

土壌水物性研究の系譜

赤江剛夫*

Review of Studies on Physico-Chemical

Properties of Soil Water

Takeo AKAE

Faculty of Agriculture, Kyoto University

はじめに

土中に存在する水が、土粒子との相互作用によって、純水とは異なった物理化学的性質を有することは、よく知られている。ローゼ¹⁾は、これを結合水、弱結合水、自由水と呼び、関東ロームに関する一連の研究²⁾では非自由水、自由水と呼んで、土壌水を区別した。

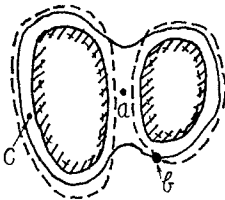
ここでは、非自由水、あるいは結合水と呼ばれる水が、現実にかなる物理化学的性質をもち、それがいかなる土壌水構造に由来するかを解明する一連の実験研究を紹介する。

これらの研究を、測定の対象となる性質、測定手法、および立場から、次のとおり分けてとりあげる。

- I 熱力学的性質を利用した土壌水物性研究
- II 土壌水の動的性質を利用した土壌水物性研究
- III 密度測定による土壌水物性研究
- IV 電気的性質を利用した土壌水物性研究
- V 磁氣的性質を利用した土壌水物性研究

I 熱力学的性質を利用した土壌水物性研究

熱力学的考察による土壌水のエネルギー概念の整備は、吸着状態の水の化学ポテンシャル測定を可能にするとともに、種々の土における土壌水の存在状態を統一的に規定



図一 土壌水の存在状態 図一の破線は、土粒子が及ぼす物理的な力場の境界を示す。平衡時の化学ポテンシャル低下 $\Delta\mu$ は、凹曲面の負圧によるもの $\Delta\mu_s$ 、溶

質の存在によるもの $\Delta\mu_0$ 、物理的な力場によるもの $\Delta\mu_f$ 、相圧によるもの $\Delta\mu_p$ を用いると、図中の a, b, c 点で、各々次のようになる。

$$a \text{ 点}; \Delta\mu = \Delta\mu + \Delta\mu_0$$

$$b \text{ 点}; \Delta\mu = \Delta\mu_s + \Delta\mu_0' + \Delta\mu_f + \Delta\mu_p$$

$$c \text{ 点}; \Delta\mu = \Delta\mu_0'' + \Delta\mu_f' + \Delta\mu_p'$$

すなわち、土壌水はあらゆる場所で同一の圧力をもつのではなく、ある点では正圧を、ある点では負圧を示しながら平衡しているのであって、相圧はそれらの差を補う寄与分である³⁾⁴⁾。

エントロピは、より直接的に土壌水の状態を反映する熱力学的変数であり、多くの測定例が報告されている。

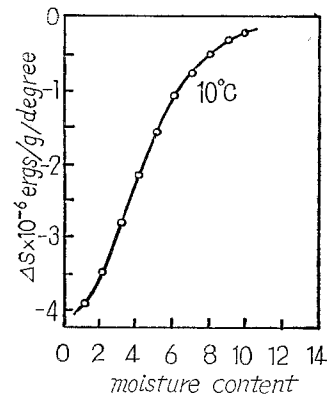
J. S. Robins⁵⁾ は、炉乾から永久シオレ点までの含水比の土 (Sandy loam, loam, clay) について、湿潤熱測定から比熱容量を得、蒸気圧法で Gibbs の比自由エネルギーを得て、比エントロピを計算した。

結果の一部が図一 2 に示されている。

Robins は、エントロピを減少させる機構を(1)電場による配

向、(2)膜水中の正の静水圧、(3)イオンの水和、に求め、増加させる機構を、(4)表面張力による負圧、に求めた。図一 2 にみられるエントロピの急激な減少を、永久シオレ点以下の含水比で、(1)~(4)の機構のうち、特に(1)が卓越するためとし、水が運動を拘束されて、秩序化していく事実を指摘した。

J. R. Goates と S. J. Bennet⁶⁾ は、吸着を固体には変



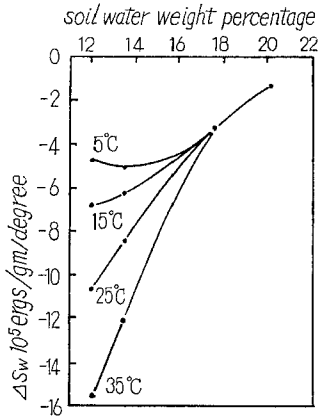
図一 2 Specific entropy as a function of moisture content (after J. S. Robins)

