは減圧に伴って、ゲージ圧が-20~0 kPaの範囲では増加し、ゲージ圧が-60~-20 kPaの範囲では減少した。一方、試料Bをパウダー状態に粉碎した試料Cでは、試料A、Bと同様ゲージ圧が-20 kPaのときに相対C減少量が最大となったが、試料A、Bほどはっきりとしたゲージ圧と相対C減少量の関係は示されなかった。団粒内の孔隙の大きさは様々で、土壤微生物の生活に重要な影響を及ぼす土壤水のエネルギー状態はこの孔隙の大きさによって異なる。したがって、団粒内の土壤微生物の分布状況は均一でないと考えられる(服部, 1976)。一方、団粒を破壊した試料の孔隙サイズは破壊前の団粒に比べて均一で土壤水のエネルギー状態に幅がなく、土壤微生物の分布状況も比較的均一になると考えられる。本実験の結果は限られた6種の圧力条件における相対C減少量を比較したものである。以上のことから、団粒試料を用いた場合で減圧が土壤微生物の分布状況に与える影響が表れやすかったと考えられる。また、T-Cの減少量には試料中のグルコースの分布状態も影響すると考えられる。特に団粒試料の場合には、グルコースが団粒の外部から内部へ向けてどの位置まで到達して分解されたのかも重要な要因の1つであろう。

4. おわりに

土壤の水分含量・気相と液相の比・基質濃度が等しい

土壤試料を用いて、異なるゲージ圧で培養した土壤のT-C減少量を測定した。その結果、相対C減少量はゲージ圧が-20~0 kPaの範囲では減圧に伴って増加し、-60~-20 kPaでは減圧に伴って減少した。これは、減圧によって土壤水のエネルギー状態と酸素量に変化したことによると考えられる。また、相対C減少量のゲージ圧依存性は、団粒を粉碎した試料よりも団粒試料を用いた場合に強いことが示された。これは、団粒内の土壤微生物の分布状態によって減圧の影響が異なったことによると思われる。今後は、減圧による酸素量の減少が相対C減少量に与える影響を明らかにする必要があるだろう。

謝 辞

本研究に際し、三重大学 生物資源学部 新垣雅裕教授、武田明正教授、木佐貫博光助教授、松田陽介助手、三重大学大学院 生物資源学研究所 林佐智子氏に御協力を頂きました。平井 悟氏・平井とも子氏には貴重な土壤試料を提供して頂きました。東京大学大学院 農学生命科学研究科 溝口勝助教授には貴重なご助言を賜りました。ここに記し、心より感謝致します。なお本研究の研究費は科学研究補助金(特別研究員奨励費)によるものです。

引用文献

橋本 篤・亀岡孝治・椎木靖彦・伊藤健介(1999):疎水性ガス圧力下における水の構造化を利用した細胞の代謝抑制. 化学工学論文集, **25**: 189-194.

服部 勉(1967):土壤の団粒構造と微生物. 東北大農研報, **18**: 159-193.

服部 勉(1976):団粒理論の背景と課題. 土と微生物, **18**: 1-5.

服部 勉(1980):土壤微生物の住み場所をめぐる物理的諸問題. 土壤の物理性, **41**: 2-16.

Jacinto, P.A., Lal, R. and Kimble, J.M. (2002): Effects of wheat residue fertilization on accumulation and biochemical attributes of organic carbon in a central ohio luvisol. Soil Science, **167**: 750-758.

鬼頭靖明(2003):農地土層の団粒分布と土壤侵食に関する基礎的研究. 三重大学生物資源学部 修士論文.

増島 博(1991):農地の持つ浄化機能と持続的農業. 農業土木学会誌, **59**: 33-38.

松口龍彦・蘭 道生・石沢修一・鈴木達彦(1973):土壤構造と微生物. 土壤の物理性, **28**: 9-14.

日本土壤微生物学会編(2000):新・土の微生物(6)一生態的にみた土の菌類-. p. 114, 博友社.

Sakamoto K. and Oba Y. (1991): Relationship be-

tween the amount of organic material applied and soil biomass content. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **37**: 387-397.

関 鋼・坂本一憲 (1996): 各種畑土壌における微生物バイオマス窒素・炭素量と主要な土壌理化学性との関係. *土肥誌*, **67**: 1-6.

田中 博・坂本正幸 (1972): 土壌伝染性細菌の生態と土壌の物理的環境要因 (4) —細菌数と土壌水分ポテンシャル (土壌水分吸引力, pF) の関係—, *東北大農研報*, **23**: 141-158.

上野 薫・足立忠司・成岡 市 (2002): 児島湖底堆積

土の酸性化過程における温度・水分条件の影響. *土壌の物理性*, **91**: 15-23.

上野 薫・足立忠司・成岡 市 (2003): 酸性硫酸塩土壌の水分状態が土壌呼吸活性に及ぼす影響. *土壌の物理性*, **93**: 35-45.

山口知幸・浜田龍之介・坂上寛一・田中治夫 (1995): 団粒外部および内部における基質添加後の土壌微生物バイオマスの動態. *土肥誌*, **66**: 140-145.

受稿年月日: 2003年9月22日

受理年月日: 2004年1月14日

傾斜畑における土壌特性の空間変動の解析

柏木 淳一*

Spatial Variability Analysis of Soil Properties in a Hilly Upland Field

Junichi KASHIWAGI*

Graduate School of Agriculture, Hokkaido University,
Kita 9 Nishi 9, Kita-ku, Sapporo, 060-8589, Japan

Abstract

Spatial variability of soil properties was studied by using correlation analysis with landscape and geostatistical concepts on a 1.2-ha upland field in a hilly area. Soil properties of Ap horizon were examined on a square grid at 14-m intervals and on three transects at 7-m intervals. The CV values suggested that the variabilities of most soil properties were higher than the results reported at any topographical conditions. These large variables depend on the result of soil erosion and sedimentation in response to the landscape. At the eroded area, the thickness of Ap horizon had been kept constant with subsoil by tillage, as a result Ap horizon was composed of different soil materials from sedimentation and erosion effects. The spatial variability of pH, total carbon content, phosphate absorption coefficient, bulk density, stone, sand, silt and clay content could be explained with topographical features; however, available water content was difficult to explain. Moreover, former properties were distinguished at landscape model units, these contribute to the rational soil sampling system to realize regional soil management. The multiple regression models of total carbon and stone content, using only topographic attributes calculated from a digital elevation model (DEM), matched reasonably well with the observed data.

Key words : soil properties of Ap horizon, spatial variability, terrain analysis, geostatistics, spatial distribution

1. はじめに

傾斜地における作物の生育状況や収量は空間的な変動性が高い。Miller *et al.* (1988) は、小麦の収量は斜面形態で分類した区画ごとに差があり、作土層の粘土含量の多寡によるものであると説明している。また Timlin *et al.* (1998) は、傾斜畑におけるコーンの生育は気象条件に応じて年次変動が大きく、その空間分布は作土層の保水・排水性や層厚により決定されることを報告している。このように生産性のバラツキは、地点間の土壌特性の差異に起因するものであり、画一的な栽培、土壌管理では生産性のバラツキを回避することは不可能である。農地としての機能を有効に活用するためには、局所的な

土壌改良や精密農法等の管理技術の導入が必要となる。そのためには、土壌の空間分布を把握しなければならず、省力的かつ精度の高い手法を確立することが重要な課題となっている。

広い領域を対象として面的な土壌情報を収集する方法として、リモートセンシング技術の利用があるが、分解能の点や対象とする土壌特性の面で制限を受ける。また短時間に多量の土壌特性データを得るために、リアルタイム土壌センシングに関する研究開発も進められており、Imade *et al.* (2001) は水田土壌において土壌水分と有機物含量の測定に分光反射センサが有効であることを示している。これらの技術が広範囲の土壌特性にわたって応用が可能となれば、土壌の空間分布を知る上で有力

*北海道大学大学院農学研究科 〒060-8589 札幌市北区北9条西9丁目
キーワード：作土の特性、空間変動、地形解析、地質統計学、空間分布

なツールを得ることになる。

また少ないデータ数の実測値から未計測地点の値を精度良く予測することも、土壌特性分布を把握する有効な手段である。土壌特性に対して適応性が高く精度の良い方法として Kriging がある。これは測定した土壌特性値を局所変数 (Regionalized Variable) として空間変動構造を明らかにし、その関係から補完する地質統計学的手法 (Geostatistics) である。Burgess and Webster (1980 a, b), Webster and Burgess (1980) の一連の研究に見られるように、Kriging を適用することで、詳細な土壌特性の空間分布情報を比較的容易に得ることが可能となっている。しかし、この手法はあくまで統計学的なものであり、土壌の生成や移動といった土壌の空間変動に関与する現象に基づいたモデルではない。そのため原則として各圃場、各土壌特性ごとに空間構造を明らかにしなければならない。

ここで対象としているのは傾斜畑における土壌特性分布であり、その分布の形成には地形による物質移動作用が深く関与しているものと考えられる。直接的な地形作用として、重力によるブリープ**やソリフラクション***、耕耘に伴った土壌粒子の斜面下方への移動 (Van Oost *et al.*, 2000) がある。間接的なものとしては、地形が侵食・堆積や溶脱・集積現象を引き起こす水や風の移動に影響を及ぼすことや、凍結・融解や昇温・降温といった温度環境を規定する放射エネルギー量に影響を及ぼすことが上げられる。これらの作用の結果として形成された様々な土壌の性質の分布については、斜面上の位置や地形の形態を考慮することで、それらの特徴を明らかにできるケースが数多く報告されている (Woods and Schuman, 1988, King *et al.*, 1999, Pennock and Corre, 2001, 三浦, 1983)。さらに Moore *et al.* (1991) は、DEM (Digital Elevation Model) を用いて地形形態を定量的に評価する方法について検討しており、表層厚や pH について勾配や凹凸等の地形特徴量を用いた推定モデルを提案した (Moore *et al.*, 1993)。また Park *et al.* (2001) は、傾斜地における土壌物質移動を考慮し、凹凸と流域面積からなる地形特性値 (Terrain Characterization Index : TCI) を提案し、土壌層厚分布における有効性について論じている。この様に地形的な特徴を定量化することで、傾斜地における土壌の空間分布を評価し予測モデルについて検討することが可能になる。しかしながら気象や圃場管理等の条件により、前述した土壌化や物質移動に関与する地形作用の組み合わせや重要性は異なると考えられる。したがって、対象とする圃場の環境条件

を明確にした上で、土壌特性の空間分布の実態を地形変化と関連づけて明らかにすることが重要である。蒸発散よりも降水量が卓越する湿潤な気象条件で、地形変化に富む山間部に広く展開する我が国の畑地において、土壌特性の空間分布に関する報告は少ない。さらに、地形を定量化してその空間分布を評価する試みはこれまでに行われていないのが現状である。

そこで、長期間にわたり耕作されてきた地形変化に富む傾斜畑を対象として、作土層における理化学性の空間変動性の実態を明らかにするために調査を行った。解析にあたっては、特に地形形態や斜面上での位置に関連する要素を用いることで、空間変動の実態を明確にするとともに、その変動の形成に関わる地形作用について考察した。そして土壌の空間変動を考慮した局所的な土壌管理や土壌改良を想定し、面的な土壌特性分布を把握するための土壌調査法やデータの解析方法について、地形情報の有効性に関して検証した。

2. 調査およびデータの解析

2.1 土壌試料の採取と理化学性の分析

調査圃場は柏木 (2003) が対象とした 1.2 ha の傾斜畑と同じである (図 1)。土壌試料採取地点は、14m 間隔の正角格子の交点と 3 本の代表トランセクト上の 7m 間隔の地点、計 155 地点において Ap 層の土壌試料を採取した。

分析項目は、物理性として乾燥密度、可給水分量、全炭素含量、粒径組成、化学性として pH、リン酸吸収係数である。

乾燥密度ならびに可給水分量の測定には 50 cm³ 円筒コアの不攪乱土壌試料を用い、砂柱法による 4.9 kPa の体積含水率 (圃場容量) と加圧膜法による 1,470 kPa の体積含水率 (永久しおれ点) の差を可給水分量 (%) とした。全炭素含量は CN コーダによる乾式燃焼法により分析した。粒径分析は国際法に準じて区分し、レキ含量はし別法で、砂、シルト、粘土含量はピベット法により測定した。なお、2mm 以下の粒径分析はトランセクト上の 72 地点の試料についてのみ行った。

pH は土壌を水と 1N-KCl 溶液 (1:2.5) により抽出した後、ガラス電極 pH メータを用いて測定した。また、リン酸吸収係数はリン酸アンモニウム液法により測定した。

2.2 地形解析

地形解析については、Zevenbergen and Thorne (1987) によって確立された DEM を用いた地形特徴量

** 凍結・融解や湿潤・乾燥の繰り返しによって、きわめて緩やかに集団として下方に移動する現象。

*** 水で飽和された土壌物質が斜面を上方から下方へ緩やかに流動する現象。

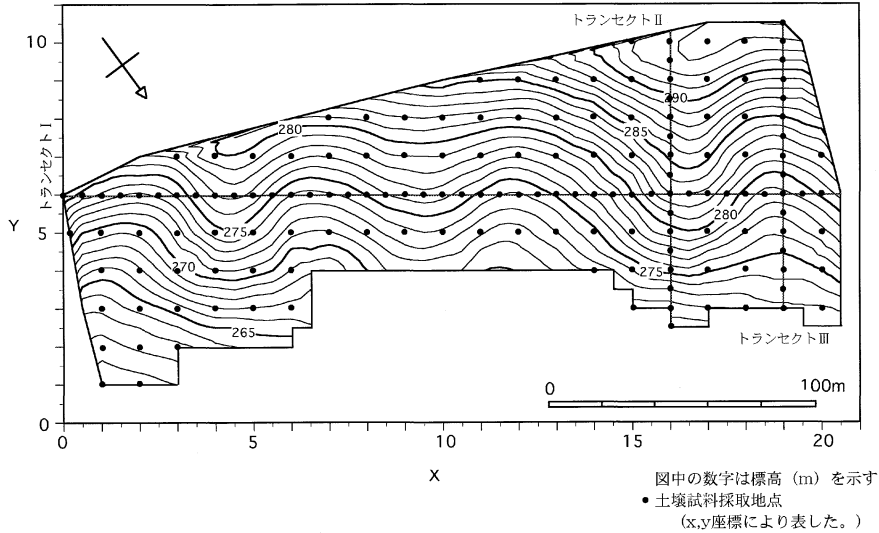


図-1 調査圃場の概要と土壌断面調査地点

Fig. 1 Surface elevation map and the soil profile investigation sites.

の算出と、土壌移動現象と斜面形態の関係から Dalrymple *et al.* (1968) が提案したモデル斜面への分類を行った。

地形特徴量は、最大勾配 (勾配)、最大勾配を示す方向の勾配の変化率 (PROFC)、直交する方向の勾配の変化率 (PLANC)、ラプラスIAN (LAPLACIAN)、比流域 (Specific Catchment Areas) の地形特徴量を 7m-DEM から求めた (柏木, 2003)。

またモデル斜面については柏木 (2003) に倣い、稜線部 (INTERFLUVE ; Inf), 凸型クリープ斜面 (CONVEX CREEP SLOPE ; Ccs), 等斉輸送斜面 (TRANSPORTATIONAL MIDSLOPE ; Tms), 崩積性緩斜面 (COLLUVIAL FOOTSLOPE ; Cfs), 沖積性緩斜面 (ALLUVIAL TOESLOPE ; Ats) に分類した。

2.3 土壌特性の空間変動性の解析

土壌特性の分析値や地形特徴量の算出値について、それぞれ以下のデータ処理を行った。

・統計分析

平均、標準偏差、分散、変動係数を計算した。また確率密度分布特性として正規分布への適合度を χ^2 検定により行った。

・相関分析

それぞれの土壌特性値と地形特徴量の間において相関係数を計算し、無相関について t 検定を行った。

・分散分析

それぞれの土壌特性値に対して、モデル斜面を水

準とした一元配置の分散分析を行った。なおそれぞれの水準間の平均値の差については、最小有意差法を用いて検定した。

・重回帰分析

土壌特性値について、地形特徴量を説明変数に用いて、変数の取り込みおよび除去の F 値を 2.0 とした変数増減法により重回帰分析を行った (河口, 1973)。

・Geostatistics

トランセクト I における測定値についてセミバリオグラム ($\hat{\gamma}(h)$) を計算し、それぞれの土壌特性の空間変動構造を評価した。

3. 調査結果及び考察

3.1 土壌理化学性の統計分析

全サンプリング地点の分析データについて、理化学性ごとに統計量を算出しその結果を表 1 に示す。最も大きな変動を示したのは、変動係数が 53% のレキ含量で、次いで変動係数が 30% 程度の全炭素含量、リン酸吸収係数、可給水分量、粘土、シルトであり、変動係数が 10% 程度の pH、乾燥密度、砂となり、おおよそ 3 つのグループに分類された。一般に土壌特性の変動は対象領域 (サンプリング間隔) の増大に伴って大きくなり、その程度は土壌特性ごと、あるいは土壌層位ごとに異なることを Bekkett and Webster (1971) や Webster (1985) は示している。土壌特性の変動について検討した既存の報告によれば、乾燥密度については、0.05 ha の傾斜畑を対象

表-1 土壌特性値の統計分析結果

Table 1 Statistical analysis for soil properties

土壌特性	pH(H ₂ O)	pH(KCl)	全炭素 含量 (%)	リン酸吸収 係数 (P ₂ O ₅ mg/ 100g 乾土)	レキ含量 (%)	乾燥密度 (Mg m ⁻³)	可給 水分量 (%)	粘土 含量 (%)	シルト 含量 (%)	砂含量 (%)
平均	6.14	5.20	2.50	580.9	7.1	1.04	32.8	12.2	18.3	69.5
標準偏差	0.36	0.37	0.98	171.2	3.8	0.10	10.4	4.1	5.5	7.8
分散	0.13	0.13	0.95	29293.9	14.3	0.01	108.4	16.7	30.3	61.0
変動係数	5.9	7.0	39.0	29.5	53.1	9.8	31.8	33.5	30.0	11.2
標本数	155	155	155	155	155	155	155	72	72	72
確率分布*	—	正規分布	正規分布	正規分布	対数 正規分布	正規分布	対数 正規分布	正規分布	正規分布	対数 正規分布

*: χ^2 検定により有意水準5%で有意差あり

とした前田ら(1971)の報告では変動係数は5%,地形変化に乏しい0.44 haの転換畑においての年中(1986)の結果では,乾燥密度の変動係数は4.4%,また正常生育有効水分量(pF 1.5含水量-pF 3.0含水量)に関しては29%と報告している。一方,広域の土壌物理性の変動を調査した徳永と佐藤(1975)によれば,乾燥密度では7.1%(9ha,数千haでは13%程度),有効水分(pF 1.8含水量-pF 3.0含水量)では11.8%(9ha,数千haでは20%以下)の変動係数を示している。したがって対象領域を考慮しても,本調査圃場で得られた土壌構造の特性値である乾燥密度や可給水分量の変動性は大きいと判断された。また,土壌の素材に関する特性値に関しては,圃場内の全炭素含量で25~30%,複数の隣接する圃場を対象とした砂およびシルトでは10%の変動係数を示したBekket and Webster(1971)の結果と比べて,筆者の研究から得られたそれぞれの変動係数はこの参考値よりも大きく,これらの土壌の物理性に関しても大きな変動が生じていた。

