

ヒドロキシアリミニウムと粘土との相互作用

和田 光 史*

A review on interaction of clay with hydroxy-aluminum

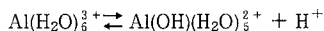
Koji WADA

Faculty of Agriculture, Kyushu University

酸化鉄が土壌の構造維持に重要な働きをしていることは、酸化鉄含量の高い土壌がしばしば良好な物理性を示すことに基づいて、古くから推論されていた(Quirk, 1978)。しかし、Krasnozem, Terra rossa, Lateritic red earthなどの赤色土(Deshrande et al. 1968),あるいは火山灰を母材とする黒ボク土(久保田, 1976; Higashi and Wada, 1977)では、構造の維持には、酸化鉄よりはむしろ“アルミナ”, 恐らくは粘土表面に存在する“ヒドロキシアリミニウム基”, アルミニウム腐植複合体の重合ヒドロキシアリミニウムが重要な役割を果たしていることが次第に明らかにされてきた。また、わが国では最近の水田の畑利用転換に当って、重粘土田土の物理性改良の一つの補助手段として、ヒドロキシアリミニウムの施用が試みられている(白石, 1979; 1980; 1982; 中野, 1983; 1984)。この小論では、まずヒドロキシアリミニウムと粘土の相互作用の化学的側面、すなわち粘土によるヒドロキシアリミニウムイオンの吸着、つぎに、ヒドロキシアリミニウムの粘土粒子凝集剤及び土粒子集合体(団粒)形成剤としての働き、最後に土壌改良剤としてのヒドロキシアリミニウムの利用について、既応の研究成果の概略を紹介し、問題点を明らかにしたい。

1. 粘土によるヒドロキシアリミニウムイオンの吸着

粘土鉱物、とくにモンモリロナイトの表面でのアルミニウムイオンの挙動については、土壌酸性との関連で、多くの研究がある。水溶液中ではアルミニウムイオン $Al(H_2O)_6^{3+}$ は、



の反応式にみられるように1個のOHを含むヒドロキシアリミニウムイオンと H^+ に電離し、 $pH=5.0$ の溶液中には同量の $Al(H_2O)_6^{3+}$ と $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$ が存在する。 $pH > 5.0$ の溶液では、 pH の上昇とともに、後者及びこれからさらに H^+ が電離して生ずる $Al(OH)_2(H_2O)_4^+$ と、これ

らのヒドロキシアリミニウムイオンの重合によって生ずるポリマーイオン(主として $Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ と推定されている)が増加する。図-1に示すように、 $AlCl_3$ にOHを加えた溶液中では全

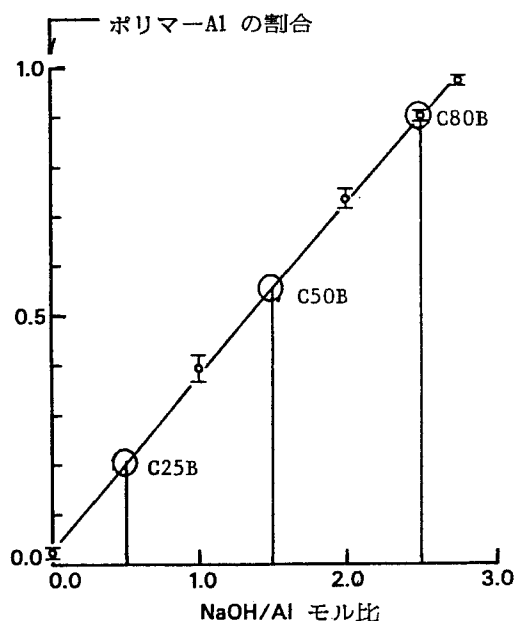


図-1 ヒドロキシアリミニウムイオンのOH/Al比と重合 (Wada and Wada, 1980)

Alに対するポリマーAlの割合はNaOH/Al比によって決定され、この比の上昇とともに直線的に増加する。すなわちNaOH/Al比=0ではおよそ0%, 2.5では90%に達する。なお図中にC25B, C50B及びC80Bと記したものは、水処理剤として市販されているヒドロキシアリミニウムの製剤(多木化学KK)である。

溶液中でのアルミニウムイオンの電離と同様、粘土によるアルミニウムイオンの吸着も、溶液中のアルミニウムイオンのOH/Al比に支配される。アルカリ、アルカリ土金属イオンに比べて、アルミニウム、とくにヒドロ