* 京都大学農学部

表一 Phanse chage entropies for water at 25°C

	$p=1.00\text{mm}$	$p=10.76\text{mm}$
$\Delta S(\text{gas}\rightarrow\text{liquid})$	-41.5e. u.	-36.8e. u.
$\Delta S(\text{gas}\rightarrow\text{solid})$	-47.5	-42.8
$\Delta S(\text{adsorption})$	-50.1	-44.7
$\Delta S(\text{adsorption})$ $-\Delta S(\text{gas}\rightarrow\text{liquid})$	-8.6	-7.9
$\Delta S(\text{adsorption})$ $-\Delta S(\text{gas}\rightarrow\text{solid})$	-2.6	-1.9

(after J. R. Goates and S. J. Bennet)



図一3 The variation of soil water entropy, ΔS_w with weight percentage of Millville silt loam at different temperature (after S. A. Taylor and G. L. Stewart)

ら、固相状態よりもより強く配向している吸着水の状態を主張している。

S. A. Taylor と G. L. Stewart⁷⁾ は、比較的高い含水比のシルトロームの土壤水のエン트로ピを求めている(図一3)。図一3に見られるように、ホ場含水量近くの水分量においても、土壤水のエン트로ピが純水より低いことから、やはり土壤水が特定の配向状態に存在している。さらに図一3は、温度が高いほど、土壤水が同温の純水よりもより秩序性をもち、しかも水分量が低いほど、その傾向が拡大することを表わしている。

一方、R. T. Martin⁸⁾ は、Na, Li-カオリナイトの吸着のエン트로ピ変化を測定し、吸着水のエン트로ピが、純水と比べ必ずしも負とならず、より大きくなる結果を得て、吸着相の水分子は、同温同圧の純水よりもよりランダムであるとしている。

以上のエン트로ピ測定の結果によると、吸着水のエン트로ピの低下を必ずしも断言できない。実験的にまちまちな値が得られているのは、測定の精度、およびエン

化のない物理吸着と仮定し、吸着の熱およびエン트로ピの変化を、等温等圧下で、水蒸気が蒸気相から吸着相に移る時の、水蒸気の熱容量およびエン트로ピの変化と考えた。彼らは、この時のエン트로ピ変化を水の他の相変化の場合と比較し、表一の結果を報告した。これより、吸着相では、液相よりも8 e. u.、固相よりも2 e. u. エン

トロピが低いことから、固相状態よりもより強く配向している吸着水の状態を主張している。

S. A. Taylor と G. L. Stewart⁷⁾ は、比較的高い含水比のシルトロームの土壤水のエン트로ピを求めている(図一3)。図一3に見られるように、ホ場含水量近くの水分量においても、土壤水のエン트로ピが純水より低いことから、やはり土壤水が特定の配向状態に存在している。さらに図一3は、温度が高いほど、土壤水が同温の純水よりもより秩序性をもち、しかも水分量が低いほど、その傾向が拡大することを表わしている。

一方、R. T. Martin⁸⁾ は、Na, Li-カオリナイトの吸着のエン트로ピ変化を測定し、吸着水のエン트로ピが、純水と比べ必ずしも負とならず、より大きくなる結果を得て、吸着相の水分子は、同温同圧の純水よりもよりランダムであるとしている。

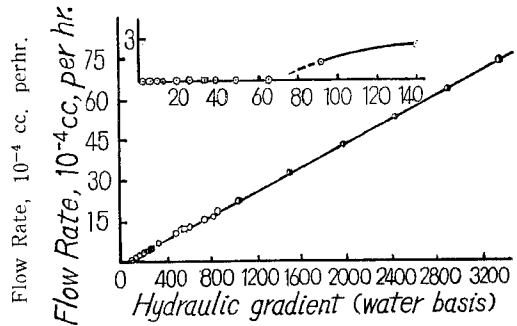
以上のエン트로ピ測定の結果によると、吸着水のエン

トロピの算定の際に仮定された条件が実験中に保証されているかの問題によると思われる。

II 土壤水の動的性質を利用した土壤水性研究

動的性質とは、土壤水自身の移動あるいは流動を意味し、(1)透水係数と圧力勾配の関係、(2)土一水素の塑粘性、に関する研究例をとりあげる。

(1) R. J. Miller と P. F. Low⁹⁾ は、Na, Li-粘土の透水現象を調べ、ある圧力勾配以下では流動が生じない限界圧力勾配、すなわち始動動水勾配を発見した(図一4)。