確率分布は,表1に示すようにpH(H₂O)以外の土壌特性について,正規分布あるいは対数正規分布とみなすことができた。土壌の粒径に関しては,粗粒画分であるレキ,砂含量は対数正規分布であるのに対して,細粒画分(シルト,粘土含量)は正規分布と異なっていた。また可給水分量についても対数正規分布の適合が認められた。それぞれの土壌理化学性の変動性が大きいことに加えて,対数正規分布とみなせる特性値が移動特性(透水係数など)以外において認められることも,傾斜農地における特徴ではないかと考えられる。

土壌断面調査結果ではAp層の直下にC層となるAp/Cの層序やAp/Ab(B)/Cの層序が地形条件と対応して分布していることが確認された(柏木,2003)。前者のAp層は中粒質でありその土色は相対的に明度が高い

ことなどから,C層の材料を多く含んで構成されているものと推測された。つまり耕起・砕土・整地等人為的な作用によりAp層は一定の厚さを維持されるため,土壌侵食により表土が削剥された場合ほど下層土が混入する割合が増大するのである。したがって土壌理化学性の大きな変動は,侵食・堆積による土壌物質の移動に加えて,耕耘などの人為的なく乱により形成されたと考えることができる。

3.2 土壌理化学性の空間変動

3.2.1 代表横断面(トランセクトI)の空間変動

トランセクトIは主傾斜と直交する方向に定めたトランセクトで,この横断面においては地表面は周期的に変化しInf~Atsの一連のモデル斜面が連続している。このトランセクト上の理化学性の変動は,図2に示すように地形変化に対応した周期的な変動が認められる。つまり,この断面で凸型となっている付近(Inf・Ccs)ほど相対的にpH,砂含量,レキ含量,可給水分量が大きく,反対に凹型となっている付近(Cfs・Ats)では,全炭素含量,リン酸吸収係数,シルト・粘土含量,乾燥密度が大きいといった傾向である。この様な周期的な変動は,可給水分量ではやや不明瞭となり,全炭素含量ではX軸の増大する方向(北西)に向かって値が増加するといった様に,それぞれの性質においてその特徴には違いが認められた。ここで,それぞれの空間変動性を評価するために $\hat{\rho}(h)$ を算出し,図3に示した。 $\hat{\rho}(h)$ は,変動にトレンドを含んでいる場合や周期的な変動についてはそれらの変動構造を反映した形状となることが知られている(Jounel and Huijbregts,1978)。可給水分量以外の土壌特性においては,波長が56~70m(lag=8~10)の周期変動を示す $\hat{\rho}(h)$ となり,標高の $\hat{\rho}(h)$ と定性的に類似していることから,これらの空間変動は地形と密接に関連しているものと判断した。なお,全炭素含量およ

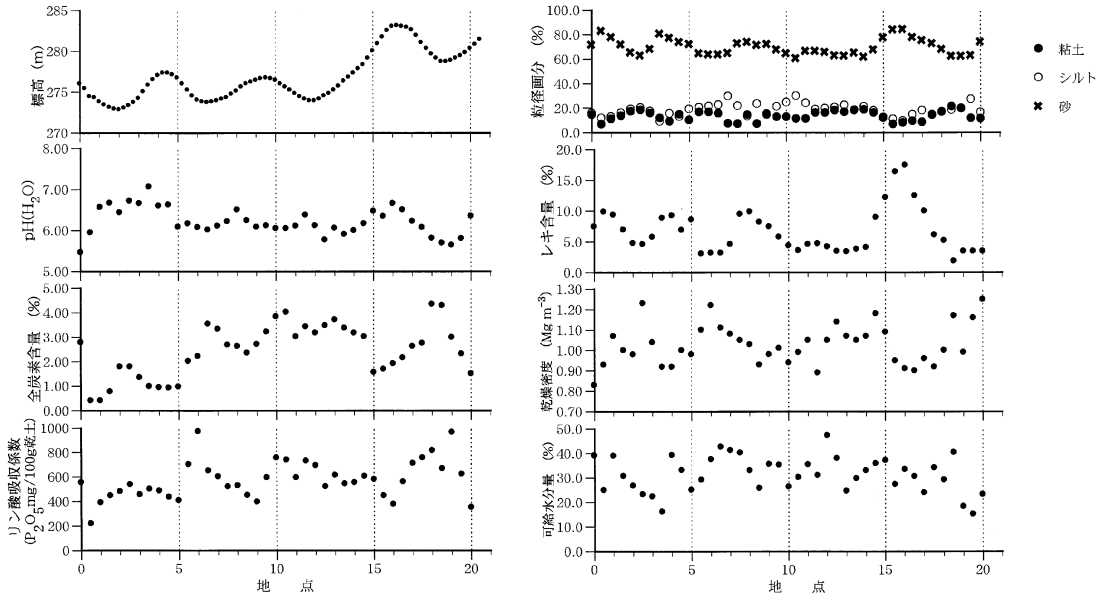
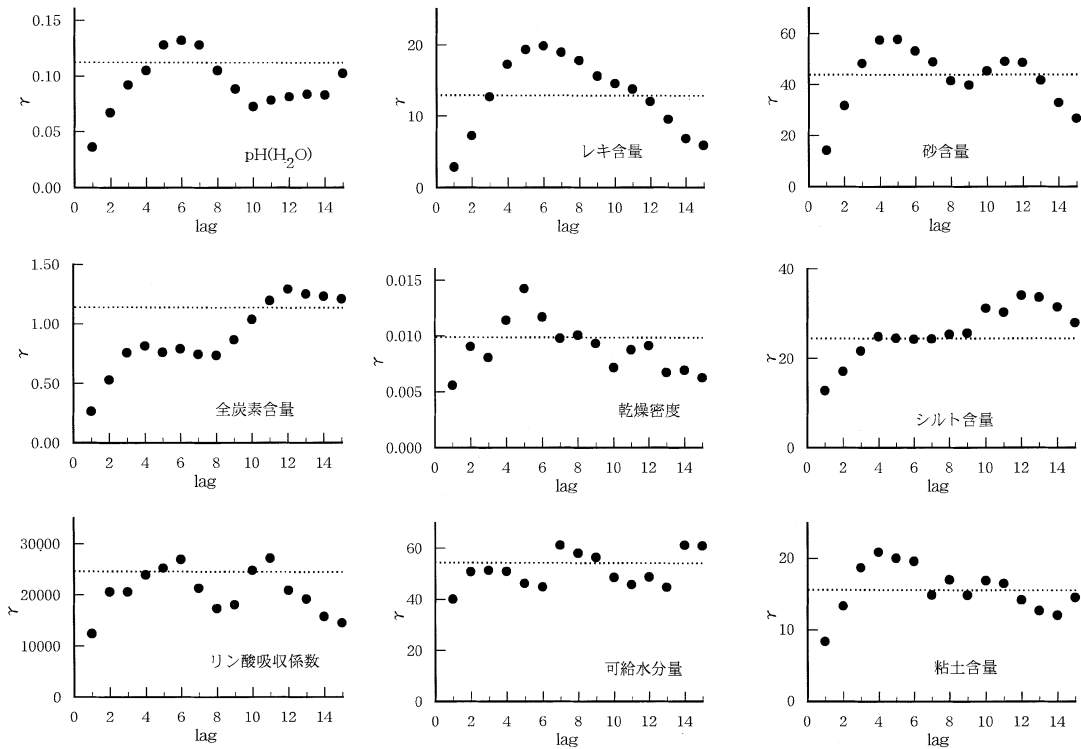


図-2 代表横断面上（トランセクト I）の土壌特性の変動

Fig. 2 Soil properties along the transect I.



図中の破線は代表横断面上のデータの不偏分散を示す

図-3 代表横断面（トランセクト I）における土壌特性のセミバリオグラム

Fig. 3 Experimental semi-variograms for soil properties along the transect I.

びレキ含量と砂の $\phi(h)$ はnugget effectが小さいことから、特に変動が滑らかな空間変動構造であることが判明した。一方、可給水分量については、nugget effectが大きく、また他の土壤特性で認められた周期変動性が微弱であることから、ほぼ空間的にランダムな変動で、その空間分布には地形情報を関係づけることが困難な土壤特性であると位置づけた。

3.2.2 空間分布特性と地形特徴量

次に土壤特性の空間変動にはどのような地形条件が関

連しているのかを明らかにするため、地表面変化の一次微分で表現される勾配や二次微分である勾配の変化率 (PLOFC, PLANC) 等の地形特徴量とそれぞれの土壤特性の実測値について相関分析を行った。表2に示した結果から、乾燥密度と可給水分量以外の土壤特性については、ほとんどの地形特徴量と有意な相関関係が認められた。特に勾配の変化率 (PLOFC, PLANC) および比流域は多くの土壤特性と有意な相関がみられ、またAp層厚に関しては相関が認められなかった勾配 (柏木, 2003)

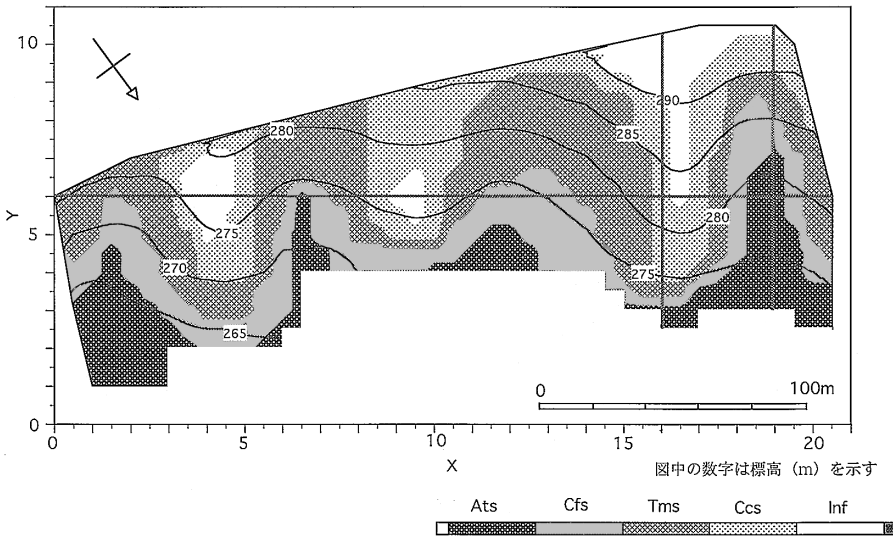


図-4 モデル斜面の空間分布

Fig. 4 Spatial distribution of landsurface model units at the investigation area.

表-2 地形特徴量と土壤特性の相関係数

Table 2 Correlation coefficient for topographic attributes and soil properties

	勾配	PROFC	PLANC	LAPLACIAN	比流域	標高
pH (H ₂ O)	0.286**	0.334**	0.378**	-0.388**	-0.323**	-0.030
pH (KCl)	0.215*	0.275**	0.391**	-0.366**	-0.187*	-0.196*
全炭素含量	-0.398**	-0.346**	-0.354**	0.380**	0.513**	-0.099
リン酸吸収係数	-0.236**	-0.277**	-0.169	0.237**	0.288**	-0.369**
乾燥密度	0.006	-0.119	-0.289**	0.229*	0.128	-0.008
可給水分量	0.151	0.095	0.079	-0.093	-0.028	-0.037
粘土含量	-0.118	-0.311*	-0.509**	0.459**	0.409**	-0.326**
シルト含量	-0.426**	-0.317*	-0.482**	0.445**	0.368**	-0.298*
砂含量	0.368**	0.393**	0.617**	-0.565**	-0.472**	0.380**
レキ含量	0.319**	0.348**	0.544**	-0.493**	-0.465**	0.221*

* ; 5% 有意水準で無相関が棄却されない

** ; 1% 有意水準で無相関が棄却されない

も pH, 全炭素含量, リン酸吸収係数, レキ含量, シルトおよび粘土含量との相関が確認された。標高は, pH (KCl), リン酸吸収係数と各粒径画分との間に相関関係が見られたが, 全炭素含量とは無相関であった。前節で述べたように, 代表トランセクトにおいて全炭素含量は地表面の変化(凹凸)と密接に関連しつつも, 全体として偏向することが明らかになった。つまり全炭素含量の分布は, 微視的な斜面上の位置や形態のほかに, 稜線で囲まれる小流域スケールごとの地形条件を反映しやすいものと考えられた。なお土壌水分と関連性の高い比流域との相関係数は 0.51 と最も大きく, 集水性の良い部分ほど有機物の蓄積が優勢となることが分かった。全炭素含量のほかに地形特徴量に強い相関関係が見られた土壌特性は, 各粒径含量であった。粘土, シルト, 砂含量のデータ数はレキ含量等の半分ではあるものの, 相関係数の絶対値は他の土壌特性を上回っており, 中でも PLANC との間ではほぼ 0.50 以上を示した。このことより土性分布は地形条件, 特に凹凸と対応し, 集水型の斜面では細粒質の土壌が, 逆に散水型の斜面では砂, レキ含量が増大し中粒質土壌が卓越することになる。

3.2.3 モデル斜面による土壌理化学性の類型化

個々の地形特徴量は, 形態的な特徴をそれぞれ数値化

したものである。実際の地形では地形特徴量間において特定の関連性が見いだされており, Dalrymple *et al.* (1968) が提案したようにモデル斜面として分類することが可能である(図4)。なおこの分類に当たっては, Park *et al.* (2001) のように地形特徴量に閾値を設けて判別したものではないが, モデル斜面を地形特徴量から説明することもできる(柏木, 2003)。例えば, Ats は相対的に緩勾配で, 凹型の形態が主体となり比流域が大きく低所に分布する斜面と特徴づけることができる。

各モデル斜面間での土壌特性の相違について分散分析を行い検討した。表3の分散分析結果では, 可給水分含量以外の性質では水準間に有意差が認められる。この相違は代表横断面で認められた傾向と一致しており, Inf 側で大きな値をとる土壌特性としては pH, レキ含量であり, 反対に斜面の下方に分布する Ats に向かって値が増大する特性は, 全炭素含量, リン酸吸収係数, 乾燥密度であった(図5)。

変動性数が最大となったレキ含量については, モデル斜面間の相違が明瞭であった。土壌断面形態より侵食相とした Inf, Ccs (柏木, 2003) では, 標本平均はほぼ 10% 以上の大きな値をとり, 斜面の下方に向かって値が減少し, 堆積相の Cfs や Ats では 5% 以下の値となる。そし

表-3 土壌特性に関するモデル斜面間での分散分析結果

Table 3 Analysis of variance for soil properties at each landsurface models

土壌特性	要因	偏差平方和	自由度	平均平方	F 値
pH (H ₂ O)	モデル斜面間	2.73	4	0.68	** 5.914 > 3.447 = F _(4,150) (0.01)
	モデル斜面内	17.34	150	0.12	
	全 体	20.08	154		
全炭素含量	モデル斜面間	55.10	4	13.78	** 22.620 > 3.447 = F _(4,150) (0.01)
	モデル斜面内	91.35	150	0.61	
	全 体	146.45	154		
リン酸吸収係数	モデル斜面間	1349506.5	4	337376.6	** 16.006 > 3.447 = F _(4,150) (0.01)
	モデル斜面内	3161748.4	150	21078.3	
	全 体	4511254.9	154		
レキ含量	モデル斜面間	893.9	4	223.5	** 25.641 > 3.447 = F _(4,150) (0.01)
	モデル斜面内	1307.4	150	8.7	
	全 体	2201.3	154		
乾燥密度	モデル斜面間	0.15	4	0.04	** 3.787 > 3.447 = F _(4,150) (0.01)
	モデル斜面内	1.45	150	0.01	
	全 体	1.60	154		
可給水分量	モデル斜面間	671.7	4	167.9	1.573 < 2.432 = F _(4,150) (0.05)
	モデル斜面内	16017.6	150	106.8	
	全 体	16689.3	154		

** ; 1% 有意水準において有意差あり

て、斜面上部の Inf, Ccs と斜面下部の Cfs, Ats の間にはそれぞれ 5% 水準で母平均に有意差が認められた。このレキは断面調査より C 層由来のものであることが確認されており、Ap 層土における C 層土の混入程度の指標と見なせる。したがってレキ含量からも、Inf や Ccs の Ap 層は、土壌侵食による流亡した土壌を下層土により補うことで生成されたと判断することができる。一方、変動係数が 10% 以下で変動性の小さなグループに属していた pH についても、その分布はモデル斜面により類型化できた。斜面の下方ほど値が単調に減少しており、pH (H₂O) では Inf と Tms~Ats, Ats と Tms~Inf (pH (KCl) では Inf と Ats の間のみ) で、それぞれ 5% 水準で母平均に有意差が認められた。これは酸性改良の炭カル施与に対する反応性の違いのため生じたものと思われる。すなわち Inf や Ccs の Ap 層では、pH 緩衝能が低下し炭カル施与により pH の上昇を起しやすく、

Ats の Ap 層では前時代の A 層、B 層の材料を多く残存しており、pH 緩衝能が高く炭カルを施与しても pH が上昇しにくいためであると推定される。全炭素含量に関しては、斜面下方へ向かっての顕著な増加傾向が認められた。Ats では Inf の 2 倍以上の標本平均を示し、Tms より上方と Cts より下方のそれぞれのモデル斜面間において有意差が認められた。斜面上部の Inf, Ccs では、下層土の混入による希釈が、斜面下部では水の集積や太陽放射の遮蔽により土壌温度の上昇が妨げられるため有機物の分解速度が遅いことが、モデル斜面間の差が大きい原因として考えられる。リン酸吸収係数については斜面の下方に向かって値の増大する傾向を示していた。Cfs や Ats では Ap 層を構成する材料として細粒分が多く、母材の風化が進みリン酸固定能を示す土壌物質に富むためと考えられる。各モデル斜面間の比較を行ったところ、Tms と Ccs, Cfs の間以外で母平均の有意差が認

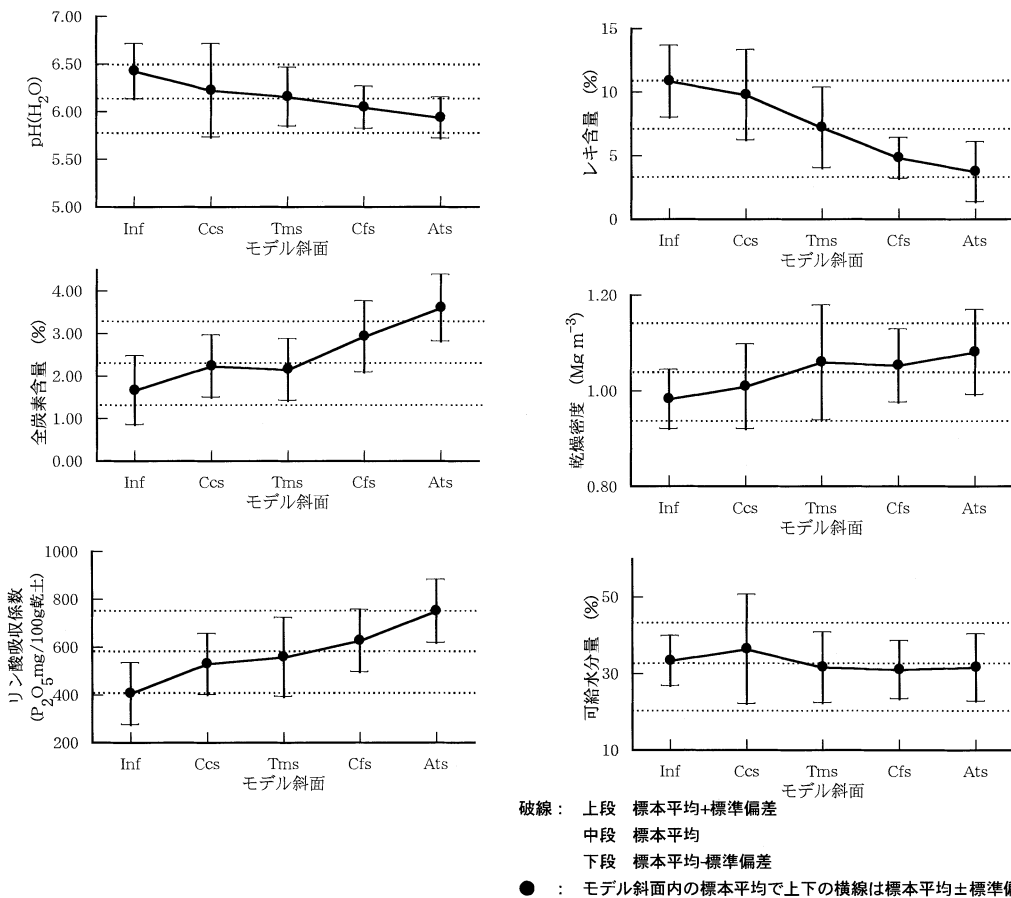


図-5 土壌特性のモデル斜面間の相違

Fig. 5 Soil properties at the each landsurface model units.