*九州大学農学部

キシアルミニウムイオンは、粘土に選択的に吸着される。図-2はCa²⁺で飽和したベントナイト1gに27mg

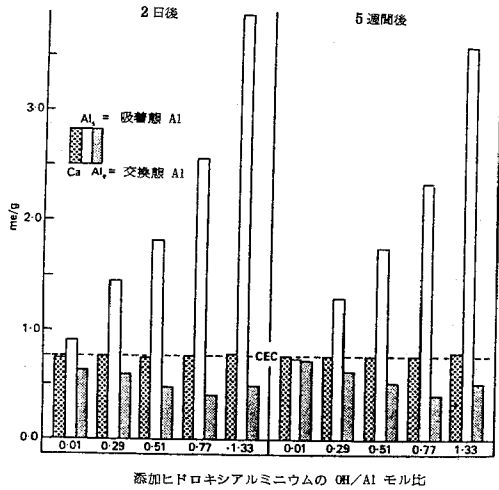


図-2 Caで飽和したベントナイトによるヒドロキシアルミニウムの吸着・脱着された交換態Caと保持された吸着態Alと交換態Alの量的関係 (Brown and Newman, 1972)

のAlの割合で、OH/Al比を異にするヒドロキシアルミニウムを加え、2日及び5週間後に、Alの吸着量(AI_s)とAlの吸着に伴うCaの脱着量、並びに吸着されたAlのうち陽イオン交換反応で交換される形態で存在するものの量(AI_e)を測定した結果である。Alの吸着は速やかで、Alの吸着によって粘土の交換態Caは、ほとんどすべて交換され、吸着されたAl量はOH/Al比の増加とともに増加し、吸着されたAlのうち交換態として存在するものは逆に減少している。これらのことから吸着されたヒドロキシアルミニウムイオンは、粘土の陽イオン交換基を占めるが、その大部分は非交換態となることが明らかである。

表-1は、主要粘土鉱物の種類を異にする土壤にAl(OH)²⁺を加えてその吸着を調べた結果を示している。吸着されたヒドロキシアルミニウムイオンは添加したものに比べて明らかに高いOH/Al比を有し、吸着されたものは溶液中のものよりも電離が進み、ポリマーイオンとして存在するものの割合が高いと推定される。各土壤の陽イオン交換容量(CEC)との比較から明らかな様に、吸着されたAl(OH)₂⁺~Al(OH)₃⁺は、赤黄色土B層粘土を除き、各土壤でその陽イオン交換基のほとんどすべてを占めている。吸着されたAlのうち交換態でなくなるものの割合(Al固定率)は、粘土鉱物の種類によって異なり、2:1型鉱物(モンモリロナイト、パーミキュライト)にくらべて、1:1型鉱物(ハロイサイト、カオリナイト)、アロフェンで高くなっている。こ

表-1 土壤あるいは粘土とヒドロキシアルミニウムとの反応 (久保田, 1976より要約)

ヒドロキシAl	水田 下層土 Mt CEC=53	赤黄色土 B層粘土 Ht, Vt 16	ラトゾル B層土 Kt 8	火山灰土 B層土 A 12
OH/Al比				
添加	1.0	1.0	1.0	1.0
吸着態	1.8	2.1	1.8	1.3
交換態	1.7	1.8	1.7	—
固定態	2.4	2.0	1.9	—
量(meq/100g)				
添加	180	46	30	35
吸着態	58	11	9	12
交換態	53	6	3	こん跡
固定態	5	5	7	—
Al固定率(モル%)	16	36	74	100

粘土鉱物略号 Mt=モンモリロナイト, Ht=ハロイサイト, Vt=パーミキュライト, Kt=カオリナイト, A=アロフェン

こで、2:1型鉱物を含む土壤でのAl固定率は、図-2の実験でみられたものよりもかなり低い、モンモリロナイトと低結晶度のカオリナイトとの間で、ヒドロキシアルミニウムとの反応に差異があることは、Hodges and Zelazny (1983 a,b) によっても報告されている。

図-2及び表-1に示した測定例に明らかなように、ヒドロキシアルミニウムは、その添加量が圃場での施用可能上限量とみられる土壤のCECを越えない範囲では、添加されたもののほとんどすべてが土壤によって吸着される。また、吸着されたヒドロキシアルミニウムは、添加したものに比べてポリマーイオンとして存在するものの割合が高く、Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺などによっては交換されず土壤中に保持され、これが次に述べる土壤中での粘土粒子の凝集、集合体形成に寄与すると推定される。

