

アロフェン質土壌の1次鉱物の風化による酸緩衝能

松川 進*・加藤秀正*・亀山幸司**

Acid Buffering Capacity of Primary Minerals Weathering in Allophanic Soils

Susumu MATSUKAWA, Hidemasa KATO* and Kouji KAMEYAMA**

* Faculty of Agriculture, Utsunomiya University

** Graduate School of Agriculture, Utsunomiya University

1. はじめに

土壌による酸緩衝機能について吉田・川畑(1988)は、①炭酸塩・重炭酸塩、②交換性塩基、③二次鉱物、④岩石および造岩鉱物の風化に伴う塩基の放出、の4つの中和機能に分類した。そして、中和機能は①から④の順序で発現するが、鉱物の風化による中和機能は容量的に最も大きい(例えば、佐藤(1992))とされている。

酸性雨が土壌に与える影響評価では、野外での測定は長期間を要することから、例えば、佐藤・大岸(1990)のようにpH3前後に相当する水素イオン負荷を短時間に与えた室内実験が多く行われている。このため、室内実験では鉱物の風化による緩衝機能が、自然状態に比較して顕著に発現すると考えられる。

そこで、日本の畑地土壌面積の約半分を占める火山灰土壌であるアロフェン質土壌について、次の4種の室内実験を行い、アロフェン質土壌中に含まれる1次鉱物の風化による緩衝機能を評価した。

測定項目は、①土壌と酸性溶液との反応を人為的に促進したバッチ法、②土壌カラムへの酸性溶液の浸透、③風化速度測定、④主要な1次鉱物の分類と構成割合、である。

2. 測定方法

1) 供試土壌の物理的・化学的特性

土壌は宇都宮大学農学部付属農場牧草畑の深さ40cmから60cmより採土し、生土の含水比を調整後、0.2cm篩通過分を用いた。主な物理的・化学的特性を表-1に示した。粒径区分はピペット法を用い、国際土壌学会法に従った。土壌のpHは生土10gに蒸留水、あるいは1mol-KCl溶液を25mL加え、ガラス電極法で測定し、それぞれpH(H₂O)、pH(KCl)と表した。また、CEC

と交換性塩基量は、Schollenberger法によった。有機物含有率は炭素と窒素を高感度CNアナライザー(住友化学分析センター製)を用いて測定し、炭素量に1.724を乗じて(土の理工学性実験ガイド編集委員会(1983))有機物量とした。有機物含有率は0.021g/gと少なく、塩基飽和度も0.094で塩基類の溶脱が進んだ土壌である。

2) バッチ法

50mL遠沈管中の風乾土5g(含水比0.15, 乾土4.3g)に蒸留水35mLを添加し、振とう機で18時間緩やかに振とうした。振とう後、遠心分離し上澄み液を注意深くピペットで30mL採取した。採取液のうち5mLを用いて直ちにガラス電極法でpHを測定し、残りの溶液で塩基性陽イオンとアルミニウムイオン濃度を原子吸光法で測定した。そして、上澄み液採取後の遠沈管にはpH2硫酸溶液を30mL添加し、18時間振とう、遠心分離、および上澄み液採取、pHとイオン濃度測定を所定回数繰り返した。バッチ法でpH2硫酸溶液を用いた理由は、1回の硫酸溶液添加量が乾土4.3gに対して30mLと少量であるため、他の実験の単位土壌重当たりの水素イオン総負荷量との均衡を考慮したためである。ただし、硫酸溶液と土壌との反応形態や、反応時間はそれぞれの実験により異なっている。

3) 硫酸溶液の浸透実験

内径3cm、長さ13cmのアクリル管に、乾燥密度0.5g/cm³で試料を10cm充填し、蒸留水で毛管飽和させた。2段タイプのペリスタポンプで土壌カラムに蒸留水を約126mL/h(ダルシー流束で、 4.95×10^{-3} cm/s相当)で供給し、定常状態を確認後pH3硫酸溶液に切り換え、流出液をフラクションコレクター(試験管1本当たり17.5mL)で分割採取した。なお、土壌表面には厚さ0.4cm、最大孔径160~250 μ mのガラスフィルターを敷き、溶液が土壌カラム中を均等に浸透するよう配慮し

* 宇都宮大学農学部, ** 宇都宮大学大学院, 〒321-8505 宇都宮市峰町350
 キーワード: アロフェン質土壌, 1次鉱物, 2次鉱物, 化学風化, 酸緩衝能

た。

総浸透水量を約 5,500 mL と多量に与えたので、試験管の本数は、315 本となった。このため、分割採取液は試験管 10 本ずつ混合し、10 本毎の pH と塩基性陽イオン濃度、アルミニウムイオン濃度を測定した。なお、実験終了後試料中の含水量を測定した結果、1 ポアボリュームは 54.96 mL であった。