められた。乾燥密度は変動係数が9.8%と相対的に変動性が小さな土壌特性であるが、その空間分布に関してはモデル斜面間での有意な差が認められた。つまり斜面上部の Inf や Ccs に対して Ats の標本平均の方が大きくなっており、斜面下部では乾燥密度が増大することを示していた。

3.3 土壌特性の面的な把握について

3.3.1 圃場の代表値の抽出

傾斜畑では土壌特性のバラツキが大きく、その空間分布に関しては地形が深く関与している。したがって土壌特性の代表値を得るためのサンプリングの場合は、地形条件を考慮することで省力化が見込まれる。そこで長堀ら(1971)が、土壌、利用形態ごとに示した必要サンプル数についての考え方をを用いて検証する。これは土壌特性の確率分布を正規分布とみなし精度 ϵ (%), 危険率 α (%) で母平均の推定のために必要な抽出数を求めるものである。そして空間的な配列に関するものとして徳永と深山(1971)は、水田の含水比と乾燥密度についての

解析結果から、対象とした圃場内の切土部と盛土部で有意差が認められ、無階層ランダム抽出よりも層別抽出を行う方が必要とするサンプル数が少ないことを報告している。そこでこの考え方を本調査圃場に適用する。つまり $\epsilon=5\%$, $\alpha=5\%$ で無階層ランダム抽出と、モデル斜面による層別抽出を実施した場合の必要サンプル数について比較する。変動係数が30%のリン酸吸収係数では、無階層ランダム抽出の136に対して、層別抽出では95と減少する。また変動係数が10%と小さな乾燥密度に関しても、17から16へと必要抽出個数が少なくなる(表5)。徳永と深山は、事前に切・盛境界を判別することができないため、結果的に無階層ランダム抽出を基に算出した個数を方眼配分する方法を提案しているが、傾斜圃場の場合は、地形測量によって予めモデル斜面の分類とその面積比率を把握することができる。したがって圃場全体の代表値を抽出する場合、地形情報を用いることで精度の向上と省力化につながるのである。

しかし農地として画一的な土壌管理が困難となるほど

表-4 抽出方法別の必要測定数の比較

Table 4 Necessary sampling numbers of different sampling designs

	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	全炭素含量	リン酸吸収係数	レキ含量	乾燥密度	可給水分量
ランダム抽出	8	10	236	136	436	17	158
最適配分抽出	7	9	148	95	231	16	137

危険率 (α)=5%
精度 (ϵ)=5%

表-5 地形特徴量を説明変数に用いた土壌特性の重回帰モデル

Table 5 Multiple regression models of soil properties by topographic attributes

全炭素含量	決定係数 0.4017		修正済決定係数 0.3816
説明変数	偏回帰係数	標準偏回帰係数	零仮説の検定 (t 値)
比流域	0.0072	0.3850	**4.691 > t (0.01) = 2.618
PROFC	-30.96	-0.2634	**3.467 > t (0.01) = 2.619
勾配	-5.13	-0.2639	**3.264 > t (0.01) = 2.620
標高	0.021	0.1429	1.877 < t (0.05) = 1.980
定数項	-2.30		0.678 < t (0.05) = 1.981

レキ含量	決定係数 0.4150		修正済決定係数 0.4054
説明変数	偏回帰係数	標準偏回帰係数	零仮説の検定 (t 値)
PLANC	211.01	0.5266	**7.564 > t (0.01) = 2.618
勾配	27.46	0.3453	**4.960 > t (0.01) = 2.618
定数項	0.88		0.654 < t (0.05) = 1.981

** ; 1% 有意水準で零仮説が棄却されない

地点間での相違が大きいものと判断されれば、圃場全体について統計的に意味のある代表値が推定されたとしても実際の土壌管理において有効な情報とはなり得ない。例えば、最も小さな変動係数 5.9% を示した pH (H_2O) でも、その空間分布はモデル斜面上で類型化でき、Inf と Ats では標本平均で 0.50 の差が認められた (図 4)。さらにレキ含量の分布に代表されるように、Inf から Ats に向かって相対的に細粒質となり、全炭素含量も増加することから、酸性改良に必要な緩衝曲線もモデル斜面間で大きく異なってくるのは間違いない。したがって、空間配置を考慮しサンプル数を増やして精度の高い代表値が得られたとしても、作物生育の地点格差を解消するような土壌管理を実践することはできない。その解決のためには局所的な管理や改良が必要であり、モデル斜面に基づいてある程度まとまった領域毎に代表値を求めるべきである。

3.3.2 地形特徴量を用いた重回帰モデル

サンプリング密度が大きく、測定データが多いほど、土壌特性の分布を再現する精度は向上する。しかし、土壌分析には時間と労力を要するため、比較的簡便に得られる情報から土壌特性の分布を推定する方法を確立することは極めて有益である。そこで次に、地形特徴量を説明変数とする重回帰モデルについて検証する。相関関係が明瞭な全炭素含量とレキ含量について、地形特徴量を説明変数に用いて、変数の取り込みおよび除去の F 値を 2.0 とした変数増減法により重回帰分析を行った。それぞれの重回帰モデルは表 5 に示すように、全炭素含量では 4 つの説明変数、レキ含量では 2 つの説明変数を持つモデル式となった。全炭素含量のモデルでは、説明変数に単相関では有意な関係が認められなかった標高が入っており、その回帰係数は負の値で単相関係数の符号と反対であるが、推定に関する寄与はそれほど小さくなく、計算上モデルの精度を高めるために採用されたものと考えられた。このモデルの決定係数は 0.40、またレキ含量では 0.42 と、Moore *et al.* (1993) の得た重回帰モデルの決定係数、有機物含量で 0.48、pH・可溶性リン・砂・シルトで 0.41~0.63 と同程度であった。しかし説明変数として採用された地形特徴量、またその寄与の程度に関して相違が見られた。その違いは、特に勾配の重要性であり、彼らの対象とした圃場の地形変動が比較的緩やかであったことに起因すると思われる。地形変化の程度以外に、人為や気象等の作用が大きく異なることが、地形を用いた汎用的な重回帰モデルの構築を困難にしている。とは言うものの、ここでは地形の形態的な特性値である地形特徴量を用いることで、土壌特性分布をうまく推定できることを実証した。

4. ま と め

1.2 ha の傾斜畑において基本間隔 14 m の格子状に配列した 155 地点からサンプリングを行い、地形との関係から Ap 層の土壌特性の空間変動性について解析を行った。

実測データの統計処理結果から、特に全炭素含量や粒径組成などの土壌の素材特性値に関しては、相対的に変動が大きいことが認められた。これらの変動には地形情報から分類したモデル斜面ごとに有意差が認められ、斜面上部の Inf や Ccs では相対的に全炭素含量が小さく粗粒質の土壌であり、斜面下部の Cfs や Ats の土壌とは性状が大きく異なっていた。pH、全炭素含量、リン酸吸収係数、乾燥密度やレキ、砂、シルト、粘土含量の土壌特性では、DEM から算出した地形特徴量との間に相関関係が認められ、それらの空間変動に関して地形が強く関与しているものと判断された。なお地形特徴量では勾配よりも凹凸が相対的に重要であることが認められた。

この様に土壌特性の空間分布は地形に対応したものであり、モデル斜面を用いて領域を区分することで、局所管理を前提とした土壌特性の代表値の抽出やサンプリングの省力化が可能になる。また説明変数に地形特徴量を用いて土壌特性分布を推定する重回帰分析を試み、地形との相関性の高い全炭素含量とレキ含量について有意な結果を得た。

謝 辞

本研究の土壌調査ならびデータ解析に関しまして、ご指導いただきました佐久間敏雄北海道大学名誉教授に感謝申し上げます。

引 用 文 献

- Burgess, T.M. and Webster, R. (1980 a): Optimal Interpolation and Isarithmic Mapping of Soil Properties, I The Semi-Variogram and Punctual Kriging. *J. Soil Science*, **31**: 315-331.
- Burgess, T.M. and Webster, R. (1980 b): Optimal Interpolation and Isarithmic Mapping of Soil Properties, II Block Kriging. *J. Soil Science*, **31**: 333-341.
- Beckett, P.H.T. and Webster, R. (1971): Soil Variability, *Soils and Fertilizers*. **34**: 1-15.
- Dalrymple, J.B., Blong, R.J. and Conacher, A.J. (1968): An Hypothetical Nine Unit Landsurface Model. *Zeitschrift fur Geomorphologie N.F. Bd.*, **12**: 60-76.

- Imade, A.S.W., Shibusawa, S., Sasao, A. and Hirako, S. (2001): Soil Parameters Maps in Paddy Field Using the Real Time Soil Spectrophotometer. *Journal of JSAM*, **63** (3): 51-58.
- Journal AG. and Ch. J. Huijberegts (1978): Mining Geostatistics. Academic Press.
- King, D., Bourennane, H., Isambert, M. and Macaire, J. J. (1999): Relationship of the Presence of a Non-Calcareous Clay-Loam Horizon to DEM Attributes in a Gently Sloping Area. *Geoderma*, **89**: 95-111.
- Miller, M.P., Singer, M.J. and Nielsen, D.R. (1988): Spatial Variability of Wheat Yield and Soil Properties on Complex Hills. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**: 1133-1141.
- Moore, I.D., Grayson, R.B. and Ladson, A.R. (1991): Digital Terrain Modelling: A Review of Hydrological, Geomorphological and Biological Applications. *Hydrological Processes*, **5**: 3-30.
- Moore, I.D., Gessler, P.E., Nielsen, G.A. and Peterson, G.A. (1993): Soil Attribute Prediction Using Terrain Analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**: 443-452.
- Park, S.J., McSweeney, K. and Lowery, B. (2001): Identification of the Spatial Distribution of Soils Using a Process-based Terrain Characterization. *Geoderma*, **103**: 249-272.
- Pennock, D.J. and Corre, M.D. (2001): Development and Application of Landform Segmentation Procedures. *Soil and Tillage Res.*, **58**: 151-162.
- Timlin, D.J., Ya. Pachepsky, Snyder, V.A. and Bryant, R.B. (1998): Spatial Temporal Variability of Corn Grain Yield on a Hillslope. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **62**: 764-773.
- Van Oost, K., Govers, G., Van Muysen, W. and Quine, T.A. (2000): Modeling Translocation and Dispersion of Soil Constituents by Tillage on Sloping Land. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**: 1733-1739.
- Webster, R. and Burgess, T.M. (1980): Optimal Interpolation and Isarithmic Mapping of Soil Properties, III Changing Drift and Universal Kriging. *J. Soil Science*, **31**: 505-524.
- Woods, L.E. and Schuman, G.E. (1988): Cultivation and Slope Position Effects on Soil Organic Matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**: 1371-1376.
- Zevenbergen, L.W. and Thorne, C.R. (1987): Quantitative Analysis of Land Surface Topography. *Earth Surface Processes and Landforms*, **12**: 47-56.
- 安中武幸 (1986): 転換畑圃場内における土壌物理性の変動. 土壌の物理性, **53**: 58-64.
- 柏木淳一 (2003): 丘陵地における土壌断面形態の変動と地形解析の有効性. 土壌の物理性, **95**: 21-32.
- 河口至商 (1973): 多変量解析入門 I. pp. 28-30, 森北出版, 東京.
- 徳永光一・深山一弥 (1971): 関東ローム水田の含水比と乾燥密度の調査法について—農地土壌のサンプリングに関する基礎研究 (VII)—. 農業土木学会論文集, **36**: 41-46.
- 徳永光一・佐藤照男 (1975): 広域農地における土壌物理性の分布変動について—サンプリング法の基礎研究 (I)—. 農業土木学会論文集, **55**: 1-8.
- 長堀金造 (1971): 児島湾干拓地水田の含水比と乾燥密度の不均一性—農地土壌のサンプリングに関する基礎研究 (I)—. 農業土木学会論文集, **36**: 1-7.
- 前田 隆・丸谷典弘・飯田晏弘 (1971): 北海道の火山性土壌畑地の土壌水分量と乾燥密度の不均一性—農地土壌のサンプリングに関する基礎研究 (VIII)—. 農業土木学会論文集, **36**: 47-53.
- 三浦健志 (1983): 地形情報と土壌の物理性. 土壌の物理性, **47**: 8-14.

受稿年月日: 2003年8月22日

受理年月日: 2004年1月23日

ガラス粉体中における THF クラスレートハイドレートの凍上現象

渡辺晋生*・横川公亮*・武藤由子*

Frost Heave of Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate on Porous Glass Powder

Kunio WATANABE*, Kousuke YOKOGAWA* and Yoshiko MUTO*

* Faculty of Bioresources, Mie University, 1515 Kamihama, Tsu 514-8507, Japan

Abstract

The formation process of clathrate-hydrate in porous glass powder saturated with THF-water mixture was observed using directional cooling apparatus. When the cooling rate became lower, THF hydrate grew with excluding glass particles and formed lens-like layer of hydrate in the same manner as in the phenomenon of ice lens formation in the freezing of soil. The growth rate of hydrate lens was proportional to the supercooling degree of the growth surface and about one-twentieth the growth rate of hydrate layer in THF-water mixture without glass particles. When NaCl was added into the system, the growth of hydrate lens was inhibited depending on the NaCl concentration.

Key words: THF clathrate hydrate, frost heave, glass powder, directional growth, in situ observation

1. はじめに

凍土中には間隙氷、粒状の水、層状の水など様々な形の氷が観察される。中でも層状の水は、土が凍結する際に土粒子を押し出しながら析出した水であり、深刻な地盤の隆起（凍上現象）を引き起こすことがある。また、こうした多孔質体中における層状結晶の析出は、水に限らず、ヘリウム（広井・水崎, 1991）やアルゴン（Zhe *et al.*, 2000）など様々な物質で観察される。そこで、多孔質体中の層状結晶の形成機構を解明すべくこれまでも多くの研究がなされてきた（渡辺, 2000）。ところで、永久凍土や海底堆積物から掘り出したコアの中には、土粒子間隙その場で生成した、あるいは粒子を含まず粒状や層状に析出した天然ガスのクラスレートハイドレートが観察されることがある（Dallimore and Collett, 1997）。しかしながら、土粒子を含むテトラヒドロフラン（THF）ハイドレートの熱的性質や（Rueff and Sloan, 1985）、砂や粘土中のメタンハイドレートの諸性質（Chuvilin *et*

al., 2000 ; 2002）は調べられているものの、土中のハイドレートの生成過程そのものを直接観察した例はない。

クラスレートハイドレートとは、水分子が籠状の格子を作り、その中に気体分子（メタンや二酸化炭素など）や揮発性溶液の分子（ある種のアルコールや THF など）を取り込んで結晶化したものである（内田・本堂, 1996 ; 内田, 2001）。例えば、メタンハイドレートは海底堆積物や永久凍土中に 10^{12} ~ 10^{18} m³ 程度存在すると見積もられており（Sloan, 1990 ; Matsumoto, 2002）、未利用天然ガス資源として期待されている。また、大気への地球温暖化ガスの放出を減らすため、二酸化炭素をハイドレート化し地中へ埋設する計画が提案されている（Uchida, 1997 ; Uchida *et al.*, 1999）。さらに、CFCs (Chlorofluorocarbons) の使用規制以降、THF 等のハイドレートは無害な代替冷媒の候補としても注目されている（Iida *et al.*, 2000）。こうした環境や産業分野におけるハイドレートへの関心の高まりとともに、様々なハイドレートの構造（Mak and McMullan, 1965 ; Gough and Davidson,

* 三重大学生物資源学部 〒514-8507 津市上浜町 1515

キーワード: THF クラスレートハイドレート, 凍上現象, ガラス粉体, 一方向冷却法, その場観察

1971; Sloan, 1990) や平衡状態における熱的性質 (Ross *et al.*, 1981; Leaist *et al.*, 1982; Handa *et al.*, 1984) が明らかにされてきた。しかしながら、気体ハイドレートは一般に高圧低温下で生成するため、その生成過程を直接観察した例は、Uchida *et al.* (1999) による液滴表面の二酸化炭素ハイドレートの観察を除きほとんど報告されていない。

ところで、THF は常圧下で比較的容易にハイドレートを生成するため、非平衡過程のその場観察にしばしば利用される (長島ら, 1999; Nagashima *et al.*, 2000; Iida *et al.*, 2001)。たとえば長島らは、THF 水溶液の一方方向冷却実験を行い、THF ハイドレートの成長過程の観察から、ハイドレート成長面近傍の THF の拡散や NaCl 濃度の分布を明らかにしている。そこで本研究では土のような多孔質体中におけるハイドレートの生成過程や凍上現象の基礎機構を明らかにするため、THF 水溶液で飽和したガラス粉体の一方方向冷却実験を行った。