2. 粘土粒子の凝集剤, 集合体形成剤としてのヒドロキシアルミニウム

図-3は、van Olphen (1977) によって提案された粘土粒子のFlocculation, Deflocculation, Dispersion及び“Aggregation”の定義を模式的に示したものである。ここで各直線は、層状ケイ酸塩粘土鉱物の単位層ないしは単位層から構成された単一粒子を表わしている。この図から明らかなように、Flocculationは“Edge to face”あるいは“Edge to edge”の結合を、“Aggregation”は“Face to face”の結合を含み、前者は“Floc”の形成、後者は

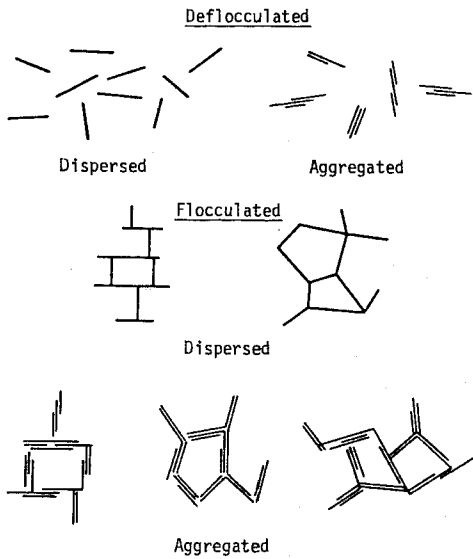


図-3 水溶液中での粘土粒子の集合状態の模式図 (van Olphen, 1977)

“Quasi-crystal”あるいは“Domain”と呼ばれるものの形成を導く。しかし、土壌学で通常 Aggregation, 集合体形成として取扱う現象は、図-3に示した“Aggregation”とは明らかに異なり、Bradfield, Rが述べたように、“Aggregation is flocculation plus” (Quirk, 1978), すなわち凝集とその結果生ずる“Floc”の安定化を含んでいる。

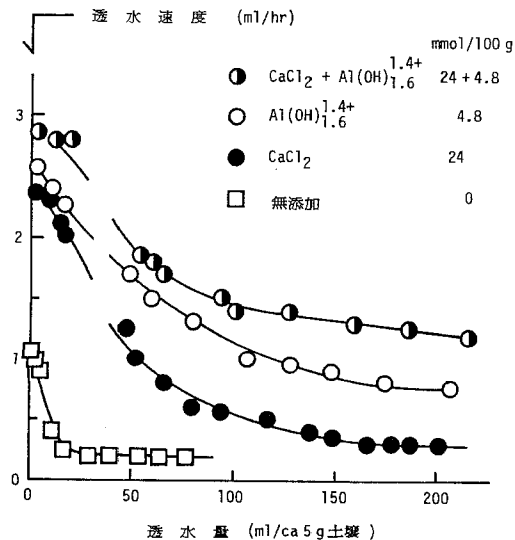


図-4 モンモリロナイトを含む重粘土の透水性に及ぼす CaCl_2 , $\text{Al}(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{1.4}$ 添加の影響 (Wada et al, 未発表)

モンモリロナイトを含む重粘土にヒドロキシャルミニウムを添加すれば、粘土粒子の凝集とともに、かなり安定な土粒子間の結合が起こることは、その透水性を測定することによって明らかにできる (Wada et al, 1983: 図-4)。測定は、重粘土 (<150メッシュ) 懸濁液に、 $\text{Al}(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{1.4}$, CaCl_2 あるいは両者を図-4に記した様に添加し、無添加の試料とともに、これらをそれぞれガラスフィルター上に沈積させ、沈積した重粘土層(約5g)を透過する水量を経時的に読みとることによって行われている。 $\text{Al}(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{1.4}$ あるいは CaCl_2 を添加した試料では、透水速度が著しく上昇している。1で述べたように、添加した $\text{Al}(\text{OH})_{1.6}^{4+}$ は粘土に吸着されるが、粘土に保持されていた交換性陽イオンが陽イオン交換で溶液中に放出される。これによって生ずる電解質濃度の上昇は、粘土表面近傍の電気二重層の圧縮を通じて、粘土粒子の凝集をひき起こしたとみることができる。同様の効果は CaCl_2 添加によっても起こるが、 $\text{Al}(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{1.4}$ 及び CaCl_2 添加後の重粘土懸濁液の電気伝導度はそれぞれ1.1及び2.3mS/cmとむしろ CaCl_2 で高く、透水速度で見られる凝集効果とは逆になっている。これは、ヒドロキシャルミニウムが“flocculation plus”の効果を示すこと、すなわち吸着された $\text{Al}(\text{OH})_{1.6}^{4+}$ あるいはその電離によって生ずるポリマーヒドロキシャルミニウムイオンが、粘土あるいは土壌粒子間の結合に寄与していることを示している。このことは、長時間透水を続けたときに、 CaCl_2 添加試料では透水速度が無添加の対照試料に近い水準に低下したのに、 $\text{Al}(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{1.4}$ 添加試料ではなお高い水準を維持していたことにも明らかである。 CaCl_2 と $\text{Al}(\text{OH})_{1.6}\text{Cl}_{1.4}$ を同時に添加したときにみられる相乗効果は、 CaCl_2 添加によって促進される電気二重層の圧縮が、結合剤としてのヒドロキシャルミニウムの働きを助けることを示唆している。