図一4 Flow rate-gradient relationship (上図は原点付近の拡大) (after R. J. Miller and P. F. Low)

表一2 Activation energy of flow

hydraulic gradient	700	1400	2100	2800
activation energy(cal/mol)	4580	3890	3870	3720

(after R. J. Miller and P. F. Low)

彼らは、土壤水が粒子近傍では準結晶と呼ばれる剛体として存在し、そのため始動動水勾配は、水分量が低いほど顕著に現われると解釈した。さらに各圧力勾配で、流速と温度との関係を調べ、土壤水の移動の活性化エネルギーを計算した(表一2)。1400以上の圧力勾配での活性化エネルギーは、純水の値3900cal/molと変わらず、700では、はるかに大きい値をとっている。流動の活性化エネルギーは、分子間結合の数と強度の尺度であり、ある圧力勾配以下では、純水より強固な構造を有する土壤水が存続し、それが流動していることを主張した。

多田¹⁰⁾は、関東ロームについて同様の実験を行い、飽和透水係数が圧力勾配の上昇とともに増大する現象を見出している。そしてこれを、構造的非自由水の自由化、および弱結合水に相当する土壤水が、圧力勾配の大きさに応じて流動、不動化するため、と解釈している。

(2) 須藤と安富¹¹⁾は、粘土ペーストの流動現象を調べ、溶媒和層を固相の一部として扱った森、乙竹の比粘度式

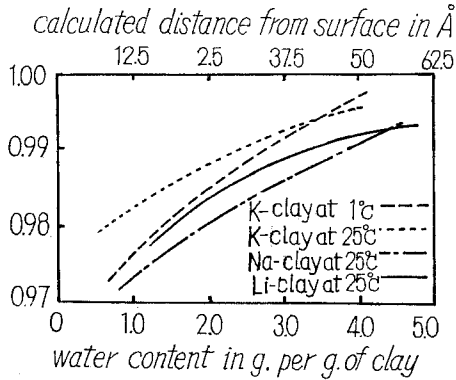


図-5 Effect of temperature and exchangeable cations on absorbed water density (after D. M Anderson and P.F Low)

がよく適合することから、固相状態として存在する土壤水を確めた。

筆者も、ベントナイト、タルクの懸濁液について、森、乙竹式の適合を確めるとともに、流動の活性化エネルギーを計算し、実際にセン断を生じている土壤水は純水とほぼ同じ物性を有し、流動に関与しない不動層の大きさが、懸濁液の粘性率を決定することを示した¹²⁾。

土壤水の動的性質に関する研究では、系の状態を乱すという実験的な制約から、土壤水のみに関する緻密な検討が困難であるが、いずれも、純水と異なった動的性質をもつ土壤水の存在を推論している。

III 密度測定による土壤水物性研究

土壤水の密度測定には、部分モル比体積を熱力学的に求める方法、ピクノメータによる方法、X線回折で結晶間隔を求め、これと比表面積から間接的に計算する方法がある。

D.M. Anderson と P.F. Low¹³⁾ は、Li, Na, K-ベントナイトの約1~5%水分量での、土壤水の部分モル比体積を求め、密度を計算した(図-5)。得られた密度が氷よりもはるかに大きいことから、彼らは単なる「氷的構造」を否定し、負に帯電した粘土表面の分極効果、または表面への水素結合で安定化した「broken down ice structure」を主張した。イオンは、水素結合の発達を減少させると考え、その度合はイオン径の大きい順に従うと考えている。したがって、土壤水の構造性は、Na>Li>Kの順に発達すると考えた。図-5では、密度の大きさと、吸着イオン種との間に上の対応が得られており、温度の上昇が、構造の秩序性を破壊し、密度を増加させている。

De Wit と Arens¹⁴⁾ は、懸濁媒体として石油を用いたピクノメータ法で、各種の粘土の密度と水分量の関係を求めた。その結果、粘土の密度と水分量の関係を与える

理論式が、低水分量で実験値とはずれることから、これを拘束水の比体積が減少するためと考え、土壤水の密度を逆算した。

R.W. Mooney, A.G. Keenan, L.A. Wood¹⁵⁾ は、モンモリロナイトが水蒸気を吸着する時の、吸着量と、格子間隔のジャンプを調べ、比表面積を用いて吸着水の密度を計算した。図-9において、格子間隔のジャンプは、