2. 試料と方法

2.1 試料

本実験では、THF (Aldrich, 99.9%), NaCl, 純水, ガラス粉体 (触媒化成工業, P600) を試料に用いた。THF は大気圧常温下において II 型のハイドレートを生成する (Gough and Davidson, 1971)。気体ハイドレートについては、気液界面における物質輸送過程がハイドレートの成長や核生成を律則するが、THF は水溶性でありこうした輸送過程が無視できるため、ハイドレートのモデル系としてしばしば利用される (Devarakonda *et al.*, 1999)。本実験で用いたガラス粉体の粒子は、粒径が 2.2 μm に揃っており、表面に 3.3 nm の微細な孔を有する。また、このガラス粉体は、実際の土同様に凍上性を有することが確認されている (渡辺, 2000)。表 1 に THF ハ

イドレートとガラス粉体の諸物性を示す。なお、氷や THF ハイドレートの熱的性質はガラス粒子の影響をうけないこと (Rueff and Sloan, 1985)、相平衡温度は粒子の影響により低温高圧側へシフトすること (Chuvilin *et al.*, 2000; 2002) が知られている。

2.2 一方方向冷却実験

THF ハイドレートの解離温度 (融点) は、THF と水の混合比によって 0~4.4°C と変化する (Hanley *et al.*, 1989)。本実験では、THF を脱気した純水とモル比 1:17 で混合した (融点=4.4°C)。また、いくつかの実験では、THF 水溶液に NaCl を添加した。THF 水溶液を密閉容器にいれ、10°C になるようにした後、ガラス粉体と任意の含水比 (本論では、ガラス粉体の乾燥重量に対する THF 水溶液の重量比を含水比と呼ぶこととする) で混合した。用いたガラス粉体は、加える溶液の THF 濃度、NaCl 濃度に応じて、塑性-液性状態が著しく変化する。そこで含水比は試料の液性限界の 1.1 倍の含水比を目安とした。表 2 に各試料の溶液の初期 NaCl 濃度 C_{int} 、液性限界 LL と液性限界の 1.1 倍の含水比 $LL \times 1.1$ 、用いた含水比 w を示す。

試料を内径 7.55 mm、長さ 150 mm の円筒形ガラスセルに詰めた。蒸発を防ぐため、セルをパラフィンフィルムで密閉した。同様にエチレングリコールとガラス粉体を詰めた温度セルを用意した。温度セルには熱電対を 5 本添え付けた。セル下端を液体窒素に数秒浸し種付けを行った後、セルを一方方向冷却装置で下端より冷却した (図 1)。セル上端の温度は 10°C、下端の温度は -4°C であり、セル内の温度勾配は冷却を初めてより 2 時間後にはおよそ直線状になった。本実験における最終的な温度勾配は $0.14 \pm 0.015 \text{ } ^\circ\text{Cmm}^{-1}$ だった。試料の冷却過程の様子をデジタルビデオカメラを用いて連続的に観察した。THF ハイドレートの成長過程の様子をコンピュータを

表-1 試料の諸物性

Table 1 Physical properties of sample

		1 : 17 sol. Hydrate	Water	Ice	Glass powder		
Thermal cond.	$\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$	0.562 ^a	0.525 ^a	0.561	2.14	Mean diameter	μm 2.2
Specific heat	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	4.21 ^b	2.123 ^c	4.217	2.11	Mean pore size	nm 3.3
Density	kg m^{-3}	997 ^d	997 ^d	1000	917	Specific pore volume	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ 0.3×10^{-3}
Melting point	$^\circ\text{C}$	4.4 ^e		0		Specific surface area	$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ 129×10^3
Latent heat	kJ kg^{-1}	260 ^c		333		Density	kg m^{-3} 2120
Diffusion coef.	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	—	—	$1.0 \times 10^{-9\text{f}}$	—	Hydraulic cond.	m s^{-1} 1.9×10^{-8}

モル比 1:17 の THF 水溶液 (1:17sol.) 及び同モル比の THF hydrate (Hydrate) は 4.4°C の、水 (Water) 及び氷 (Ice) は 0°C の値。^aRoss and Anderson (1982), ^bIida *et al.* (2001), ^cLeaist *et al.* (1982), ^dGough and Davidson (1971), ^eHanley *et al.* (1989), ^fGillen *et al.* (1972)。

表-2 試料の NaCl 濃度と含水比

Table 2 NaCl concentration in solution and the ratio of solution to glass powder

Name	C_{int} (%)	LL (%)	LL×1.1	w (%)
S0	0	115	126.5	126.2
S003	0.03	125	137.5	136.2
S003w	0.03	125	137.5	155.5
S03	0.3	143	157.3	155.5
S3	3	185	203.5	203.7

用いて解析した。

3. 結果

3.1 試料の冷却過程の様子

試料上下端に温度差を与えると、試料は一方より凍結した。このとき、試料内にはガラス粒子をほとんど含まない結晶の層が繰り返し析出した。図2に、試料上下端に温度差を与えてより24時間経過後の試料(S0, NaCl濃度0%)の結晶成長面近傍の様子を示す。図中、スケールは1mmを示す。白っぽい所がガラス粉体、半透明のところが析出した結晶であり、試料は下から上へ冷却されている。

冷却初期には、こうした結晶の析出は見られなかった。冷却が進み試料内を等温面が進行する速度(冷却速度)が遅くなると、最初の結晶が析出しガラス粉体を高温側へ押し出しながら数100 μ mまで成長した(図2下端)。この結晶の成長が止まると、それより高温側で次の結晶が析出・成長した。こうした析出・成長が繰り返され、試料内に析出結晶とガラス粉体の不連続な層状構造が形成された。析出結晶の厚さは、後に形成したものほど厚くなった。

最も高温側に(最後に)析出した結晶は48時間で3.16mmまで成長した。また、このときの成長面の温度は4.04 $^{\circ}$ Cだった。試料の冷却終了後、最後に析出した結晶をセルより取りだし火を近づけたところ、結晶は炎をあげて燃焼した(図3)。以上のことから、析出した結晶はTHFハイドレートであることがわかる。また、こうした粉体中の析出ハイドレートを、その形状から以下ハイドレートレンズと呼ぶこととする。

3.2 ハイドレートレンズの成長

図4に最も高温側に析出したハイドレートレンズの成長量(凍上量)の時間変化を、図5にその時のハイドレートレンズの成長面温度の変化をそれぞれ示す。図4, 5の横軸は、最も高温側のハイドレートレンズが析出してからの経過時間である。いずれの試料においても、ハイドレートレンズの成長速度は初期に速く、次第に遅く

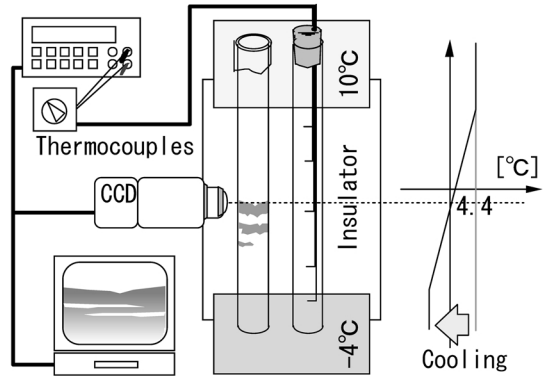


図-1 一方向冷却実験の概要

Fig. 1 Schematic illustration of directional cooling experiment.

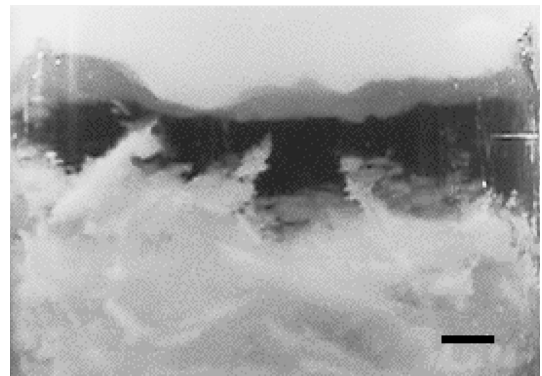


図-2 試料の結晶成長面近傍の様子

Fig. 2 Crystallization in glass powder saturated with 1 : 17 THF solution.

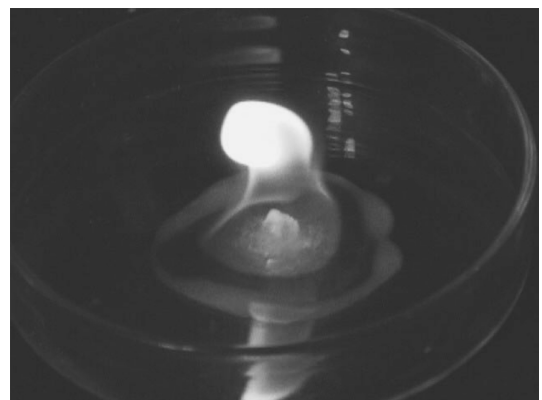


図-3 析出結晶に火をつけた様子

Fig. 3 The crystal burns readily in air.

なり、48時間後にはほとんど0となった。また、ハイドレートレンズの析出温度はバルクのTHFハイドレートの解離温度(4.4°C)より数°C低く、レンズの成長面の温度はその成長に伴い徐々に高くなった。NaClを含まない試料(S0)では、ハイドレートレンズの最終的な成長面温度は4.13°Cであり、バルクのハイドレート解離温度より0.27°C低かった。これは、ガラス粉体の影響によりハイドレートの解離温度が低下したためと考えられる。

析出してより48時間経過後のハイドレートレンズの厚さは、初期NaCl濃度0.03%の試料(S003)では2.51mm、0.3%の試料(S03)では2.03mmと加えた溶液の初期NaCl濃度が高いほど薄くなった(図4)。また、今回の冷却条件では、初期NaCl濃度3%の試料(S3)中には樹枝状のハイドレートが成長し、ハイドレートレンズの析出は見られなかった。48時間経過後のハイドレートレンズの成長面温度は、S0で4.04°C、S003で2.73°C、S03で1.68°C、S3の樹枝状ハイドレートの成長面温度は-0.35°Cと、加えた溶液の初期濃度が高いほど低くなった(図5)。

S003wは、加えた溶液の初期NaCl濃度がS003と等しく(0.03%)、含水比が高い試料である。同様の初期NaCl濃度であっても、含水比が高くなるとハイドレートレンズは厚くなり、成長面の温度は高くなった(図4, 5)。

3.3 成長速度と成長面の過冷却度

ここで、図4からハイドレートレンズの成長速度を、図5から成長面の過冷却度($\Delta T=4.4-T$)を求めた。図6aに成長速度と過冷却度の関係を示す。図6bには、純水中で成長する水、本実験と同様のガラス粉体中で成長するアイスレンズ(Watanabe, 2002)、1:17THF水溶液中で成長するTHFハイドレートの成長速度も示した。ハイドレートレンズの成長速度は成長面の過冷却度

に比例して速くなった。また、このときの比例定数は、S0, S003, S003w, S03で $0.033\mu\text{m s}^{-1}\text{K}^{-1}$, $0.020\mu\text{m s}^{-1}\text{K}^{-1}$, $0.024\mu\text{m s}^{-1}\text{K}^{-1}$, $0.032\mu\text{m s}^{-1}\text{K}^{-1}$ と、試料の初期NaCl濃度や含水比によらず、ほぼ一定の値となった。次に、図6のX切片は、S0, S003, S003w, S03で0.27, 1.47, 0.91, 2.75となった。これらの値から、各試料中のハイドレートレンズの最終的な成長面の温度(4.4-X切片)は、4.13°C, 2.93°C, 3.49°C, 1.65°Cと見積もれる。

過冷却度1Kあたりの水溶液中のハイドレートの成長速度($0.5\mu\text{m s}^{-1}\text{K}^{-1}$)は純水中の水の成長速度($12.3\mu\text{m s}^{-1}\text{K}^{-1}$)の1/25程度となった。これはハイドレートと水の熱的性質の違い(表1)によると思われる。ところで、粉体中のアイスレンズの成長速度は、成長面近傍の不凍水(構造化した水)の性質により、純水中の水の成長速度の1/20~1/30程度となる(Watanabe, 2002)。本実験で観察されたハイドレートレンズの成長速度も水溶液中のハイドレートの成長速度の1/20程度であり、氷の場合同様、ハイドレートレンズ成長面近傍で水の構造化が生じていると考えられる。

4. 考 察

バルクの溶液の融点降下量 ΔT_{ms} は $\Delta T_{ms}=iKC$ で表される。ここで、 i は解離定数、 K は溶媒のモル融点降下量、 C は溶質のモル濃度である。また、ガラス粉体による溶液の融点降下量を ΔT_{mp} とすれば、平衡に達した際のTHFハイドレートの成長面温度 T_{gs} は $T_{gs}=4.4-\Delta T_{ms}-\Delta T_{mp}$ で近似できると考えられる。いま、図6のX切片を T_{gs} 、S0の結果から ΔT_{mp} を0.27°C、NaClのTHF水溶液中での解離定数 i を2、THF水溶液のモル融点降下量を水と同様に $1.86^\circ\text{C kg mol}^{-1}$ とすると、S003, S03, S3におけるハイドレート成長面近傍のNaCl

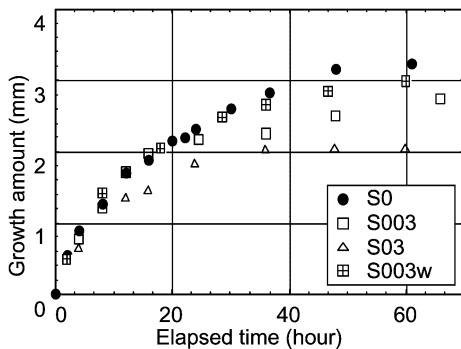


図-4 最も高温側に析出したハイドレートレンズの成長量
Fig. 4 Growth amount of the warmest hydrate lens.

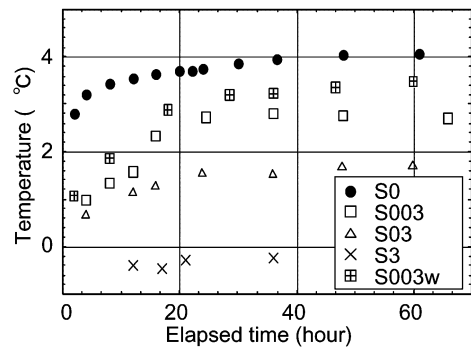


図-5 最も高温側に析出したハイドレートの成長面温度
Fig. 5 Temperature at growth surface of the warmest hydrate.

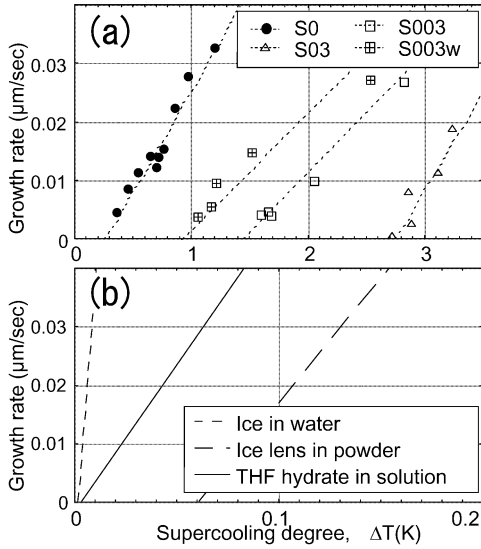


図-6 成長速度と成長面の過冷却度
(a) ハイドレートガラス粉体中のハイドレートレンズ。(b) 純水中の水、ガラス粉体中のアイスレンズ、水溶液中のTHFハイドレート。

Fig. 6 Growth rate and degree of supercooling at the growth surface.
(a) THF hydrate in glass powder. (b) ice in water, ice lens in glass powder, and THF hydrate in solution.

濃度は1.9%, 3.9%, 7.0%と見積もれる。これらの値は、加えた溶液の初期のNaCl濃度より2.3倍から63倍高い。これはハイドレートの成長時にNaClがハイドレート成長面より吐きだされ、成長面近傍のNaCl濃度が高くなったためと考えられる。

長島ら(1999)は3%のNaClを含む1:17THF水溶液中で一定速度(5μm s⁻¹)で成長するTHFハイドレート成長面近傍のNaCl濃度を干渉法で測定した結果、ハイドレート成長面近傍ではNaCl濃度が4.5%~5.6%まで増大することを示した。本実験では、長島らの実験よりハイドレートの成長速度が遅いもの(図6; 0.05μm s⁻¹以下)、成長面近傍のNaCl濃度の増大率は高くなった。また、ガラス粒子の数密度が低いS003wでは、S003より成長面の温度が高くなったことから(図5)、ハイドレートレンズ成長面近傍ではガラス粒子によりNa⁺及びCl⁻イオンの拡散が抑制されていると考えられる。

成長面近傍でのNaCl濃度の上昇は、初期濃度が低いほど顕著に顕れた。こうした傾向は、ガラス粉体中のアイスレンズ成長面近傍のNaCl濃度の上昇(Watanabe

et al., 2001)と類似の傾向を示している。

5. おわりに

土のような多孔質体中のクラスレートハイドレートの生成過程および凍上現象の基礎機構の解明を目的に一方冷却実験を行った。この結果、THF水溶液で飽和したガラス粉体中にレンズ状のハイドレートが観察された。また、THF水溶液のNaCl濃度が高くなると、ハイドレートレンズは形成されず樹枝状のハイドレートが成長することが示された。THFハイドレートレンズの成長速度はレンズ成長面の過冷却度に比例した。また、NaCl濃度が高くなると、ハイドレートレンズの成長面の温度は高くなり、成長速度は遅くなることが明らかになった。以上の結果は、土壌やガラス粉体中のアイスレンズの成長(凍上現象)と同様の傾向を示している。熱的性質の違い等を考慮すれば、レンズ状結晶の形成モデルや凍上圧の発生機構など土壌の凍上に関する知見が土のような多孔質体中のハイドレートの生成過程を理解するのに応用できると思われる。今後は、ハイドレートレンズ成長面近傍の水の構造化や物質拡散場の観察、実際の土壌を用いた実験を行う必要があるだろう。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、明治大学の長島和茂氏に貴重な助言をいただいた。ここに記して感謝の意を表す。なお、本研究の研究費の一部は科学研究費(14760156)による。

参 考 文 献

Chuvilin, E.M., Perlova, E.V., Makhonina N.A. and Yakushev, V.S. (2000): Research of hydrate and ice formation in soils during cyclic fluctuations of temperature. *Ground Freezing*. pp. 9-14, Balkema, Rotterdam.

Chuvilin, E.M., Makhonina, N.A., Titenskaya, O.A. and Boldina, O.M. (2002): Petrophysical investigations on frozen sediments artificially saturated by hydrate. *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates*: 734-739.

Dallimore, S.R. and Collett, T.S. (1997): Gas hydrates associated with deep permafrost in the Mackenzie delta, N.W.T., Canada: Regional overview. *Proceedings of the Seventh International Conference on Permafrost*: 201-206.