モンモリロナイトが Na^+ の存在下で多量の水を含んで膨潤すること、これがモンモリロナイトを含む土壌の物理性に悪影響を及ぼすことはよく知られている。このモンモリロナイトの膨潤では、そのケイ酸塩単位層間に水が多分子層を形成して取り込まれる。モンモリロナイトの表面、とくにその層間に吸着されたヒドロキシャルミニウムは、モンモリロナイトのCECを減少させるだけでなく、その層間和、膨潤を妨げる働きをする (Kidder and Reed, 1972; El Rayah and Rowell, 1973)。表-2はこれを実証する測定例の一つである。

ヒドロキシャルミニウムによる粘土粒子の結合は、その添加前後に試料を乾燥することによって著しく促進される (Wada et al, 1983)。図-5は、図-4に示したモンモリロナイト質重粘土について、ヒドロキシャルミニウム添加後の乾燥がその透水性促進に及ぼす効果を調べ

表-2 モンモリロナイト¹⁾の膨潤に及ぼすヒドロキシア
ルミニウム添加の効果 (Kidder and Reed, 1972)

ヒドロキシア ルミニウム OH/Al比	添加量 meqAl/100g	CEC meq/100g	膨潤量 gH ₂ O/g	
			Rowell ²⁾	Warkentin ³⁾
	0	131	30.20	12.00
1.5	200	96	4.40	5.10
1.5	800	61	0.80	3.50
1.5	1,600	0	0.43	—
2.7	200	112	6.80	3.50
2.7	800	47	0.71	—
2.7	1,600	4	0.64	—

- 1) Camargo ベントナイト (<0.2 μm)
- 2) Rowell 法; 5 × 10⁻³ N NaCl中での膨潤量
- 3) Warkentin 法; 10⁻⁴ N NaCl, 0.01気圧での膨潤量

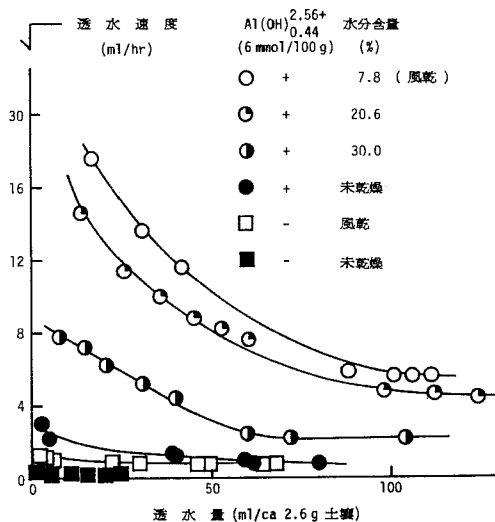


図-5 モンモリロナイトを含む重粘土の透水性に
及ぼすAl(OH)_{0.44} Cl_{2.56}添加と乾燥の影響
(Mahmoud et al, 未発表)

た結果である。この実験では、重粘土試料は懸濁液の状態
で Al(OH)_{0.44}Cl_{2.56} と反応させ、ガラスフィルター上
に沈積、それぞれ図-5に示した水分含量になる迄大気
中に放置し、その後一定の条件で水中に懸濁させてガラ
スフィルター上に再沈積させたものである。これについ
て、透水速度が測定されている。また、別に行なった水
分保持量の測定から、この重粘土試料は相対湿度93%
(pF=5)で21~23%の水分を保持することが明らか
にされている。図-5及び水分保持量測定の結果は、恐
らく永久しおれ点以上の強い乾燥が、ヒドロキシア
ルミニウムによる土粒子間結合を著しく強めることを示
している。いま試料が50%のモンモリロナイトを含み、こ
れのみが水分保持に寄与していると仮定すれば、この様
な結合の強化は、モンモリロナイト表面上に単ないし3分