4) 鉱物の風化速度

鉱物の風化速度は Sato and Takahasi (1996) の方法を用い、図-1 に示した装置により測定した。東洋濾紙製ポリサルホンホルダー (容量 300 mL) 内の土壌 (乾土 5 g) に、250 mL の硫酸溶液添加後、インペラーにより攪拌し、2 段タイプベリスタポンプにより流量約 7 mL/h

で pH3 と比較のために pH2 硫酸溶液を供給した。フィルターを通過した溶液をベリスタポンプで送液し、フラクションコレクターで 9.8 mL ずつ分割採取した。分割採取液は試験管 3 本毎に混ぜ pH を測定した。塩基性陽イオンと Al^{3+} イオン濃度は、試験管 9 本を混合して測定した。

なお、反応容器内の土壌を多くするとメンブランフィルターが目詰まりが生じたため、溶液量 250 mL に比較して土壌重を 5 g と少なくした。また、2 段タイプのベリスタポンプの流量に微量な相違があったため、流量が少ない方を硫酸溶液の供給側に用いた。流量差は約 6 mL/d であったので、1 日に 1 回不足量を反応容器に補充し、ほぼ 250 mL の液量を維持した。また、測定は室温 20 ± 1.5°C の恒温室で行った。

5) 主要な 1 次鉱物の構成割合

バッチ法、硫酸溶液の浸透や風化速度測定で、鉱物の風化により溶出してくるイオン種の主な給源を推定するため、主要な鉱物の種類と構成割合を求めた。供試土壌を水中篩い分けにより、粒径 0.012 ~ 0.0425 cm の粗砂ないし細砂に相当する 525 粒を採取した。これらの 1 次鉱物を双眼実体顕微鏡の観察により 8 種の鉱物に区分し、それぞれの粒数を求め、簡便的に構成割合を算出した。

表-1 供試土壌の物理・化学的特性

採土地: 宇都宮大学付属農場草畑	40~60 cm
粗砂	2~0.2 mm 0.044 g/g
細砂	0.2~0.02 mm 0.166 g/g
微砂	0.02~0.002 mm 0.401 g/g
粘土	0.002 mm 以下 0.389 g/g
pH (KCl)	4.93
pH (H ₂ O)	5.37
有機物含有率	0.021 g/g
CEC	22.36 cmol (+) /kg
交換性 Ca ²⁺	0.62 cmol (+) /kg
Mg ²⁺	0.73 cmol (+) /kg
K ⁺	0.57 cmol (+) /kg
Na ⁺	0.18 cmol (+) /kg
塩基飽和度	0.094

3. 測定結果

1) バッチ法における鉱物の風化

pH2 硫酸溶液を繰り返し添加した場合の pH と塩基性陽イオン濃度の変化を図-2 に示した。添加回数が増加とともに pH は急激に低下し、6 回目以降は添加した pH2 より高い pH3.7 付近の一定値を維持した。Ca²⁺、Mg²⁺ の濃度は 3 回目まで上昇しているの、この間に