Devarakonda, S., Groysman, A. and Myerson, A.S. (1999): THF-water hydrate crystallization: an

- experimental investigation. *Journal of Crystal Growth*, **204** : 525-538.
- Gillen, K.T., Douglass, D.C. and Houch, M.J.R. (1972) : Self-diffusion in liquid water to -31°C . *The Journal of Chemical Physics*, **57** : 5117-5119.
- Gough, S.R. and Davidson, D.W. (1971) : Composition of tetrahydrofuran hydrate and the effect of pressure on the decomposition. *Canadian Journal of Chemistry*, **49** : 2691-2699.
- Handa, Y.P., Hawkins, R.E. and Murray, J.J. (1984) : Calibration and testing of a Tian-Calvet heat-flow calorimeter : Enthalpies of fusion and heat capacities for ice and tetrahydrofuran hydrate in the range 85 to 270K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **16** : 623-632.
- Hanley, H.J.M., Meyers, G.J., White, J.W. and Sloan, E.D. (1989) : The melting curve of THF hydrate in D₂O. *International Journal of Thermophysics*, **10** : 903-909.
- 広井政彦・水崎隆雄 (1991) : ^4He の凍上現象, *日本結晶成長学会誌*, **18** : 217-223.
- Iida, T., Mori, H., Mochizuki, T. and Mori, Y.H. (2001) : Formation and dissociation of clathrate hydrate in stoichiometric tetrahydrofuran-water mixture subjected to one-directional cooling or heating. *Chemical Engineering Science*, **56** : 4747-4758.
- Leaist, D.G., Murray, J.J., Post, M.L. and Davidson, D.W. (1982) : Enthalpies of decomposition and heat capacities of ethylene oxide and tetrahydrofuran hydrates. *Journal of Physical Chemistry*, **86** : 4175-4178.
- Mak, T.C.W. and McMullan, R.K. (1965) : Polyhedral clathrate hydrates. X. Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide. *The Journal of Chemical Physics*, **42** : 2732-2737.
- Matsumoto, R. (2002) : Comparison of marine and permafrost gas hydrates : Examples from Nankai Trough and Mackenzie Delta. *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates* : 1-6.
- 長島和茂・山本佳孝・古川義純 (1999) : 一方向凝固中の THF ハイドレート近傍における液相塩分濃度分布の光干渉測定. *雪氷*, **61** : 149-154.
- Nagashima, K., Yamamoto, Y., Takahashi, M. and Komai, T. (2000) : Non-equilibrium salt concentration distribution near growing and melting interface of tetrahydrofuran clathrate hydrate. *Science and Technology of High Pressure*, **1** : 573-576.
- Ross, R.G. and Andersson, P. (1982) : Clathrate and other solid phases in the tetrahydrofuran gas hydrate. *Canadian Journal of Physics and Chemistry*, **60** : 881-892.
- Ross, R.G., Andersson, P. and Bäckström, G. (1981) : Unusual PT dependence of thermal conductivity for a clathrate hydrate. *Nature*, **290** : 322-323.
- Rueff, R.M. and Sloan E.D. (1985) : Effect of granular sediment on some thermal properties of tetrahydrofuran hydrate. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design Development*, **24** : 883-885.
- Sloan, E.D. (1990) : Clathrate hydrates of natural gases. p. 641, Marcel Dekker Inc, New York.
- Uchida, T. (1997) : Physical property measurements on CO₂ clathrate hydrates. *Review of crystallography, hydration number, and mechanical properties*. *Waste Management*, **17** : 343-352.
- 内田 努 (2001) : 環境問題とガスハイドレート結晶成長研究. *日本結晶成長学会誌*, **28** : 70-76.
- Uchida, T., Ebinuma, T., Kawabata, J. and Narita, H. (1999) : Microscopic observation of formation processes of clathrate-hydrate films at an interface between water and carbon dioxide. *Journal of Crystal Growth*, **204** : 348-356.
- 内田 努, 本堂武夫 (1996) : ハイドレート中のガス含有量測定の現状, *地球*, **18** : 679-684.
- 渡辺晋生 (2000) : アイスレンズの成長面近傍の微視的観察とその生成モデル, *土壌の物理性*, **84** : 49-56.
- Watanabe, K., Muto, Y. and Mizoguchi, M. (2001) : Water and solute distributions near an ice lens in a glass-powder medium saturated with sodium chloride solution under unidirectional freezing. *Crystal Growth & Design*, **1** : 207-211.
- Watanabe, K. (2002) : Relationship between growth rate and supercooling in the formation of ice lenses in a glass powder. *Journal of Crystal Growth*, **237-239** : 2194-2198.
- Zhu, D.M., Vilches, O.E., Dash, J.G. and Wettlaufer, J.S. (2000) : Frost heave in argon. *Physical Review Letters*, **85** : 4908-4911.

受稿年月日 : 2003年11月13日

受理年月日 : 2004年1月26日

Physical Properties of Soils as Influenced by Incorporation of Wood Bark

Burhanuddin RASYID*, Katsumi FUJII**, and Hiroyuki FUJISAKI**

* The United Graduate School of Agricultural Sciences, Iwate University,
3-18-8 Ueda, Morioka-shi, Iwate 020-8550, Japan

** Dept. of Environmental Sciences, Faculty of Agriculture, Iwate University,
3-18-8 Ueda, Morioka-shi, Iwate 020-8550, Japan

Abstract

The effect of incorporation of wood bark on three-phase composition of soil, soil resistance, hydraulic conductivity, and water retention was investigated on clayey soil and sandy soil. Application of wood bark was arranged at 0.0%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0%, and 5.0% of wood bark to soil (dry weight basis). Soil resistance was determined with a hand-held cone penetrometer (Yamanaka-shiki Koudokei), the hydraulic conductivity by using the variable head test technique, and water retention by the hanging water column method and centrifuge method. The remarkable result was found in sandy soil such that incorporation of 5% wood bark produced reduction of 31% solid phase. The soil resistance was higher in compaction stage than cutting off stage at both soils. In clayey soil, it decreased from 14.4 kgf/cm² (0% wood bark) to 10.5 kgf/cm² (5% wood bark) in compaction stage, but it varied in cutting off stage with maximum at 9.7 kgf/cm² (1% wood bark) and minimum at 7.4 kgf/cm² (3% wood bark). Hydraulic conductivity in clayey soil reached to the maximum (3.5×10^{-4} cm/s) with incorporation of 5% wood bark, however in case of sandy soil it changed inconsistently as addition of wood bark. The increase in water content by 3% wood bark was kept almost constant as 4.13% even in low suction at pF 0.8 (-0.60 kPa) and as 4.01% in high suction at pF 5.5 (-31 MPa) in clayey soil, while in sandy soil, it diminished from 1.40% at pF 0.8 (-0.60 kPa) to 0.01% at pF 4.2 (-1.5 MPa). This study demonstrated that incorporation of wood bark influenced the physical properties of clayey and sandy soil.

Key words : Wood bark, Three-phase composition, Soil resistance, Hydraulic conductivity, Water retention

1. Introduction

Application of agricultural side product has been widely practiced in agriculture field. It has been considered as a desirable material to recycle nutrients and soil amendment. For decades, compost of animal manure is the most popular material of this product. However, increasing of plant residue from agriculture production has changed motivation to utilize it as a resource in soil amendment. Among the kinds of plant residues, wood bark can be pro-

posed as a material for this purpose. This material is made by lumber mill as by-products of lumber and which is usually burned up or thrown into the ground.

Numerous researches have revealed the utilization of crop residues and its effect on soil physical properties, such as the influence on pore size distribution (Anderson *et al.*, 1990; Emerson, 1995), the stabilization of soil aggregates (Tisdall and Oades, 1982), the effect on compaction and compression behavior (Gupta *et al.*, 1977; Zhang and Hartge, 1995), water-

stability of soil aggregates (Mazurak *et al.*, 1977). The influence of addition of wood bark into soils on physical properties could be due to the change in the three-phase composition of soil. The properties have interaction to the decreasing of bulk density and increase in water content. Tester (1990) showed that compost significantly reduced the bulk density (45% for the 240 Mg ha⁻¹ compost rate). Decrease in bulk density was associated with increase in the water content of compost-amended soils and an increase in soil absorption capacity as a result of increased surface area and organic matter (Gupta *et al.*, 1977). This effect can be allowed to change the soil's water-retention characteristics. Da Silva (1997) reported increasing in available water holding capacity of 0.039 and 0.020 (m³/m³) for soil with 7 and 35% clay when organic matter content was increased by 0.01 kg/kg.

Although the experiment on the utilization of organic matter is well documented, but little literature has been published especially on application of wood bark for soil amendment and its effect on physical properties of soil. For the optimal application of wood bark in soil amendment, it is important to know the influence of wood bark on physical properties when it is incorporated into the soils. The purpose of this study was to examine the effects of application of wood bark on three-phase composition, soil resistance, hydraulic conductivity and water retention.

2. Materials and Methods

Two kinds of soils taken from the site around Morioka-city were used in this experiment. The clayey soil had dry bulk density of 0.72 Mg m⁻³, particle density of 2.67 Mg m⁻³, and water content by weight 0.53 kg kg⁻¹, whereas sandy soil with dry bulk density of 1.54 Mg m⁻³, particle density of 2.86 Mg m⁻³, and water content by weight 0.20 kg kg⁻¹. Wood bark of cedar was shredded into thin fiber and then processed to compost material used as a source of organic matter. The wood

bark fiber had particle density of 1.70 Mg m⁻³ and a water content by weight 1.03 kg kg⁻¹. The experiment was arranged at rates 0.0%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0% and 5.0% of wood bark to soil (dry weight basis).

For soil resistance test, soil compaction device is used. The device consists of mold and rammer. The mold is cylindrical stainless steel rings, 10 cm in diameter and 12.7 cm in height. Penetrometer resistance was determined using a hand-held cone-penetrometer (Yamanakashiki koudokei). Two stage measurements were conducted to obtain resistance profile according to the height of sample. The first stage was compaction stage. Samples are added into mold and compacted sequentially on three layers of 4 cm, 8 cm, and 12.7 cm in height. Measurements were conducted on each layer after sample was compacted by dropping the rammer 25 times from a height of 10 cm. The second stage is cutting off stage. After compaction, samples were jacked up and taken out from compaction device by cutting off an upper column of samples. Measurements were made on the shaved off layers of 10 cm, 6 cm, and 2 cm in height. Five points penetrometer resistance were taken in each sample layer for both stage conditions.

The three-phase composition was calculated from the volume of total sample in the cylinder of the compaction device. With 1,000 cm³ of the total sample used in the cylinder, the mass weight of solid, water, and bark were calculated from the data of water contents of each component. Then this mass weight was converted to the volume proportion of solid, water, and bark by using each particle density. Gas phase volume remained, when subtracting volume of solid, water, and bark from 1,000 cm³. The composition of solid, water, gas and bark was determined by converting the volume proportion into percentage of each phase.

The measurement of hydraulic conductivity was made using falling head test technique. Each sample of clayey and sandy soils was prepared so as to keep the same component of

the sample performed in the soil resistance test. The samples were placed into the column sampler with 5 cm in diameter and 5.1 cm in height. These samples were set onto stainless steel tray where filled with water to saturate the soil samples for 48 hrs. Then a saturated sample was set up at the apparatus. The hydraulic conductivity was determined from the magnification of the rate of the water fall in the stand pipe from a height h_1 (fixed in 17.1 cm) to h_2 (fixed in 10.0 cm) at time t . This procedure was repeated three times for each sample. Then the hydraulic conductivity is calculated using the following expression :

$$k = \frac{2.3aL}{At} \log_{10} \frac{h_1}{h_2}$$

where a is cross-section area of the stand pipe, L is height of the sample, A is cross-section of the sample, t is the descent time of the water falling in the stand pipe from a height of the water level $h_1 = 17.1$ cm to $h_2 = 10.0$ cm.

Water retention was determined using hanging water column method and centrifuge method. In hanging water column method, the sample held in ring sample was placed on a porous ceramic plate. A step change in suction at the bottom of the plate was induced by lowering a hanging water column connected to the plate. The water column was set up 6.5 cm, 53.8 cm and 96.8 cm lower than the central point of sample, which was equal with the suction values of pF 0.8 (-0.60 kPa), pF 1.7 (-5.0 kPa), and pF 2.0 (-10 kPa), respectively. Measurements of higher suction were done by centrifuge method for the same sample at pF 2.7 (-50 kPa), pF 3.4 (-0.25 MPa), and pF 4.2 (-1.5 MPa), and suction of pF 5.5 (-31 MPa) and pF 7.0 (-1.0 GPa) were measured in air dried and oven dried condition, respectively.

3. Results and Discussion

3.1 Three-phase composition of soils

Three-phase compositions of clayey and sandy soils as affected by wood bark incorporation are presented in Fig. 1 and Fig. 2.

Result indicated that in both soils, three-

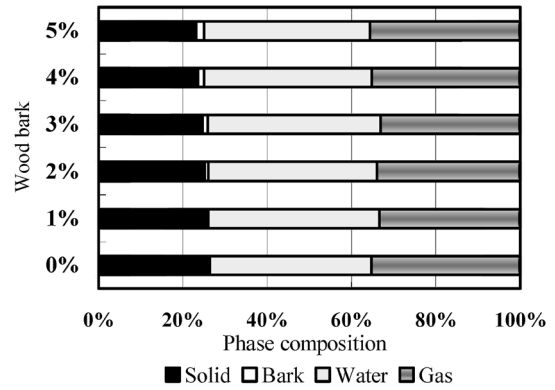


Fig. 1 Three-phase composition of clayey soil as related to incorporation of wood bark.

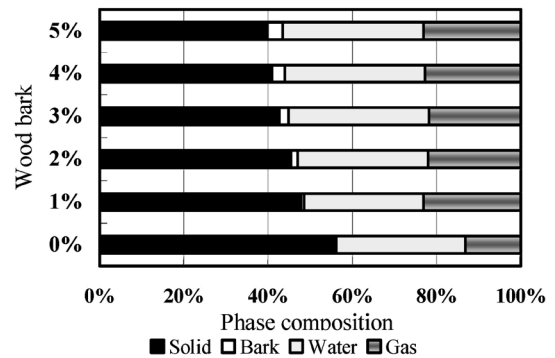


Fig. 2 Three phase composition of sandy soil as related to incorporation of wood bark.

phase composition changed at any rate of wood bark incorporation. For clayey soil, addition of 5% wood bark means the relative ratio to soil (dry weight basis), and yields 1.9% composition to total volume. This mixing process reduces 3.2% of solid phase. Thus incorporation of fine fibrous materials causes more space than themselves.

In case of sandy soil, this tendency appeared more significantly. That is, 5% of wood bark incorporation corresponded to 3.7% volume ratio to total, then it causes 17.6% reduction of solid phase. Thus incorporating one volume of wood bark fiber, 4.8 times volume of sandy soil would be replaced.

3.2 Soils Resistance

Soil resistances in each level of wood bark addition are shown in Fig. 3 for clayey soil and Fig. 4 for sandy soil. In all treatments, soil resistance tended to decrease with raising the elevation of sample layers for compaction and cutting off stages.

For clayey soil, curve in the sample control showed little difference of soil resistance at compaction stage, but it was high at cutting off stage as rise of the sample layers. For the treated samples, soil resistance decreased as

raised of sample layers at any level of wood bark addition. For the average as can be discerned in Table 1, soil resistance increased slightly from 14.4 kgf/cm² to 14.5 kgf/cm² as addition of 1% wood bark in compaction stage. And then, it decreased steadily to 10.49 kgf/cm² at addition of 5% wood bark. This pattern was not observed in cutting off stage. There was a rise in soil resistances from 8.9 kgf/cm² at 0% wood bark to 11.8 kgf/cm² at 2% wood bark. However, it descended strongly 7.4 kgf/cm² by addition of 5% wood bark.

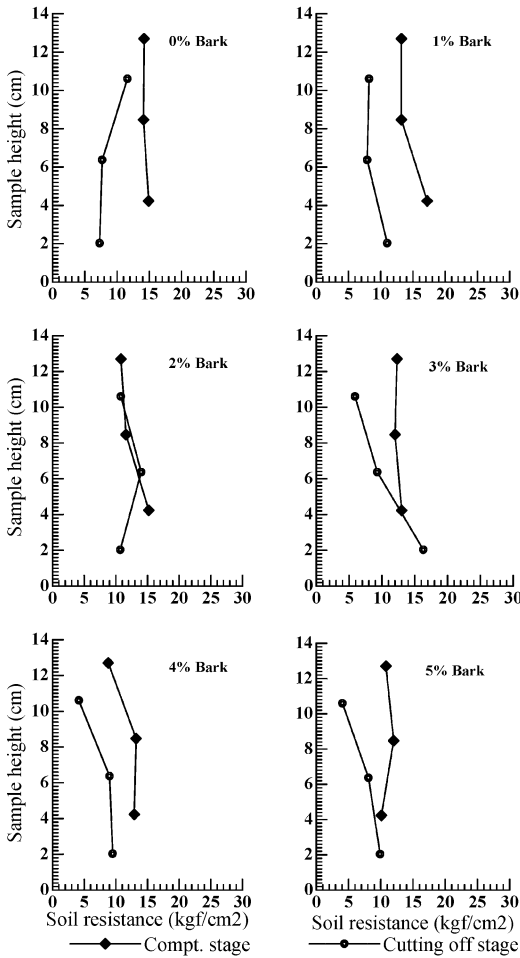


Fig. 3 Soil resistance curves of clayey soil as related to different level of wood bark incorporation.

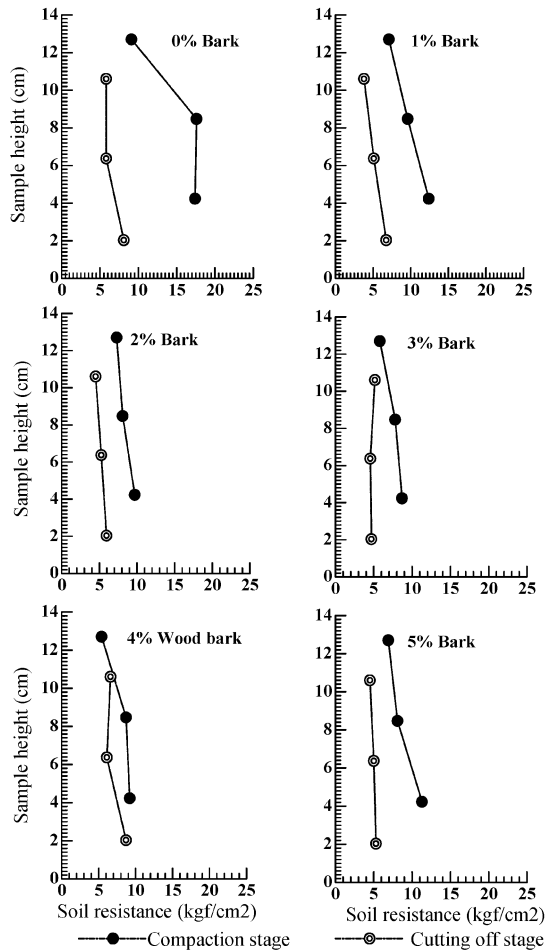


Fig. 4 Soil resistance curves of sandy soil as related to different level of wood bark incorporation.