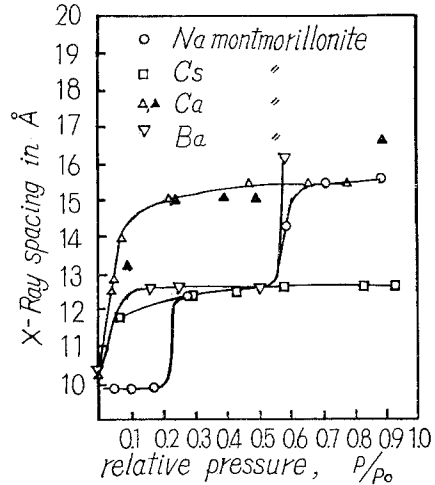


図-6 X-Ray spacing of monlorillonites as a function of relative pressure (after R.J. Mooney, A.G. Keenan and L.A. Wood)

(1)約10Å (2)12~13Å (3)15~16Åで、各々無吸着、単分子吸着、2分子吸着に対応し、これが生じる水分量は、BETプロットの変曲点に一致すると報告している。K. Norrish¹⁶⁾ も同じ方法で、土壤水の密度を算定した。

R.T. Martin¹⁷⁾ は、以上のデータから、Naモンモリロナイトの土壤水の密度と、水分量の関係を整理した(図-7)。測定された土壤水密度は、比較的高い水分量では純水にほぼ等しく、1.0gH₂O/gclay で約2~3%純水より小さく、約0.3gH₂O/gclay 以下で1を越えて上昇する。重要なのは、氷状構造(0.90)または「hexagonal

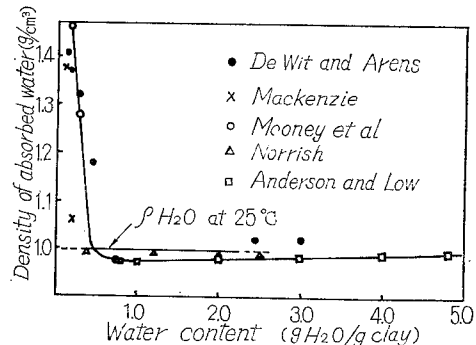


図-7 Absorbed water density on Na-montmorillonite (after R.T. Martin)

net theory (0.92)」を示すようなデータは得られていない点である。

IV 電気的性質を利用した土壤水物性研究

これには、直流電場をかけた時のイオンの運動による比伝導度を測定したもの、交番電界中での土-水系の誘電特性を利用したものがある。

P.F. Low¹⁸⁾ は、緊密につめた K, Na, Li-モンモリ

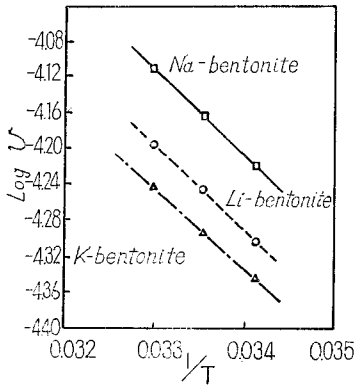


図-8 Apparent mobility vs. the inversed temperature for K, Na and Li-bentonite (after P.F. Low)

表-3 Activation Energies at 25°C for exchangeable ions in Wyoming bentonite

	K	Na	Li
clay	4037	4486	4358 (cal/mol)
solution	3435	3919	4204

(after P.F. Low)

の各イオンの活性化エネルギーは、溶液中での値よりも、それぞれについて大きい。イオン運動の活性化エネルギーは、イオンが移動するべき穴を作るために、周囲の分子を押し分け、結合を切るのに要するエネルギーの総和である。したがって土壤水が、溶液よりも拘束の強い状態にあるとした。また活性化エネルギーの大きさの順は、Na>Li>K-clay で、密度測定から予測された順と一致している。

黒崎¹⁹⁾は、吸着シリカゲルの誘電率、誘電損失を測定し、吸着水の存在と性質について論じている。彼は誘電率測定の結果、初期吸着部、第2吸着部、第3吸着部を区分した(図-9)。誘電損失その他の測定結果も考え合わせ、各吸着段階の水の状態を、(初期)：ほとんど双極子回転の自由度をもたず固体ゲル表面にとらえられた状態、(第2)：吸着水分子の相互作用が小さく、個々の分子の双極子回転もまちまちな状態、(第3)：一定の双極