子層程度の水膜が存在するとき起こると推定される。
ヒドロキシアルミニウム無添加の試料にも、風乾による
透水速度の増加が認められているが、その程度は添加
試料に比べれば著しく小さい。また、乾燥程度を異に
する同じ重粘土試料に、ヒドロキシアルミニウム水溶液
を加えたときにも、その効果はやや小さいが、明らか
に乾燥の効果が認められたことは、その施用法、反
応機構を考える上で注目に値する。

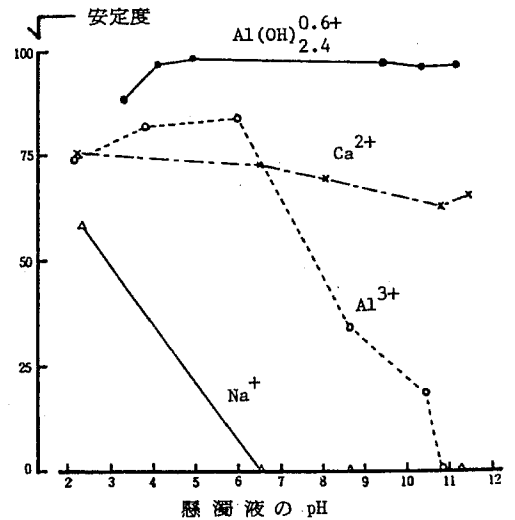


図-6 希塩酸-アンモニア水中での各陽イオンで
飽和したモンモリロナイト粘土風乾試料の
安定度 (久保田, 1976)

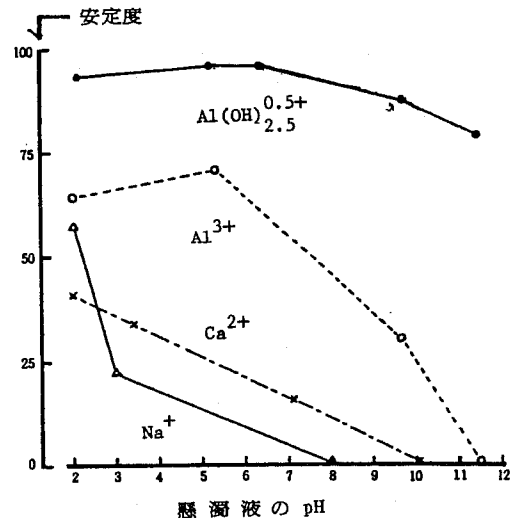


図-7 希塩酸-アンモニア水中での各陽イオンで
飽和したハロイサイト粘土風乾試料の安定
度 (久保田, 1976)

図-6及び図-7は、各陽イオンで飽和したモンモリロナイト及びハロイサイト風乾試料(粒径1~4mm)について、pHを異にする水溶液中で振とうして0.1mm以上の集合体の残存率(安定度)を測定したものである。ここで、それぞれの湿潤粘土ペーストは分散条件を与れば容易に分散するので、風乾が安定な粘土集合体の形成に寄与し、その機構としては、図-8に模式的に示したような“Olation”が推定されている(久保田, 1976)。

重粘土に添加したときに、多くの場合に、耐水性土粒子集合体の形成、透水性の改善、乾燥土塊の圧碎抵抗の減少、碎土率の増加など、その物理性改良効果が認められている(中野, 1983; 1984; 白石, 1979; 1980; 1982; 土壤改良剤研究会1981; 1983)。一例として表-3, 4及び5には、白石(1982)によって行われたヒドロキシアリミニウム施用枠試験(1m²×1m)の結果を要約して示した。ここで用いられた和鹿島土壌は粘土含量が52%, CEC 40meq/100gのモンモリロナイト質重粘土、筑後土壌は粘土含量が10%, CEC 12meq/100gの埴質壤土でカオリナイト、クロライトを含んでいる。表-3の団粒(径0.1mm以上)は、その大部分が径0.5mm以上で、ヒドロキシアリミニウムの施用によって明らかに増加し、その効果は4年間の作物栽培によっても低下していない。この耐水性団粒の増加は、土壌のコンシステンシーに関してはその性限界の上昇、易耕性の指標値として提案されているその性限界/pF 1.8水分比(中野, 1978)の上昇をもたらしている。その他、和鹿島土壌では仮比重の低下、粗孔げき(pF 1.6相当以上)率の増加、透水係数の著しい増加が見られているが、筑後土壌ではこれらの効果は明らかでない。両土壌の間で見られた差異は、ヒドロキシアリミニウムの施用によって起こる耐水性団粒の増加が土壌の構造発達、維持に及ぼす効果が、粗粒部分が少なくモンモリロナイトを多く含む和鹿島土壌で大きく、粗粒部分が多くカオリナイト、クロライトを含む筑