In the case of sandy soil, soil resistance tended to decrease as rise of sample layers in each level of treatment at both stages of measurement. For the average, soil resistance dropped from 14.7kgf/cm² at 0% wood bark to 7.4 kgf/cm² at 3% wood bark, and it increased when wood bark added more than 3% in compaction stage. In cutting off stage, soil resistance declined from 6.6kgf/cm² at 0% wood bark to 4.8kgf/cm² at 3% wood bark, but it increased to 7.1% kgf/cm² at 4% wood bark, then decreased to 4.9kgf/cm² at 5% wood bark addition (Table 1).

The difference of penetrometer resistance of both soils could be attributed to the process worked at the two stages. In compaction stage, the whole sample was compacted within three pieces from bottom to top. In the bottom piece, sample would be packed tightly because its height is at most 4cm, so rammer impact should be transmitted within all the samples. Then tight structure would arise and which led to high soil resistance. In the top piece, rammer impact would spread into the taller sample as 12.7cm, which correspond to low efficiency of compaction. Thus the higher layer exhibited the lower resistance. For cutting off stage, three test surfaces for resistance measurement were produced from top to bottom, after all the compaction procedure. As

described just above, the top piece of sample suffered only one compaction process, while the bottom had been compacted three times. Therefore lower layer more compacted and showed higher resistance.

3.3 Hydraulic Conductivity

Hydraulic conductivity of clayey and sandy soil showed different trends at any rate of wood bark incorporation (Fig. 5). In clayey soil, hydraulic conductivity ascended from 1.2 × 10⁻⁴ cm/s (0% wood bark) to 2.0 × 10⁻⁴ cm/s (3% wood bark), and then it exhibited the maximum at 3.5 × 10⁻⁴ cm/s (5% wood bark). Thus the hydraulic conductivity increased smoothly as the addition of wood bark. However, in case of sandy soil, treated sample showed complex behavior of hydraulic conductivity at any level of wood bark incorporation. In the sample added by 2% wood bark, the hydraulic conductivity was dropped to the minimum value of 4.0 × 10⁻⁴ cm/s. On increasing level to 5% of wood bark, the hydraulic conductivity reached the value of 1.1 × 10⁻³ cm/s almost the same with the control sample (0% wood bark).

The result in clayey soil was expected from the fact that incorporation of wood bark subtracted solid phase and filled with water phase and gas phase. Increasing of total pore space could affect the developing of the hydraulic transport in porous media (Gupta *et al.*, 1977).

Table 1 Average of soil resistance of clayey and sandy soil

Wood bark (%)	Soil resistance (kgf/cm ²)			
	Clayey soil		Sandy soil	
	Compt. stage	Cutting off stage.	Compt. stage	Cutting off stage.
0	14.4 (3.4)	8.9 (1.9)	14.7 (0.9)	6.6 (0.2)
1	14.5 (4.3)	9.0 (2.4)	9.7 (0.8)	5.2 (0.4)
2	12.5 (4.7)	11.8 (2.9)	8.4 (0.5)	5.2 (0.5)
3	12.4 (4.0)	10.5 (2.0)	7.4 (0.3)	4.8 (0.4)
4	11.6 (3.4)	7.6 (1.7)	7.8 (0.8)	7.1 (0.2)
5	10.5 (2.8)	7.4 (1.6)	8.8 (0.6)	4.9 (0.2)

() Standard deviation

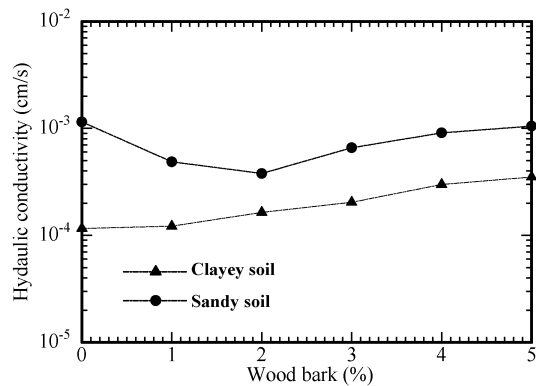


Fig. 5 Hydraulic conductivity of clayey and sandy soil as a function of wood bark incorporation.

If we assume that pore system is fully saturated and is composed of straight round tubes of uniform radius r , the Hagen-Poiseuille model can be applied to the water movement in it. Then H-P model predicts that water flux is proportional to the cross-sectional area ratio of pore to total, namely, porosity, and to the square of the radius. In the case of clayey soil, porosity expanded from 73.65% to 76.86% by 5% incorporation of wood bark, but its increasing ratio 1.04 is far smaller than that of hydraulic conductivity such as 3.03. Therefore we can not explain these experimental results only by porosity increasing, but by pore radius expansion.

3.4 Soil Water Retention

Different characteristic of water retention of clayey soil and sandy soil as affected by wood bark incorporation at any suction level is presented in Fig. 6. The result showed that in any suction level, clayey soil had higher ability to retain water than sandy soil as effect of wood bark added.

For clayey soil, the effect of incorporation of wood bark was more obvious than sandy soil. For example, the increment of water content (from 64.36% to 68.49%) caused by 3% wood bark was 4.13% at low suction of pF 0.8 (-0.60 kPa), and which is almost kept as 4.04% (from 48.50% to 52.54%) at pF 2.7 (-50 kPa), then to 4.01% (from 36.48% to 40.49%) at pF 5.5 (-31 MPa). Based on the Young-Laplace equation which explains hydrostatic suction in a capillary tube, capillary rise (ϕ_m) can be obtained as inversely proportional to the tube radius r , as follows,

$$\phi_m = -2\sigma/r\rho_w$$

where σ is the surface tension and ρ_w is the density of water.

Using this equation, we can derive the equivalent capillary tube radius r_e for each suction, such as $r_e=0.12$ mm for pF 0.8, $1.45\mu\text{m}$ for pF 2.7. However, at high suction such as pF 5.5, we can not postulate the capillary rise model, because r_e drops down to 2.35 nm, which is not an actual capillary size but surface adsorption

scale. Thus the effect of wood bark incorporation to clayey soil typically appears in fine pore system of nm scale, and enlarges its porosity as 2.9% at least. From three-phase composition results for clayey soil (Fig. 1), 3% incorporation caused only 1.66% increase in porosity. This discrepancy of observed data between two figures is interesting problem which should be examined further.

In case of sandy soil, incorporation effect is limited relatively at low suction. As shown in Fig. 6, improvement of water content took 1.40% (from 43.54% to 44.94%) at pF 0.8, but which decreased to 0.67% (from 32.74% to 33.41%) at pF 1.7, then almost diminished at pF 2.0. From the Young-Laplace equation, equivalent capillary radius can be calculated as $r_e=0.12$ mm (pF 0.8), $14.5\mu\text{m}$ (pF 1.7), and $7.27\mu\text{m}$ (pF

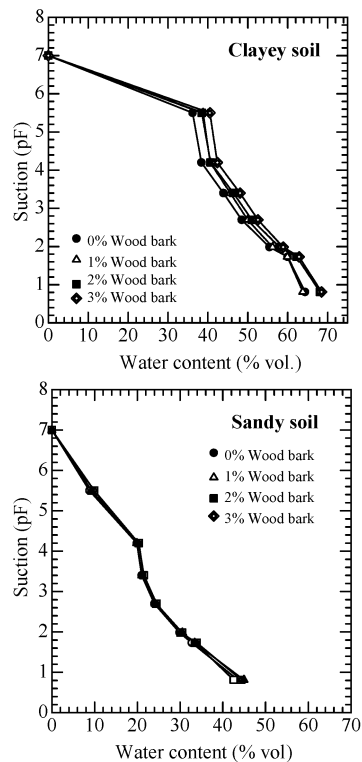


Fig. 6 Water retention curves of clayey and sandy soils as following the incorporation of wood bark at different suction.

2.0). This estimation proved that incorporation of wood bark is effective only to the development of coarse pore system whose capillary radius is larger than 0.01 mm. From three-phase transition (Fig. 2), 3% incorporation yielded 13.5% increase in porosity. Comparison of these two results proves that wood bark incorporation would enlarge the capillary pore size of sandy soil matrix, but does not increase the number of capillary tubes.

4. Conclusion

The results of this study indicated changes in soil-physical properties as the effect of wood bark incorporation to clayey soil and sandy soil. The three-phase composition of sandy soil responded clearly to the addition of wood bark. A comparison of penetration resistance of compaction and cutting off stages designated that higher soil resistance of compaction stage resulted from process worked at the stage measurements. Reduction of soil resistance towards incorporation of wood bark showed in clayey soil. Hydraulic conductivity of clayey soil increased as wood bark addition, but it changed inconsistently in sandy soil. H-P model presumed can be applied to analysis increasing of hydraulic conductivity in clayey soil, especially pore radius expansion. Soil water retention in clayey soil was higher than sandy soil. In clayey soil, the wide range of water content is almost the same in each of suction level. The ability of clayey soil to retained water was explained by the Young-Laplace (capillary rise) model.

This study indicated that clayey and sandy soils had different tendencies when wood bark incorporated. The basic physical properties of both soils considered as an important factor. There are some interesting phenomena still remained in this study. Therefore further ex-

periment is needed to obtain more information on how wood bark make interaction with soil-water system and which works to change the physical properties of both soils and will be theme to next research.

Acknowledgements

The author would like to thank the Ministry of Education, Science, Sports and Culture, Japan for the provision of the scholarship which lead to this study.

References

- Anderson, S.H., Gantzer, C.J. and Brown, J.R. (1990) : Soil physical properties after 100 years of continuous cultivation, *J. Soil Water Cons.* **45** : p. 117-121.
- Da Silva, A.P. and Kay, B.D. (1997) : Estimating the least limiting water range of soils from properties and management, *Soil Sci. Am. J.* **61** : p. 877-883.
- Emerson, W.W., (1995) : Water retention, organic C, and soil texture, p. 241-245, In : Sumner *et al.* (ed.). (1999) : *Handbook of Soil Science*, CRC Press, p. A.242-A.250.
- Gupta, S.C., Dowdy, R.H., and Larson, W.E. (1977) : Hydraulic and thermal properties of a sandy soil as influenced by incorporation of sewage sludge, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41** : p. 601-605.
- Mazurak, A.P., Chesnin, L., Thijee, A.A. (1977) : Effects of Beef Cattle Manure on Water-stability of Soil Aggregates, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41** : p. 613-615.
- Tester, C.F., (1990) : Organic Amendment Effects on Physical and Chemical Properties of a Sandy Soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54** : p. 827-831.
- Tisdall, J.M., and Oades, J.M. (1982) : Organic matter and water stable aggregates in soils, *J. Soil Sci.*, **33** : p. 141-163.
- Zhang, H.Q., and Hartge, K.H. (1995) : Mechanical properties of soils as Influenced by the Incorporation of organic matter, In : Hartge, K.H., and Stewart, B.A. (ed.) : *Advances in Soil Sci., Soil Structure Its Development and Function*, CRC Press, p. 93-108.

樹皮繊維の混入による土壌の物理的性質への影響

ブルハヌ ッディン ラシド*・藤井克己**・藤崎浩幸**

* 岩手大学大学院連合農学研究科

** 岩手大学農学部農林環境科学科

要 旨

樹皮(バーク)の粘質土、砂質土への混入による三相分布、土壌硬度、透水係数、保水性への影響を調べた。バークの添加は乾燥重量で0.0%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、5.0%として調整した。土壌硬度はハンディ型コーンペネトロメータ(山中式硬度計)にて測定し、透水係数は変水頭試験法、保水性は吸引法と遠心法により求めた。バークの添加は両試験土の三相分布を変化させた。特に砂質土では、5%のバーク混入により固相率が31%も減少するという顕著な結果が得られた。土壌硬度は両試験土とも、試料の締固め段階の方が切出し段階よりも大きい。例えば粘質土の締固め段階で14.4 kgf/cm²(0%バーク)から10.5 kgf/cm²(5%バーク)へと減少するのに対し、その後の切出し段階では最大値9.7 kgf/cm²(1%バーク)から最小値7.4 kgf/cm²(3%バーク)へと小さく変化した。透水係数は粘質土では5%バーク混入による最大値(3.51×10⁻⁴ cm/s)まで増加したが、砂質土の場合はバーク混入の度合いと透水性の変化は合致しなかった。砂質土では5%の樹皮混入により、含水率の増加がpF 0.8(-0.60 kPa)で4.13%、pF 2.7(-50 kPa)で4.04%、pF 5.5(-31 MPa)で4.01%とほぼ一定に保たれたのに対し、砂質土ではpF 0.8(-0.60 kPa)で1.40%がpF 4.2(-1.5 MPa)で0.01%と減衰した。本研究は樹皮繊維の混入が粘質土、砂質土の物理性にともに影響しうることを立証している。

キーワード: 樹皮, 三相構造, 土壌硬度, 透水係数, 保水性

受稿年月日: 2003年10月6日

受理年月日: 2004年2月25日

泥炭地湿原における地下水面下からのガス採取法

常田岳志*・溝口 勝*・宮崎 毅*

Gas Sampling from Waterlogged Peat with a Newly Designed Instrument

Takeshi TOKIDA*, Masaru MIZOGUCHI* and Tsuyoshi MIYAZAKI*

* Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo

1. はじめに

一般的に地下水面下の土壌間隙は水で飽和していると考えられている。しかし自然湿地に存在する泥炭土壌の地下水面下には、泥炭の分解によって生じる生物由来のガスが気相として存在する可能性が示唆されている (e. g. Fechner-Levy and Hemond, 1996; Beckwith and Baird, 2001; Tokida *et al.*, 2003)。植物遺体などの有機物を多量に含む泥炭土壌中では、その分解にともなって酸素が消費される。そのため、大気からの酸素の供給が制限される地下水面下は還元状態となり易く、そこでは有機物の嫌氣的分解が生じメタンが生成される。したがって地下水面下の気相中には多量のメタンが含まれていると考えられる。実際、自然湿地は水田などの人為的放出源を上回る最大のメタン放出源であるとされている (IPCC, 2001)。したがって泥炭中、特に地下水面下のガスの分布を調べることは、メタンをはじめとする温室効果ガスの挙動を明らかにする上で極めて重要である。

泥炭土壌中のガスは、これまで採取した地下水の溶存ガス濃度を分析することで調べられてきた (e. g. Beckmann and Lloyd, 2001)。しかし地下水面下の気相に注目してガスを採取したという報告はない。筆者らは井本ら (2003) が考案したガス採取装置を使って、地下水面下の泥炭層からのガス採取を試みた。ところが、装置挿入時あるいはシリンジによる吸引時に泥炭が吸引口に詰まり、全くガスを採取することができなかった。また当然のことながら一般的なベイドゾーン (自由地下水面から地表面までの不飽和領域) と比べ地下水面下の気相率はかなり少ないと考えられる。したがって目詰まりの問題が解決したとしても、不飽和土壌を想定したガス採取装置をそのまま地下水面下からのガス採取に適用するのは困難と思われた。

以上のことから、地下水面下の泥炭にトラップされて

いるガスを採取するためには 1. 泥炭による吸引口の目詰まりを防ぎ、2. ガスのみをなるべく選択的に採取する、新たなガス採取装置を作成する必要があると考えられた。本論文では地下水面下の泥炭層からのガス採取を目的として新しく作成したガス採取装置とその使用方法について述べる。加えてその装置を用いて採取された地下水面下のガスの組成分析結果を示す。

2. ガス採取装置

上にあげた二つの問題点の解決を目指して新たに作成したガス採取装置を図 1 に示す (筆者らはこの装置を MGC, Mizoguchi Gas Collector と呼んでいる)。採取装置はプローブ部、吸引用のシリンジ、圧力計からなる。ガス採取は基本的にプローブの先端を採取深度まで挿入し、シリンジによって吸引することにより行う。

プローブは中空の金属管の中に金属製の丸棒が入った構造をしている。プローブの下端がガス吸引口となる。目詰まりを防ぐため、採取口の内径は井本ら (2003) によるもの (1 mm) よりも大きく、7 mm とした。採取口先端には当初栓をしておき、ガス採取深さにおいてこの栓を除去することになる。

ガスを選択的に採取するための工夫を以下に述べる。シリンジで吸引すると水とガスがプローブに取り込まれる。このとき水が上向きに移動する力は、シリンジの吸引によって生じる圧力勾配である。一方、ガスは水で満たされたプローブ内を圧力勾配だけでなく浮力によっても上昇する。そのため水に比べガスはより速く採取装置内部を移動し、シリンジには実際に泥炭中に存在する割合よりも多くのガスが採取されることが期待できる。このように水とガスが上昇するスピードの差を利用してガスを採取するためには、気泡が管の断面積をすべて覆ってしまうことを避ける必要がある。なぜなら泡が一箇所でも完全に管の全断面を占めてしまった場合、泡が上昇

* 東京大学大学院農学生命科学研究科 〒113-8657 文京区弥生 1-1-1

キーワード: 湿原, メタンガス, ガス採取法, 泥炭地地下水

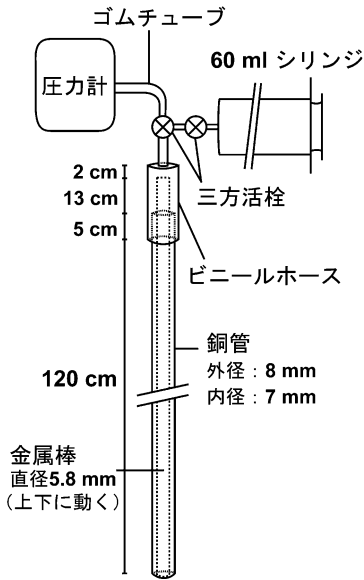


図-1 ガス採取装置

する際には必ずその上下の水も上方へ移動するため、両者の上昇速度が同じになってしまうからである。本プローブでは内径を十分大きく取ることでプローブに入り込んだ気泡が水柱中を上昇できるようにした。

プローブ内部にある金属棒はやや湾曲させているため、外側の金属管との間に摩擦が生じ、自重によって落下することはない。しかし上部のビニール管を通して指で押すことにより、その位置を上下させることができる。この金属棒は二つの役割を持つ。一つは、スペーサーとしての役割である。中空管の内径を大きくすることで装置内部の容積は約 53 ml となり、始めから存在する空気が採取する試料に混入してしまい、組成を大きく変化させるおそれが生じる。しかし、この棒により容積を 20 ml 程度まで減少させることで混入空気の影響を低減させることができる。もう一つは前述した採取口の栓を取り外す役割である。所定の深さのみからガスを採取するため、装置を泥炭層に挿入する際には採取口に栓をする。ガス採取時にはこの棒を押し下げることにより栓を取り除くことが可能となる。