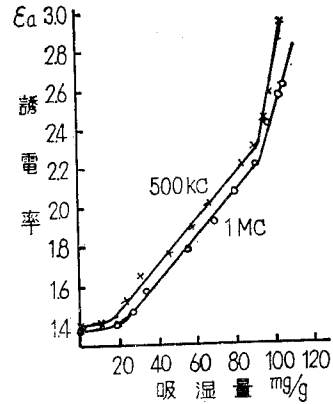


図-9 吸湿による誘電率変化(黒崎)

子回転の緩和時間をもった水、または水よりも強い水素結合をもった二次元氷に近い状態と考えた。

東山^{20,21)}は、電気抵抗式水分計において、静電容量が水分量に関して特異なふるまいをし、リアクタンスが無視しえず、しかもその周波数依存性から、従来の低周波(1000c/s以下)での測定の問題点を指摘した。さらに、土壤構造の違いが土壤の誘電率に顕著な影響を与えることを示し、誘電特性が土壤水の質をとらえる有効な手段となりうることを示唆した。

伊藤²²⁾は、土壤の誘電率、誘電損失(tan δ)を測定し、2分子層吸着水分量付近に、土壤水物性の変化を暗示する変曲点を見出している。また土-吸着水素の tan δ と周波数および含水比の関係から、単分子吸着形成後に tan δ が水分子特有の緩和現象の影響を顕著に受けるようになるとしている。伊藤²³⁾はさらに、土-水系を抵抗とコンデンサの並列等価回路と考えて、吸着水のみ誘電損失(tan δ_w)を算定した(図-10)。図-10は、tan δ_w と周波数の関係を示している。単分子吸着までの水分量(図中(1),(2))では、測定周波数域において、tan δ_w の異常分散が見られない。これは、水分子が土粒子表面に強く結合しているためと考えられ、水分量が増加すると(図中(3)(4))、順次低周波側から tan δ_w の極大値が出現する。伊藤は tan δ_w の極大値に Debye の分散理論を適用し、双極子回転の緩和時間を求めている。その結果、(3),(4)の水分量について、それぞれ、3.5×10⁻⁵sec, 1.3×10⁻⁵secの緩和時間が得られている。ついで、水の緩和時間に関してアレニウス式が成立することから、(3)(4)の土壤水の緩和時間に対応する氷の等価温度を計算した。そして、(3)は266°K、(4)は276°Kの氷に相当する状態にあるとした。以上の考察から、吸着水は液状水というより、むしろ氷的状态にあり、肥厚が進むと、エネルギー的には徐々に氷から水へと相を移行させると推論した。また同様の考察から、PF2.7~3.0 を氷的状态と液状状態の境界としている。

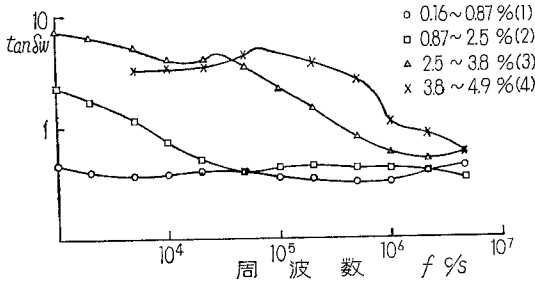


図-10 $\tan \delta_w$ -周波数 (f) (伊藤)

V 磁氣的性質を利用した土壤水物性研究

もっともよく利用されるのは、プロトンの核磁気共鳴 (NMR) 測定である。

A. G. Pickett と M. M. Lemcoe²⁴⁾ は、吸着水に広幅 NMR を適用した (図-11) 図-11は、吸収線幅と水分

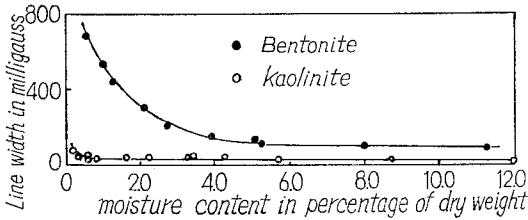


図-11 Line width and moisture content (after A. G. Pickett and M. M. Lemcoe)

量の関係を示す。水分量の減少とともに、線幅が単調に増大している。これを土壤水の粘性が粒子に近いものほど大きいためと解釈した。しかし、ここで得られた線幅は、水の線幅の数分の1程度であり、この水分量では、吸着水は定性的に氷よりも水の状態に近いと言える。