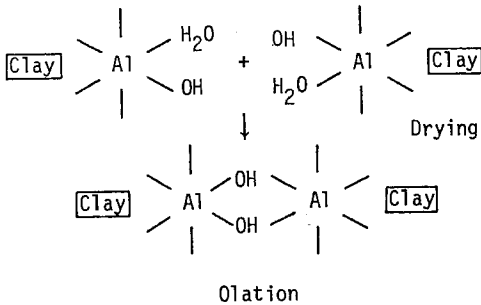


図-8 吸着ヒドロキシアリミニウムの“Olation”による粘土粒子間の結合

3. 土壤改良剤としてのヒドロキシアリミニウムの利用

ヒドロキシアリミニウムを圃場、あるいは室内実験で

表-3 土壤の物理性に及ぼすヒドロキシアリミニウム施用の効果(1)(白石, 1982)

ヒドロキシAl 施用量 (%対CEC)	土				壤			
	和鹿島	和鹿島	和鹿島	和鹿島	筑後	筑後	筑後	筑後
	団粒含量 (%)	仮比重	粗孔げき率 (%)	圧碎抵抗 (kg/cm ²)	団粒含量 (%)	仮比重	粗孔げき率 (%)	圧碎抵抗 (kg/cm ²)
0	31	0.8	3	53	23	1.2	3	18
25	35	0.8	8	29	24	1.2	3	15
50	44	0.7	10	27	32	1.2	3	16
75	49	0.7	13	19	34	1.2	4	15

ヒドロキシアリミニウム施用一稲・小麦各4作跡地

表-4 土壤の物理性に及ぼすヒドロキシアリミニウム施用の効果(2)(白石, 1982)

ヒドロキシAl 施用量 (%対CEC)	土			壤		
	和鹿島	和鹿島	和鹿島	筑後	筑後	筑後
	その性限界 (%)	その性限界/pF1.8水分	透水係数 (cm/sec)	その性限界 (%)	その性限界/pF1.8水分	透水係数 (cm/sec)
0	46	0.57	2×10 ⁻⁵	29	0.74	5×10 ⁻⁴
25	47	0.64	2×10 ⁻⁴	32	0.79	6×10 ⁻⁴
50	52	0.68	5×10 ⁻⁴	33	0.81	4×10 ⁻⁴
75	60	0.81	2×10 ⁻³	37	0.89	5×10 ⁻⁴

ヒドロキシアリミニウム施用一稲・小麦各1作跡地

表-5 土壌の摩擦及びせん断抵抗値に及ぼすヒドロキシャルミニウム施用の効果 (白石, 1982)

土 壤	ヒドロキシ Al 施用量 (%対CEC)	摩 擦		せん断		応力0.5kg/cm ² の場合	
		付着力 (kg/m ²)	外部摩擦 角(度)	凝集力 (kg/m ²)	内部摩擦 角(度)	摩擦抵抗 (kg/cm ²)	せん断抵抗 (kg/cm ²)
和 鹿 島	0	0.01	18.5	0.31	32.0	0.15	0.62
	25	0.06	16.2	0.31	36.7	0.21	0.68
	50	0.09	14.8	0.35	37.1	0.23	0.73
	75	0.10	13.5	0.35	38.3	0.25	0.76
筑 後	0	0.05	22.7	0.18	48.2	0.26	0.74
	25	0.05	21.3	0.22	46.4	0.25	0.76
	50	0.05	21.3	0.23	45.8	0.25	0.76
	75	0.06	21.8	0.25	45.3	0.26	0.76

ヒドロキシャルミニウム施用一稲・小麦各4作跡地

後土壌では小さいことを示唆している。両土壌の摩擦及びせん断抵抗値に及ぼすヒドロキシャルミニウム施用の効果の差異(表-5)も、基本的には同じ様な考えで説明されている(白石, 1982)。