3. 採取手順

- 濡らした紙を丸めて採取口に栓をする。試料への空気の混入をなるべく少なくするため、上部の三方活栓に 60 ml シリンジを接続し採取装置内の空気を吸引する。デジタル式圧力計で減圧後の圧力を測定し、残存空気を定量する。なお、装置内部の圧力は

通常 10 kPa 程度まで下げることが可能である。

- 内部を減圧した状態の採取装置をプローブの先端が採取深度となるまで鉛直に挿入する。高位泥炭は極めて柔らかく、特別な機器や予備穴なしで直接手で挿入することができる。その後上部のビニール管の上から指で金属棒を押し、栓をはずす。
- 上部の三方活栓にシリンジを接続し泥炭層から水とガスを吸引採取する。
- 多くの場合シリンジには水とガスが採取される。シリンジに注射針を付け、ガスのみをあらかじめ真空にしたバイアルビンに打ち込む。
- 採取したガスは実験室に持ち帰りガスクロマトグラフで分析する。手順 1 で求めた残存空気が試料に混入しているので、その影響を取り除くガス組成の補正を行い、試料のガス組成とする。

4. 減圧による溶存ガスの気化量

ガスの採取は吸引により行う。したがって地下水面下に気相として存在していたものだけでなく、溶存状態で存在していたガスも減圧の影響で気化する可能性がある。溶存状態のガスが気化したものを採取しているとしたら、地下水面下に気相として存在するガスを採取するという当初の目的は果たせない。このことを確認するために、20°C の恒温室に 3 日間静置して大気と平衡状態に置いた水道水を現地と同じ手順で吸引し、減圧による溶存ガスの気化がどの程度生じるかを調べる補足実験を行った。その結果、気化によって発生するガスの量は 60 ml シリンジを用いた場合で、 $1.2 \pm 0.06 \text{ ml}$ (SD, $n=3$) 程度であることがわかった。大気と泥炭層内ではガス組成が異なると考えられるが、大気的主要なガス成分である窒素、酸素と、泥炭地地下水中心部の主成分と考えられるメタンは溶解度にあまり差がない。ちなみに、ガス溶解度はそれぞれ N_2 : 0.016, O_2 : 0.031, CH_4 : 0.033 (20°C における値, 単位は $\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$, 理科年表 2003) である。そのため湿地の地下水に溶存していたガスの物質量は補足実験で用いた大気下の水と同程度であると考えられる。したがって、現地の 60 ml 採取で 1.2 ml よりも十分多くのガスが採取された場合は、元々気相として存在していたガスを採取したとみなすことができる。

5. 採取・分析例

2001 年 10 月に北海道美唄市 (北緯 43 度 19 分, 東経 141 度 48 分) に位置する面積約 50 ha の高層湿原 (以下美唄湿原と呼ぶ) でガス採取を行った。表 1 に美唄湿原中心部で粕渕ら (1994) により測定された乾燥密度と土粒子密度, それより計算される固相率のプロファイルを

表-1 美唄湿原の泥炭の密度と固相率（柏渕ら，1994）

深さ (cm)	土粒子密度 (Mg m^{-3})	乾燥密度 (Mg m^{-3})	固相率 (%)
0- 10	1.67	0.0584	3.5
10- 20	1.53	0.0984	6.4
20- 30	2.02	0.204	10.1
30- 40	2.01	0.0710	3.5
40- 50	1.51	0.0542	3.6
50- 60	1.53	0.0489	3.2
60- 70	1.50	0.0538	3.6
70- 80	1.49	0.0535	3.6
80- 90	1.50	0.0502	3.3
90-100	1.58	0.0544	3.4

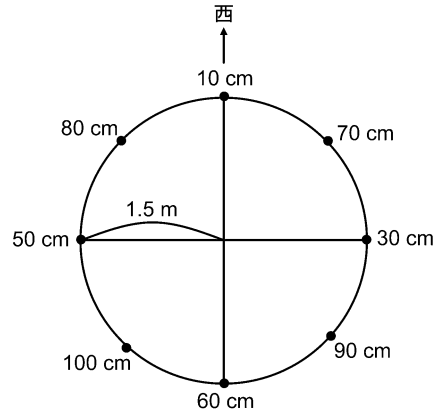


図-2 各採取深度の配置（円周上の数値は地表面からの深さを表す。）

示す。このように典型的な高位泥炭の乾燥密度や固相率は通常の鈹質土壌と比べ極めて小さい。なお 30 cm 付近に見られる高い密度は樽前火山灰層が存在するためである。

ガス採取は湿原の東西方向に設けたラインに沿って 100 m 間隔で 6 地点行った。各地点において深さ 10, 30, 50, 60, 70, 80, 90, 100 cm からガスを採取した。互いに採取の影響がでないよう、図 2 に示すように円周上に深度ごとのガス採取位置を配置した。ここでは 2 地点 (A, B と呼ぶ) の採取・分析結果を示す。A 地点の地下水位は地表面から 8.1 cm, B 地点では 16 cm の深さに存在した (表 2)。地表面から深さ 100 cm までの地温分布は 12-13°C であった。

表 2 にガス採取の際、シリンジに採取された間隙水の量を示す。シリンジの容積 60 ml から間隙水の量を引いた残りが採取されたガスの体積となる。B 地点の 10 cm を除くすべてのサンプルは地下水面下からの採取であるが、水よりもむしろガスが多く採取された。すべてのサンプルでもともと気相として存在していたと考えるに足る量のガスが採取された。特に B 地点の深さ 70 cm 以深では水が全く採取されずガスのみが採取された。この例のように高層湿原の地下水面下には多量のガスが気相として存在する場合があることがわかった。

図 3 は採取されたガス組成の分析結果である。A 地点の結果を図 3-a に B 地点のものを図 3-b に示す。ガスクロマトグラフには GC14-A (島津製作所), カラムには Molecular Sieve 5A (2.5m) と Porapak Q (1.5m), Shimalite Q (0.5m) からなる並列分流カラムを用い、酸素と二酸化炭素は熱伝導検出器で、メタンは水素炎イオン化検出器で同時に分析・定量した。A 地点は湿原の中心部に近く、地下水位の低下が 30 cm 程度までしか生

表-2 60 ml シリンジに採取された間隙水の量 (ml)

深さ (cm)	A 地点	B 地点
10	46	2
30	14	26.5
50	12	9
60	0	1
70	37.5	0
80	25.5	0
90	1	0
100	0	0
地下水位 (cm)	8.1	16

じない。A 地点では深くなるに従って気相中のメタン濃度が上昇し、ガスの主要な成分となっていた (図 3-a)。B 地点は排水路のある湿原の東端に近く、地下水位の変動が A 地点より大きい。B 地点では深さ 50 cm 程度まではメタンはほとんど検出されなかった。しかし 70 cm 以深では実に気相の 80% あまりがメタンガスで占められていた。

6. まとめ

新しく作成したガス採取装置により、地下水面下の泥炭土壌中に気相として存在するガスを採取することに成功した。採取したガスを分析した結果、メタンが主要な構成要素となることがわかった。

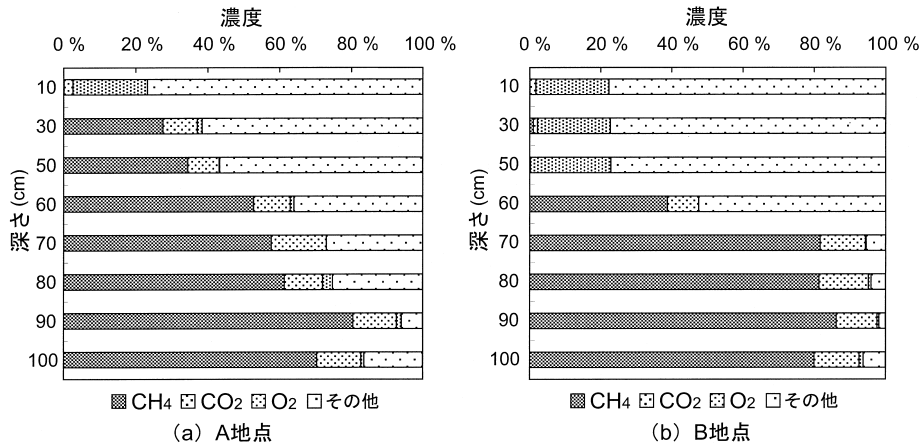


図-3 ガス濃度プロファイル

7. 謝 辞

本研究を行うに当たっては、北海道農業研究センター水田土壌管理室の安田道夫室長、および君和田健二氏、永田修氏から調査地を快く提供して頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

引用文献

- Beckmann, M. and Lloyd, D. (2001): Mass spectrometric monitoring of gases (CO₂, CH₄, O₂) in a mesotrophic peat core from Kopparås Mire, Sweden. *Global Change Biology*, **7**: 171-180.
- Beckwith, C. W. and Baird, A. J. (2001): Effect of biogenic gas bubbles on water flow through poorly decomposed blanket peat. *Water Resources Research*, **37**: 551-558.
- Fechner-Levy, E. J. and Hemond, H. F. (1996): Trapped methane volume and potential effects on methane ebullition in a northern peatland.

- Limnology and Oceanography*, **41**: 1375-1383.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2001): *Climate Change 2001, The Scientific Basis*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Tokida, T., Miyazaki, T., Mizoguchi, M. and Seki, K. (2003): In situ methane-bubble accumulation in a natural wetland soil. *European Journal of Soil Science*. (投稿中).
- 井本博美・藤川智紀・溝口 勝・宮崎 毅 (2003): 土壌中のガス採取装置の改良とガス採取方法, *土壌の物理性*, **93**: 51-55.
- 粕渕辰昭・宮地直道・神山和則・柳谷修自 (1994): 美唄湿原の水環境の特徴と保全, *日本土壌肥科学雑誌*, **65**: 326-333.
- 文部科学省国立天文台編 (2003): *理科年表*, p. 501, 丸善, 東京.

受稿年月日: 2003年9月18日

受理年月日: 2003年11月17日

野営ノススメ

上野 薫*

私事で恐縮だが、学生生活を終え久しぶりにゆったりと故郷で正月を迎えながら、土壌の世界に入ったきっかけを思い返していた。小学生の頃は、近所の野山で化石掘り、ドジョウやヌマエビ、ヤゴやトンボ採りに熱中し、中学高校時代には部活動に夢中になり、気がつけば大学受験。あまり先のことは考えずに大学に入学、就職をした。勤務2年を終えたところで「このままでいいのか」と思い立ち、野生生物の保護や森林保全を目指して農学部に進学した。もう7年前の話になる。編入してからの2年間は野鼠などの動物を追うフィールド調査に明け暮れた。調査は、日帰りのこともあったが、ほとんどは数泊を要するものだった。

そんな調査のある時、福島県鮫川村の里山で野外テントを張っていた。季節は夏だった。うるさいほど鳴いていたセミの声を覚えている。野営していると、その場の生態を肌で感じる事ができた。研究室からフィールドへ出かけていき、半日調査して宿や研究室に戻るのでは得られない勉強ができた。装備は少し大変だが、年に1泊でもゆっくり森の中で時間を過ごし、都市生活で鈍った五感を呼び覚ますことは、こもりがちな研究者には必要かもしれない。

日中の調査を終え、夕食を済ませ、茶を沸かして今日の反省などをし、夜も更けたので早朝の調査に備えてランプを消してテントに潜った。寝つけないので、少したってから星を眺めるために(だったと思う)、テントから出た。テントの周りを見ると、何やらホタルのようなものが見えた。ホタルの時期は終わっており、ホタルの出るような水際ではなく雑木林の中である。それに、よく見ると動いていない。目が暗闇に慣れてくると、その明かりはいくつもあり、周囲はまるでたくさんのホタルに囲まれているかのようにであった。不思議な光景である。近寄って一つ一つを見ると、それらは朽ちた樹木に点々と存在していた。林床の朽ちかけた葉でも光っていた。懐中電灯で照らしてみると、虫ではなく、黒っぽい粘菌のようなものだった。このときの感動は忘れられない。菌類に対して美しいと感じたのは初めてであり、それ以来このような経験をしたこともない。また、日中には発見のしようもない。この感動の小事件は、当時お世話になっていた先生の耳にも入り、某誌にそのことを書

いてみてはどうかと勧められたが、当時は恐れ多くて書けなかった。今思えば、菌を持ち帰り、顕微鏡観察をして記録をとっておくべきだったが、残念ながらその時は菌種を確かめようとはしなかった。あの菌は何だったのだろうか。せめて写真撮影をしておくべきだった。心当たりのある方がおられたら是非教えていただきたい。

まだ「きっかけ」にたどり着いていなかった。きっかけは、このような一連の調査の中でもとくに野鼠の調査にあった。筆者の卒業論文は、森林棲のネズミの種と棲息環境との関係をとくに植生との関わりから追究するもので、土壌に作られた坑道に捕獲わなを繰り返し設置していた。わな設置の際には、まず坑道を見つけて指を差し入れ、中の様子を確認する。土壌を手で触ることなしには作業は進まなかった。設置したわなにネズミが捕獲されているかどうかを数時間ごとにチェックしながら、捕獲される土壌と捕獲されない土壌とで、何か傾向があるように思えた。夜露や朝露が降りている時は、土のぬれ方が違い、昼間の乾燥時には、土の保水性に違いがあることが感覚で分かった。とくに土の吸水性、撥水性には大きな違いがあったように思う。卒業論文は、ネズミの捕獲率が低く物足りない内容に終わってしまったが、卒業後の進路を考える際に「土壌も面白いかもしれない」と思えた。それだけが動機ではないにしても、この経験がなければ今まで土壌にかかわる研究をしてこなかっただろう。

近年、里山の価値は見なおされ、ランドスケープとして保全する方向に向かっている。大学では「環境保全」についての座学が増える一方、学生には、幼少時に野山で遊んだ経験が少なく、風の匂いや雑木林の絨毯の感触もあまり知らない。環境を感覚で知る経験は少なくとも環境系で学問をしようとする際には必要かつ、不足しがちなものだろう。この知識と経験のギャップを埋めるためには本人の努力が必要だが、キャンプに出かける習慣や機会がなければ、まずは自ら里山保全ボランティア等に参加する手もある。また、専門家の集団である大学のカリキュラムの中で、このような経験の機会を得られたらよりいいだろう。筆者にとっては、現在の研究の基礎は全て里山に与えられたようなものであり、里山は身近な環境教育の場として利用価値の高いものだと思う。

あの美しい粘菌の存在も、時間により移りゆくセミの鳴き声や訪れる鳥たちの顔ぶれの変化も、多くの人に見て感じてもらいたい。また、そうして得られた感覚を大切に、実験室内で測定した結果だけから事象を判断することには常に危険性が伴うことを忘れないようにした

い。野外に出なくなった自戒の意を込め、この野営ノススメを終わることにする。

受稿年月日：2004年1月22日

受理年月日：2004年1月22日

生態学事典

巖佐 庸・松本忠夫・菊沢喜八郎・日本生態学会 編集

共立出版 2003年6月刊

A5版 708頁 13,000円(定価本体)

分子レベルでの生命現象の解明が今日大変な勢いで進められ、研究の成果が注目を集めている。一方では、対象とするレベルから見ると対極にあるともいえる「個体もしくはそれ以上のレベルでの生命現象に関心をよせる生物学」あるいは「生物の生活に関する科学」である生態学も、環境の悪化などの問題がますます顕在化しつつある中で、急速な発展が期待されている。

生態学に関わる事柄にはわれわれの生活に直接密接に関わってくるものが多く、それだけに一般市民の関心も高い。化学物質の生物濃縮の問題、これまで人間とは関係をもたなかった病原体による深刻な病気の発生は、人間が地球における生態系の一員であることを強烈なインパクトをもって我々に示した。他の生物との共存、環境保全の意義は今や一般市民に広く理解され、その対策は生活の中でも実施されている。直接の対象が生態学とは異なる分野における研究、あるいは事業においても、フィールドが対象となるときには生態学を考慮することなしには実施できないものも多い。本会会員諸氏の中には生態学とも関連をもって研究を行なっている人も多いことと思う。

本事典は日本生態学会の50周年を記念して出版されたものであり、上述のような現在の社会や科学・技術の状況を踏まえ、「生態学を学ぼうとする学生や教師だけでなく、幅広い関連分野の研究者や学生、環境問題や野外の生物に関心をもち市民が生態学の教科書や文献を読んだり研究を進めたりする時の助けになることを念頭において」(本書序文)編集されている。

現在多くの分野でいろいろな事典が出版され、特徴もさまざまであるが、大別すれば、すべての項目を50音順

に並べて説明を加えているタイプと項目を内容から体系的に編集して説明しているタイプとになる。評者の経験に基づけば、前者のタイプでは、一般に、項目は多く取り上げられてはいるが、関連の内容の記述を欠くため、直接の専門としない他の分野の人にとっては、項目の定義はわかっても関連する項目を総合して理解することが容易ではない場合が多い。後者のタイプでは、項目や用語の検索に不便を感じることもある。本書はこのようにそれぞれのタイプの事典にありがちな欠点を克服している。本書では項目は50音順で並べられているが、取り上げられている項目が絞られ、各項目はある程度まとまった長さで丁寧に解説され(各項目の説明には平均約1,500字があてられている)、関連する小項目、用語はその中で説明されている。これによって、内容の総合的理解が容易となっている。さらに、必要に応じて関連の文献も示されている。そのため、項目が50音順に並べられているとはいえ、各項目の説明には内容に基づいて体系的に編集された事典の趣がある。巻頭には階層的目次も掲載されているので、生態学のそれぞれの分野を本書で体系的に学ぶことも可能である。項目が絞られたことによる検索の不便さは、索引を充実させることによって十分に解消されている。小項目、用語は和文、欧文の両方の索引で検索でき、さらに生物名、人名も検索できる。その結果、本書の編集の意図は十分に達成され、対象とした多方面の読者にとっても使い勝手が良く理解しやすい格好の事典となっている。

平沢 正(東京農工大学)

受稿年月日: 2003年12月25日

受理年月日: 2003年12月25日

I. 2003 (H15) 年度第 3 回編集委員会

開催形式：電子会議

日時：質疑応答・討論

2003 年 10 月 3 日 (金)~10 月 9 日 (木)

採決

2003 年 10 月 10 日 (金)~10 月 15 日 (水)

出席委員：石黒宗秀 井上久義 井上光弘 木原康孝
 酒井俊典 櫻井克年 佐藤泰一郎 近森秀
 高 取出伸夫 中尾誠司 中村公人 西村
 直正 平沢 正 三浦健志 吉川省子 吉
 田正則 (委員 18 名中 16 名参加：成立)

○議事内容

1. 報告

編集委員会事務局より編集委員会事務局報告がなされ、全会一致で承認された。

2. 議題

(1) 編集委員会事務局より提案のあった『『土壌の物理性』投稿原稿の受理について』は原案通り全会一致で採択された。

(2) 編集委員会事務局より提案のあった『『土壌の物理性』第 95 号編集・発行計画』は原案通り全会一致で採択された。

3. その他 (連絡)