J. R. Zimmerman と J. A. Lasater²⁵⁾ は、シリカゲル吸着水に NMR を適用し、縦、横緩和時間を検討した。彼らは、縦、横緩和時間が二相構造をもつことを見出すとともに、分子運動の速さの尺度である平均相関時間 (τ) が水分量の減少にしたがって増大する、すなわち水分子の運動が遅くなることを示した (図-12)。図-12では、単分子吸着 (図中 $\theta = 21.0$) で曲線が折れ、この時の $\tau = 6 \times 10^{-10}$ sec である。この値を同温の氷の $\tau = 2.5 \times 10^{-6}$ sec、および水の $\tau = 8.6 \times 10^{-12}$ sec と比較して、吸着水は氷よりも液状水に近い状態にあるとしている。

筆者は、ベントナイト、タルクの水分量を変化させて、縦緩和時間 (T_1) を測定した (表-4 a)。純水の縦緩和時間約 3 sec と比べ、非常に低い値が得られている。同時に PF 4 ベントナイトについて、温度を変えた時の変化を測定した (表-4 b)。土中では、常磁性イオンの存在により T_1 は著しく低下するので、純水の値とそのまま比較することはできないが、温度の上昇による

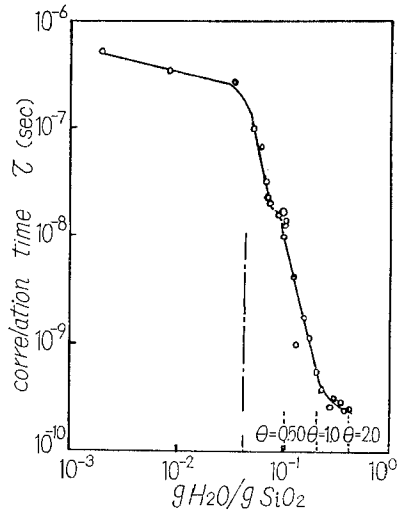


図-12 Nuclear correlation times calculated on the basis of the BPP theoretical model (after J. R. Zimmerman and J. A. Lasater)

表-4 a NMR relaxation time of clay (sec)

	pF 2.0	pF 3.0	pF 4.0
bentonite	0.051	0.032	0.016
talc	0.084	—	0.016

表-4 b NMR relaxation time (T_1) and temperature

T_1 (sec)	temperature (°C)				
	27	38	45	55	73
	0.0143	0.0173	0.0188	0.0202	0.0245

T_1 の増大は、水分子の平均的な分子運動の活発化を意味している。これと対比して、水分量が減少した時の T_1 の減少は、土壤水の構造が、低水分量ほど平均的により強い拘束状態にあることを示している。

B. O. Boss と E. O. Stejskal²⁶⁾ は、 $100 \sim 1030 \text{ \AA}$ に膨潤したパーミキュライト中のプロトン拡散を測定した。その結果、プロトンの拡散は、粘土層の方向により、異方性を示すことを報告した。すなわち、層に平行な方向では $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ のオーダーの拡散係数をもつ「速い」成分が 90% 以上を占め、垂直方向では 10^{-7} のオーダーの「遅い」成分が 50~80% を占めるとして、土壤水が二次元的に状態を異にすることを確かめている。

おわりに

土壤水物性の研究において、試料の汚れ、不純物の存在、測定中の土壤構造変化は、ほとんど不可避免的で、吸着水の状態を論じる際に大きな障害となっている。また活性化エネルギーから土壤水を論じる時、現象が純粋に土壤水構造のみを反映するのか、他の攪乱を含む現象であ