ヒドロキシャルミニウムの施用は、交換性塩基の溶脱、酸性の増加、土壌溶液の電解質濃度の上昇、CECの減少を招くので、施用後に灌水、石灰、苦土などの添加を要することが難点である。上述の枠試験では、1976年11月にヒドロキシャルミニウムを施用して、小麦1作後の1977年6月に石灰、苦土を施用して、その後水稻、小麦を栽培し、その収量には区間による大きな差異は認められていない。表-6に示す様に、土壌のpHはヒドロキシャルミニウム施用区でむしろ高くなっているが、これは石灰、苦土の施用の結果である。ここで注目されるのはCECの低下が見られないことで、添加時に土壌の陽イオン交換基を占めたヒドロキシャルミニウムイオンが形態を変えて、表-3, 4, 5に示した効果の発現に寄与していることが窺われる。土壌のアルミニウムの形態別定量結果は、添加したヒドロキシャルミニウムのかなりの部分が、有機物と結合するとともに、非結晶質ケイ酸アルミニウムとして存在することを示唆している(白石, 1982)。表-6にみられる和鹿島土壌のヒドロキシ

アルミニウム添加区での全窒素含量の増加は、全炭素含量の増加と有機物窒素の無機化抑制を伴うことが明らかにされている。これは、黒ボク土の腐植集積と同様、ヒドロキシャルミニウムとの結合が腐植の微生物による分解を抑制することを示している。

ヒドロキシャルミニウムの施用が粘土、とくにモンモリロナイト粒子の凝集、集合体形成に有効な物質として利用できることは明らかである。その具体的な施用法、施用後の除塩、酸性中和などについても一定の方式が提案されている。しかし、粘土によるヒドロキシャルミニウムイオンの吸着に関しては、これを含むイオン交換平衡、その吸着によって生ずる粘土粒子の正負荷電特性の変化、透水あるいは酸性中和処理による吸着されたヒドロキシャルミニウムの形態変化などについて、さらに研究が必要である。また、ヒドロキシャルミニウムによる粘土粒子間結合とその安定性については、粘土鉱物の種類によっては、ヒドロキシャルミニウムの添加が逆に分散を招くこともあり、今後の研究課題の一つである。ヒドロキシャルミニウムの施用では、土壌の化学性への悪影響と経済的負担の大きいことが難点である。表-3及び4に示した和鹿島土壌に加えられたヒドロキシャルミニウムは7~20mmol/100gである(白石, 1982)。10a

表-6 土壌の化学的性質に及ぼすヒドロキシャルミニウム施用の効果 (白石, 1982)

ヒドロキシAl 施用量 (%対CEC)	土				壤			
	pH (KCl)	CEC (meq/100g)	リン酸 吸収係数	全窒素 (%)	pH (KCl)	CEC (meq/100g)	リン酸 吸収係数	全窒素 (%)
0	5.1	39	1360	0.178	5.0	17	880	0.200
25	5.2	41	1380	0.191	5.2	18	860	0.205
50	5.4	42	1470	0.195	5.2	17	860	0.200
75	5.4	43	1560	0.202	5.4	18	930	0.202

ヒドロキシャルミニウム施用一稲・小麦各4作跡地

当りの作土の重量を100tonとして計算すれば、これは市販の水処理凝集剤として使用されているヒドロキシアルミニウム剤原液（島崎・矢野，1981）3.3~10ton/10a（1tonの価格は¥30,000~45,000）の施用に相当する。今後、施用法の工夫、有機物資材との組合せなどでヒドロキシアルミニウムの施用量をできるだけ低く抑えることが望ましく、利用面では暗渠の埋戻し、その他の工事での重粘土下層土の改良、アルカリ土壌の物理性、化学性改良などの利用の可能性が検討に値すると考えられる。