(1) 「投稿規定 4」で規定された超過ページ著者負担金額

実際と乖離を生じている場合には改正案を本年 11 月開催予定の評議員会に提案する方向で検討を進める旨の考えが示された。

(2) 第 45 回土壌物理学会シンポジウム

編集委員会事務局より、参加の呼びかけがあった。

(3) 次回編集委員会の開催

『土壌の物理性』第 96 号発行、および 2004 年度編集・発行方針の決定に向けて 2004 年 1 月末~2 月上旬頃に開催予定。また編集委員会事務局より、第 97 号以降の原稿依頼等は当面 2003 年度編集・発行方針に準じて作業を進める旨の考えが示された。

4. 質疑応答・討論

「報告」「議題」「その他 (連絡)」に対する質疑応答・討論を行った。

II. 2003 (H15) 年度第 2 回評議員会

日時：2003 (H15) 年 11 月 22 日 (土) 12:00~12:30

場所：岡山大学五十周年記念館ゲートルーム

出席：赤江剛夫 (会長), 長谷川周一 (副会長), 井上久

義 (評議員・編集委員長), 足立一日出 (以下評議員), 筑紫二郎, 石黒宗秀, 吉川省子, 中村公人, 安中武幸, 宮崎 毅, 溝口 勝 (11 名+委任状 6 名), 事務局幹事 (諸泉利嗣, 吉迫 宏, 成岡 市)

議題:

- ・会員の入退会について (会則第 4 条; 承認)
- ・会費長期滞納者の取り扱いについて (会則第 4 条; 承認)
- ・第 45 回シンポジウム開催について (庶務幹事報告)
- ・学会賞選考委員の推薦について (会則第 9 条, 委員会規定; 承認)
- ・学会賞 (論文賞) の推薦について (委員会規定; 承認)
- ・学会賞選考規定の改正について (会則第 9 条; 承認)
- ・学会賞 (優秀ポスター賞) の推薦方法について (藤井選考委員長 (代 宮崎委員) 報告)
- ・企画準備委員会の発足について (長谷川企画委員長報告)
- ・編集委員会報告 (編集委員長報告)
- ・日本学術会議研連報告 (庶務幹事報告)
- ・総会の開催について (会則第 7 条; 承認)
 - 1) 開会
 - 2) 議長選出
 - 3) 議事 (学会賞規定改正 (審議・承認), 学会賞選考委員 (審議・承認), 同左論文賞 (決定), 企画検討委員会 (報告), 編集委員会 (報告), 2002 年度決算 (審議・承認)・監査報告, 2003 年度予算 (審議・承認))
 - 4) 議長解任
 - 5) 学会賞 (論文賞) 授与
 - 6) 閉会
- ・その他 (第 46 回シンポジウムは 2004 (H16) 年 11 月 13 日 (土), 岡山大学創立五十周年記念館にて開催予定)

III. 第 45 回土壌物理学会シンポジウム

開催日：2003 (H15) 年 11 月 22 日 (土)

場所：岡山大学五十周年記念館

参加者：約 100 名

シンポジウム講演：5 課題

ポスターセッション発表：25 課題

情報交換会：約 70 名

プログラム：

8:30- 9:00 受付

9:00- 9:05 開会挨拶

- 9:05-11:35 シンポジウム「土壌物理における界面科学と計測」(午前の部), 座長: 取出伸夫/佐賀大学農学部
- 9:05-9:50 粘土ペーストの構造と力学特性, 藤井克己(岩手大学農学部)・石川奈緒(岩手大学大学院連合農学研究科)
- 9:50-10:35 アロフェン・イモゴライトの水分保持・吸着特性と微細構造, 軽部重太郎(茨城大学農学部)
- 10:35-10:45 休憩
- 10:45-11:30 海成粘土の沈降様式, 沈降速度, ゼータ電位について, 近藤文義(宮崎大学農学部)
- 11:30-14:00 ポスターセッション「土壌物理研究の最前線」, 座長: 中村公人/京都大学農学部
- 11:30-12:00 ポスター発表内容紹介
- 12:00-14:00 ポスター発表
- 12:00-12:30 評議員会
- 12:30-13:00 総会, 学会賞(論文賞)授与
- 14:00-16:00 シンポジウム「土壌物理における界面科学と計測」(午後の部), 座長: 溝口勝/東京大学大学院農学生命科学研究科
- 14:00-14:45 土壌粘土の荷電ゼロ点, 櫻井克年(高知大学農学部)
- 14:45-15:00 休憩
- 15:00-16:00 Effects of Structural Fe Oxidation States on Physical-chemical Properties of Smectites: Evidence from Infrared Spectroscopy, Joseph W. Stucki (College of Agricultural, Consumer, and Environmental Sciences, University of Illinois)
- 16:00-17:00 総合討論「土壌物理における界面科学と計測」, 司会: 取出伸夫・溝口勝
- 17:00-17:05 閉会挨拶
- 17:30-19:30 情報交換会

IV. 学会賞選考委員会の選任(任期: 2003.4.1~2005.3.31)

- 委員長 藤井克己, 岩手大学教授(前学会賞選考委員会準備委員会委員長)
- 委員 井上久義, 近畿中国四国農業研究センター研究室長(現編集委員長)
- 岡崎正規, 東京農工大学教授(前副会長)

粕渕辰昭, 山形大学教授(前編集委員長)

河野英一, 日本大学教授(元会長)

宮崎毅, 東京大学教授(前会長)

(2003.11.22 評議員会・総会 承認)

V. 土壌物理学会学会賞規定の改正(下線は改正部分)

- 種類 学会賞に論文賞と優秀ポスター賞をおく。
 - 募集 論文賞の募集は年1回行い, 学会誌「土壌の物理性」に公示する。
 - 推薦
 - (1) 論文賞は正会員1名以上により推薦されたものを候補とする。
 - (2) 推薦は所定の書類を必要部数揃え, 学会事務局へ提出する。
 - (3) 優秀ポスター賞については推薦を必要としない。
 - 選考 学会賞の審査並びに選考は, 選考委員会において行う。
 - 表彰 論文賞は通常総会において表彰を行う。
 - その他
 - (1) 論文賞の推薦がない場合も, 選考委員会が適格論文の中から選考することができる。
 - (2) 論文賞に該当する論文は, 「土壌の物理性」に, 原則として受賞の前年4月1日から受賞年の3月31日までに掲載された原著「論文」を対象とする。
 - (3) 優秀ポスター賞の対象者は, 土壌物理学会シンポジウムのポスター発表者(本人)とする。なお学生に限り会員外であっても対象に含める。
- (2002.11.22 制定 2003.11.22 改正)
(2003.11.22 評議員会・総会 承認)

VI. 土壌物理学会学会賞選考委員会規定の改正(下線は改正部分)

- 目的 学会賞選考委員会(以下委員会という)は, 論文賞及び優秀ポスター賞の選考を行うことを目的とする。
- 業務 委員会はつぎの業務を行う。
 - (1) 学会賞規定に基づく論文賞及び優秀ポスター賞の選考。
 - (2) 土壌物理学会学会賞選考に関するその他の事項。
- 構成 委員会は委員長1名および委員5名程度を持って構成する。
 - (1) 委員会は正会員より構成される。
 - (2) 委員は評議員会の推薦に基づき総会で決定する。
 - (3) 任期は2年とする。ただし, 再任はさまたげない。
 - (4) 委員長は委員の互選により選出する。
 - (5) 若干名の専門委員をおくことを認める。

4. 開催 委員会は年3回程度開催する。

(2002.11.22 制定 2003.11.22 改正)

(2003.11.22 評議員会・総会 承認)

VII. 第1回(平成14年度)土壤物理学会賞(論文賞)

受賞者

(1) 授賞者: 上野 薫 (所属・職名: 岡山大学大学院自然科学研究科・博士課程学生, 論文掲載当時)

(2) 賞の表題: 酸性硫酸塩土壌の水分状態と微生物活性に関する研究

(3) 業績

① 児島湖底堆積土の酸性化過程における温度・水分条件の影響, 91号, 15-23, 2002年

② 酸性硫酸塩土壌の乾燥過程が微生物活性および鉄の形態に与える影響, 91号, 49-57, 2002年

③ 酸性硫酸塩土壌の水分状態が土壌呼吸活性に及ぼす影響, 93号, 35-45, 2003年

(3編いづれも足立忠司, 成岡 市との共著)

(4) 授賞理由

酸性硫酸塩土壌は熱帯の低湿地などに広く分布する土壌である。その農地利用を目的として、低湿地の排水・乾燥化を進めるとき、同時に土壌の酸性化も進行する。したがって硫酸塩土壌の酸性化機構の解明と改良手法の開発は、農業生産の面からも急務となっている。本業績は、酸性硫酸塩土壌の生成過程において、物質の酸化に関与する微生物酸化と化学的酸化の関係、特に前者の役割について実験的な検討を試みたものである。すなわち論文①では、乾燥経歴のない児島湖底堆積土について、酸性化過程における温度・水分条件の影響を検討し、微生物活性の関わり的重要性を指摘した。そこで論文②では、中海干拓地土壌について、乾燥過程における微生物活性の変化を鉄酸化細菌を指標として実験的に把握した。次に論文③では、乾燥に伴う土壌中の生物呼吸量の変化を微生物組成との対応から、実験的に検討した。

以上のように3つの論文からなる本業績は、硫酸塩土壌の乾燥過程、わけてもその水分状態と微生物活性に関して、綿密かつ着実な実験成果をあげており、内容的に高い完成度と新規性を有している。よって土壤物理学会賞(論文賞)に値するものと認め、ここに表彰する。

(2003.11.22 評議員会・総会 承認)

VIII. 第1回(平成15年度)土壤物理学会賞(優秀ポスター賞)受賞者

優秀ポスター賞選考委員: 宮崎 毅委員, 井上久義委員, 中村公人専門委員, 赤江剛夫専門委員(会長), 長谷川周一専門委員(副会長)

受賞者(共著者; 所属)/題名(英語題名):

(1) 徳本家康* (取出伸夫*, 井上光弘** ; *佐賀大学農学部, **鳥取大学乾燥地研究センター)/黒ボク土の飽和・不飽和溶質分散について (Hydrodynamic Dispersion in Saturated and Unsaturated Andisols)

(2) 王 麗萍* (赤江剛夫** ; *岡山大学自然科学研究科, **岡山大学環境理工学部)/TDRで推定した未凍結水分量による凍結融解過程の特徴について (A study of the characteristics of freezing-thawing process by unfrozen water content estimated from TDR data)

(3) 石川重徳 (西村 拓; 東京農工大学大学院農学研究科)/土壌の水分状態が溶質移動パラメータのスケール依存性に与える影響 (Effect of soil moisture condition on scale dependency of solute movement)

(4) 渡辺晋生* (横川公亮** ; *三重大学生物資源学部, **日本炭酸(株))/ガラス粉体中のTHFハイドレートの成長形と塩濃度依存性 (Crystal shape of THF hydrate in porous glass powder saturated with NaCl solution)

(5) 佐藤泰一郎* (河田健太郎*, 川田大輔*, 北村誠二*, 小椋正澄*, 猪野真吾**, 玉木明世** ; *高知大学農学部, ** (有)バサラ)/攪乱土壌の圧縮充填特性に関する研究 (The compression molded characteristic property of the disturbed soil)

(2003.11.22 学会賞選考委員会決定)

(授賞式は情報交換会にて行われた)

IX. 会員消息 (2003.11.22 評議員会承認)

氏名

入会	正会員	近藤 文義
	正会員	小松登志子
	学生会員	本田 純一
退会	正会員	広瀬 理
	正会員	三浦 泰昌
	正会員	坂上 寛一
	正会員	木下 彰
	正会員	渋谷勤治郎
	正会員	木俣 勲
	正会員	東 順三
	正会員	前窪 伸雄
	正会員	大槻 恭一
	正会員	長堀 金造
	正会員	吉田 大文

正 会 員 Kingshuk Roy
正 会 員 市川 眞祐
正 会 員 白岩 隆己
会費長期滞納（5～16年間）につき名簿から削除
正 会 員 福田 正己
正 会 員 伊良部忠男
正 会 員 五島 康
正 会 員 馬場 昂
正 会 員 森 日出丸
正 会 員 森 哲男

正 会 員 八木 史郎
正 会 員 守安 卓弥
正 会 員 山路 永司
正 会 員 高木 東
正 会 員 福島 晟
正 会 員 田中 明
正 会 員 南里 勝義
学生会員 安積晃次郎
学生会員 中川 英
学生会員 熊谷 朝臣

訃 報

石田智之編集委員（香川大学農学部教授）は1月29日にご逝去されました（享年48才）。謹んでご冥福をお祈り致します

一編集後記一

本号には、昨年11月に開催された第45回土壌物理学会シンポジウムの関連記事を盛り込んだ。「シンポジウム」の語源は、ギリシア語の「一緒に酒を飲む」「饗宴」を意味する「シンポジオン」で、古代ギリシアで行われていた酒宴、饗宴の際の座談などを指すらしい。

一般的に、学会誌は学会から会員への一方通行の情報であると考えがちである。しかし、学会誌は、「著者と会員」あるいは「会員同士」のシンポジオンによって、多重の情報交換を可能にする。つまり、掲載された論文やさまざまな情報を着に、会員同士が自由に語り合えば、

そこには立派なシンポジオンが成立する。その中からは、新たな問題の掘りおこし、発見、またそれらを解決・実証するための研究方向などが生まれてくるであろう。

今年オリンピックの年である。開催地は第1回大会のアテネへと還る。古代ギリシアの人々がさまざまな事を語り合ったように、会員の皆様が『土壌の物理性』を囲み、全国各地で多くのシンポジオンが行われることを期待する。
(編集委員 中尾誠司)

土壌物理学会

事務局構成	会 長	赤江 剛夫 (岡山大学)
	副 会 長	長谷川周一 (北海道大学)
編集委員会	庶務幹事	成岡 市 (三重大学)
	会計幹事	諸泉 利嗣 (岡山大学)
	編集幹事	吉迫 宏 ((独)農業工学研究所)
	会計監査	金木 亮一 (滋賀県立大学)
	”	長野間 宏 ((独)農業・生物系特定産業技術研究機構)
	委 員 長	井上 久義 ((独)農業・生物系特定産業技術研究機構)
	委 員	石黒 宗秀 (岡山大学)
		石田 智之 (香川大学)
		井上 光弘 (鳥取大学)
		木原 康孝 (島根大学)
	酒井 俊典 (愛媛大学)	
	櫻井 克年 (高知大学)	
	西村 直正 (岐阜大学)	
	佐藤 泰一郎 (高知大学)	
	田中 宏明 ((独)農業・生物系特定産業技術研究機構)	
	近森 秀高 (岡山大学)	
	取出 伸夫 (佐賀大学)	
	中尾 誠司 ((独)農業・生物系特定産業技術研究機構)	
	中村 公人 (京都大学)	
	平沢 正 (東京農工大学)	
	三浦 健志 (岡山大学)	
	吉川 省子 ((独)農業・生物系特定産業技術研究機構)	
	吉田 正則 ((独)農業・生物系特定産業技術研究機構)	

土壌の物理性 第96号 (会員配布) 2004年3月25日発行

発行 土 壌 物 理 学 会

〒700-8530 岡山県岡山市津島中3-1-1

岡山大学環境理工学部

環境管理工学科 生産基盤管理学分野内

電 話 086-251-8874

E-mail narioka@bio.mie-u.ac.jp

URL <http://wwwsoc.nii.ac.jp/jssp3/index.html>

銀行口座 中国銀行 法界院支店 (店番号 104)

普通 1775225 土壌物理学会 会長 赤江剛夫

編集委員会事務局 (投稿原稿送付先)

所在地はホームページ (<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jssp3/index.html>) で最新のものを確認して下さい。

E-mail kibyosi@ml.affrc.go.jp

印 刷 創文印刷工業株式会社

〒116-0011 東京都荒川区西尾久 7-12-16

複写される方に

本誌に掲載された著作物を複写したい方は、(社)日本複写権センターと包括複写許諾契約を締結されている企業の従業員以外は、著作権者から複写権等の行使の委託を受けている次の団体から許諾を受けて下さい。著作物の転載・翻訳のような複写以外の許諾は、直接本会へご連絡下さい。

〒107-0052 東京都港区赤坂 9-6-41 乃木坂ビル 学術著作権協会

TEL : 03-3475-5618 FAX : 03-3475-5619 E-mail : kammori@msh.biglobe.ne.jp

Notice about Photocopying

In order to photocopy any work from this publication, you or your organization must obtain permission from the following organization which has been delegated for copyright for clearance by the copyright owner of this publication.

Japan Academic Association for Copyright Clearance (JAACC)

41-6 Akasaka 9-chome, Minato-ku, Tokyo 107-0052, Japan

TEL : 81-3-3475-5618 FAX : 81-3-3475-5619 E-mail : kammori@msh.biglobe.ne.jp

Journal of the Japanese Society of Soil Physics

No. 96

March 2004

Contents

Foreword	H. NAGANOMA	1
45th Symposium, Japanese Society of Soil Physics		
“Interface Science and Measurement in Soil Physics”		
Reviews		
Effects of Structural Fe Oxidation State on Physical-chemical Properties of Smectites : Evidence from Infrared Spectroscopy	D. HUO, C. FIALIPS, L. YAN and J.W. STUCKI	3
Point of zero charge of soil clays	K. SAKURAI	11
My Research		
Settling Pattern, Settling Rate and Zeta Potential of Marine Clay	F. KONDO	19
Water retention, adsorption, and microstructure of allophane and imogolite	J. KARUBE	27
Lectures		
Structure of Clay Paste and its Relationships to Mechanical Properties	K. FUJII and N. ISHIKAWA	35
Miscellaneous		
Discussion in the 45th Symposium, JSSP	H. YOSHISAKO and H. INOUE	43
Abstract of Poster session		51
Original Papers		
Numerical inverse procedure to estimate soil hydraulic properties using Excel	K. NOBORIO	57
T-C amount in soil aggregates under different pressures following substrate incorpo- ration	Y. MUTO, K. WATANABE and A. SHINJO	65
Spatial Variability Analysis of Soil Properties in a Hilly Upland Field	J. KASHIWAGI	71
Frost Heave of Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate on Porous Glass Powder	K. WATANABE, K. YOKOGAWA and Y. MUTO	83
Physical Properties of Soils as Influenced by Incorporation of Wood Bark	B. RASYID, K. FUJII and H. FUJISAKI	89
Miscellaneous		
Gas Sampling from Waterlogged Peat with a Newly Designed Instrument	T. TOKIDA, M. MIZOGUCHI and T. MIYAZAKI	97
Readers' column	K. UENO	101
Book review	T. HIRASAWA	103
Announcements		105
Editor's Postscript		109

Japanese Society of Soil Physics

Department of Environmental Management Engineering
Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University
3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530, Japan