るかの検討が不可欠である。より精度の高い実験の蓄積から、各実験の精度で見込まれた包絡線の内部に、現実的な土壌水のイメージが浮かび上がる。

引用文献

- 1) A.A. ローゼ「土と水」
- 2) 竹中・田淵他「関東ロームの自由水分」「関東ロームの非自由水分」農土研別7(1963)pp. 61—75
- 3) 妹尾学「土壌水エネルギー指数PFによる土壌構造の考察」農土論集 14 (1965) pp. 11—15
- 4) 岩田進午「土壌水のエネルギー概念について」日土肥雑 Vol. 32, No. 7 (1961) pp. 572—580
- 5) J.S. Robins「Some thermodynamic properties of soil moisture」Soil Sci. Vol. 74 (1952) pp. 127—139
- 6) J.R. Gates and S.J. Bennet「Thermodynamic properties of water adsorbed on soil minerals: II Kaolinite」Soil Sci, 79 (1956) pp. 325—330
- 7) S.A. Taylor G.L. Stewart「Some thermodynamic properties of soil water」S.S.S.A. 24 (1960) pp. 243—247
- 8) R.T. Martin「Water vapor sorption on Kaolinite: Entropy of adsorption」Clays and clay minerals V. 8 (1960) pp. 102—609
- 9) R.J. Miller and P.F. Low「Threshold gradient for water flow in clay systems」S.S.S.A. 27 (1963) pp. 605—609
- 10) 多田敦「関東ロームの締固めと透水係数について」農土論集 14, (1965) pp. 41—45
- 11) 須藤・安富「土壌ペーストの流動」農土研別 2 (1961) pp. 71—74
- 12) 赤江・三野・丸山「粘土-水系の粘性について」S 50 農土学大会講演要旨 (1975) pp. 270—271
- 13) D.M. Anderson and P.F. Low「The density of water absorbed by lithium-, sodium-, and potassium-Bentonite」S.S.S.A. 22 (1958) pp. 99—102
- 14) C.T. De wit and P.L. Arens「Moisture content and density of some clay minerals and some remarks on hydration pattern of Moisture」Trans. 4 th Int. Cong. Soil. Sci. V. 2 (1950) p. 959—962
- 15) R.W. Mooney, A.G. Keenan, and L.A. Wood「Absorption of water vapor on montmorillonite II」J. Amer. Chem. Soc. V. 74, (1952) pp. 1371—1374
- 16) K. Norrish and J.P. Quirk「Crystalline swelling of montmorillonite」Nature Lond. V. 173 (1954)

pp. 255—256

- 17) R.T. Martin「Absorbed water on clay minerals」(1962) V. 61 pp. 28—70
- 18) P.F. Low「The apparent mobilities of exchange alkali metal cations in bentonite-Water systems」S.S.S.A. V. 22. (1958) pp. 395—398
- 19) 黒崎重彦「吸着水の透電的性質の破究+シリカゲル吸着水に関する観察」日化雑 V. 73, (1952) No. 8 pp. 606—610
- 20) 東山勇「電気抵抗式水分計と土壌の誘電特性について」農土研別 8, (1964) pp. 8—13
- 21) 東山勇「土-水系の状態と誘電性」土壌物理研究 I (1964) pp. 26—28
- 22) 伊藤実「土壌吸着水分系の誘電的性質」農土研別 11, (1965) pp. 13—18
- 23) 伊藤実「土壌吸着水の物理的性質」農土研別 11, (1965) pp. 19—23
- 24) A.G. Pichett and M.M. Lemcoe「An investigation of shear strength of the clay-water system by radio-frequency spectroscopy」J. Geophys. Res. V. 64 (1959) pp. 1579—1586
- 25) J.R. Zimmerman and J.A. Lasater「Nuclear magnetic resonance relaxation studies of absorbed water on silica gel III」J. Phys. Chem. V. 62 (1958) pp. 1157—1163
- 26) B.D. Boss and E.O. Stejskal「Restricted, anisotropic diffusion and anisotropic nuclear spin relaxation of protons in hydrated Vermiculite crystals」J. Colloid and Interface Sci. V. 26 (1968) pp. 271—278

コメント

農技研 岩田 進午

2つの点についてコメントする。第一の点は、赤江さんも指摘されたように、吸着水の物性研究における実験上の困難性である。この点、理論の果す役割は非常に大きく、この面の研究の発展が望まれる。第二は、一般的に考えられている吸着水のイメージが、吸着水の実態と大きくかけはなれているのではないかという点である。例えば、ローゼの結合水、Lowの準結晶、あるいは関東ロームの研究で用いられた非自由水という呼び名は、吸着水が、自由水と全く異なった氷のようなものであることを連想させる。これは、明らかに誤りである。吸着水は、アロフェン1分子吸着層などを除けば、むしろ、氷というよりも、はるかに、普通の水に近いと考えた方がよい。イオン交換現象で、瞬時にして平衡が達成される事実などは、この考えを支持するものである。従来の大家によってうちたてられた仮説にとらわれず、自由な頭で研究を進めることが重要であろう。