引用文献

- Brown, G. and Newman, A. C. D. 1973. J. Soil Sci. 24 : 339-353.
- Desphande, T. L., Greenland, D. J. and Quirk, J. P. 1968. J. Soil Sci. 19 : 108-122.
- 土壤改良剤研究会. 1981. ヒドロキシアルミニウムの利用に関する試験成績（第1集）pp. 178. 九州土壤肥料研究会, 土壤改良剤研究会, 筑後市.
- 土壤改良剤研究会. 1983. ヒドロキシアルミニウムの利用に関する試験成績（第2集）pp. 139. 九州土壤肥料研究会, 土壤改良剤研究会, 筑後市.
- El Rayah, H. M. E. and Rowell, D. L. 1973. J. Soil Sci. 24 : 137-144.
- Higashi, T. and Wada, K. 1977. J. Soil Sci. 28 : 653-663.
- Hodges, S. C. and Zelazny, L. W. 1983a Soil Sci. Soc. Am. J. 47 : 206-212.
- Hodges, S. C. and Zelazny, L.W. 1983b. Soil Sci. Soc. Am. J. 47 : 221-225.
- Kidder, G. and Reed, L. W. 1972. Clays Clay minerals 20 : 13-20.
- 久保田徹. 1976. 農技研報告 B 28 : 2-74.
- 中野啓三. 1978. 北陸農試報告21 : 63-91.
- 中野啓三. 1983. 北陸農試報告25 : 87-108.
- 中野啓三. 1984. 北陸農試報告26 : 97-113.
- Quirk, J. P. 1978. In : Modification of Soil Structure, ed. by W. W. Emerson, R. D. Bond and A. R. Dexter, John Wiley and Sons, Chichester, 3-16.
- 島崎英紀・矢野保孝. 1981. ヒドロキシアルミニウムの利用に関する試験成績（第1集）, 土壤改良剤研究会, 173-175.
- 白石勝恵. 1979. 九州農試報告20 : 257-281.
- 白石勝恵. 1980. 九州農試報告20 : 347-372.
- 白石勝恵. 1982. 九州農試報告22 : 203-257.
- van Olphen, H. 1977. An Introduction to Clay Colloid Chemistry, John Wiley and Sons, New York. pp.318.
- Wada, K., Tsumori, Y., Nitawaki, Y. and Egashira, K.

1983. Soil Sci. Plant Nutr. 29 : 313-322.

Wada, S. and Wada, K. 1980. J. Soil Sci. 31 : 457-467.

質疑応答

座長 ヒドロキシアルミニウムの施用に関して粘土によるヒドロキシアルミニウムイオンの吸着、特に選択的な吸着について、ヒドロキシアルミニウムの粘土粒子凝集剤・集合体形成剤としての働き、さらに乾燥が粘土粒子結合に及ぼす効果のお話でしたが、御質問をお願いします。

石黒（農士試） ヒドロキシアルミニウムのポリマーイオンの重合度の違いが、粘土との相互作用に及ぼす影響について教えてください。また、重合度の低いポリマーが粘土粒子に吸着し、それが更に重合していくと考えてよいでしょうか。

和田（九州大） 粘土との相互作用は、例えば吸着の面で見ると、モノマーのものに比べるとポリマーになっているものは非常に吸着率がよくなります。これは、普通の陽イオン交換のルールから申しますとおかしく、ポリマーになっているものの荷電は、一つのイオンとしてはモノマーのものより低い、ですから吸着率は低くなりそうですが、現実には高くなっている。このことはおそらくイオンが大きくて粘土表面との間にファンデルワールス力的な相互作用が強く働いたこと、さらにエントロピー効果によると考えられます。そのようにくっついたものの一部が最後に申し上げたオーレーションといったようなことで粘土粒子を強固に結びつけるのではないかと思います。

重合については本当はよくわからないのです。ただ、久保田さんのデータがよい例だと思いますが、溶液にOH含量の低いものを添加して、吸着されたものを測ると確かにOH含量は上っているわけです。これは、その時に選択的に溶液中からOH含量の高いものをひろいあげその後さらに解離が進んだのか、あるいは吸着されたものが、加水分解によって水のOHをさらに取りこんでいくのかの二つの考え方があると思いますが、現在までのところ後者の方が多いようです。吸着された状態でOHを取りこむとすると並行して重合もすすむのではないかと思います。

赤江（滋賀短大） ヒドロキシアルミニウムが選択的に粘土に吸着される機構のうち、エントロピー効果について説明して下さい。

和田 粘土表面の陽イオンに配位した、水分子の除去によって系全体としてエントロピーが高くなることから、ヒドロキシアルミニウムポリマーの吸着に有利に働くこと

説明されています。

須藤 (茨城大) ヒドロキシアリミニウムと粘土の関係の中で、ギブサイトの位置づけはどうなりますか。

和田 スメクタイトに多量のヒドロキシアリミニウムを添加しますと、スメクタイト層間の全部にヒドロキシアリミニウムが入ってしまう状態を実験室ではつくるこ

とができます。しかしその状態は安定ではなくて、少し時間がたつと今度は層間からはずれて溶液中にギブサイトの結晶ができてきます。ギブサイトの生成は、一つはヒドロキシアリミニウムの添加量が増すこと、もう一つは層間に取りこまれて一度配位した場合に生成しやすいといわれています。