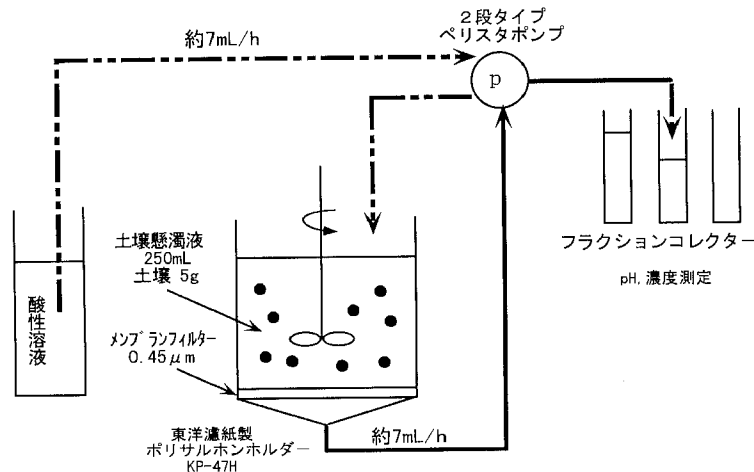


図-1 室内実験による 1 次鉱物の風化速度測定装置

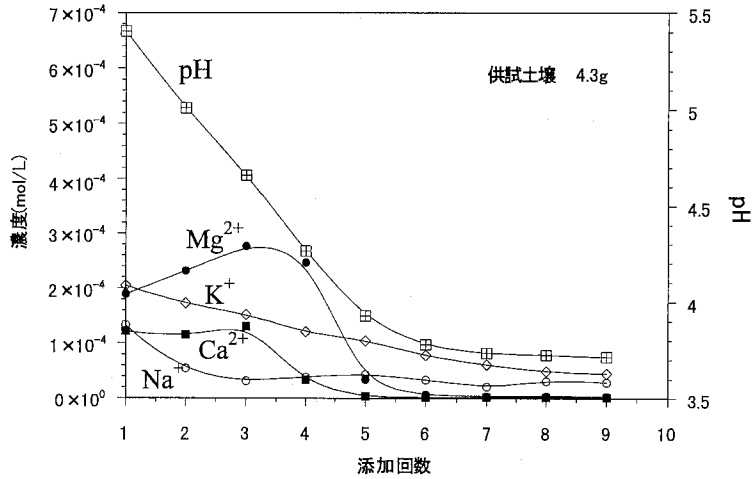


図-2 バッチ法における pH2 硫酸溶液添加回数と pH, 陽イオン濃度の変化

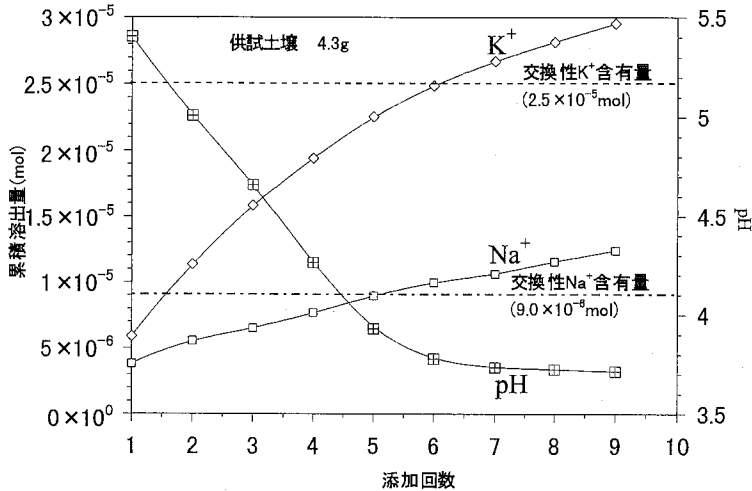


図-3 バッチ法における pH2 硫酸溶液添加回数と K⁺, Na⁺ の累積溶出量

イオン交換により迅速に溶液中に溶出したと推定される。一方 K⁺ と Na⁺ の濃度は一様な低下傾向を示した。

図-3 は各添加回数毎の溶液量とイオン濃度より、累積溶出量を K⁺ と Na⁺ について示したものである。pH の変化が少なくなる添加回数 6 回目以降の累積溶出量は、土壌が当初保持していた交換性陽イオン量を上回り、明らかに 1 次鉱物の風化により溶出したものと判断できる。

すなわち、主要な粘土鉱物をアロフェンと仮定すれば、逸見 (1988) が示したアロフェン球壁の化学構造が示すように、球壁構造の中に塩基類は含まれていない。従って、pH の低下により 2 次鉱物であるアロフェンの構造が破壊されても塩基類は放出されないと考えられ

る。このため、土壌が当初保持した交換性 K⁺, Na⁺ 量を上回る両イオンの給源は、1 次鉱物と判断される。従って、添加回数 6 回以降に pH の変化が少なくなるのは、鉱物の風化による緩衝機能の影響を受けたためと言える。

また、アロフェン質土壌に硫酸溶液を添加した場合に用いた化学平衡式の計算結果 (松川ら (1998)) から判断すると、1 次鉱物の風化や陽イオン交換以外による緩衝機能の 1 つとして次のことが考えられる。pH の低下によりアルミニウムが溶解し、Al³⁺ が放出される。そして、遊離の Al³⁺ は加水分解により Al 水酸化物と H⁺ を生成し、pH を低下させる。しかし、添加された比較的高濃度の SO₄²⁻ と遊離の Al³⁺ が AlSO₄⁺ を生成するため、

その分 Al^{3+} 濃度が低下し加水分解による H^+ の放出を抑制する。

さらに他の要因として、 SO_4^{2-} とアロフェン表面の OH^- との配位子交換により OH^- が溶液中に放出され pH を上昇させること、などが予測される。

従って、硫酸溶液の添加回数6回目以降は、1 鉱物の風化による塩基類の放出、 AlSO_4^+ の生成、 SO_4^{2-} と OH^- との配位子交換などが複合された緩衝機能が発現していると言える。

2) 浸透法における鉱物の風化

pH3 硫酸溶液を浸透させた場合の溶出液の pH、イオン濃度変化を図-4 に示した。pH の変化から、次の3つ

に区分できる。① 40 ポアボリュームまでは陽イオン交換による塩基性陽イオン濃度の上昇と pH の微少な低下。② 40~70 ポアボリュームでは、陽イオン交換の減少による塩基性陽イオン濃度と pH の低下。③ 70 ポアボリューム以降は pH の一定値維持と塩基性陽イオン濃度の微減。そして、③ の区間は pH3 硫酸の浸透に関わらず、約 pH4.8 に維持されるので、バッチ法と同様鉱物の風化による緩衝機構が影響していると考えられる。

ここで、濃度上昇が最も大きかった Na^+ の累積溶出量と pH、アルミニウムイオン濃度との関係を示図-5 に示した。 Na^+ の累積溶出量は 20 ポアボリューム付近で、供試土壌 35.4 g が保持していた交換性陽イオン量を上回

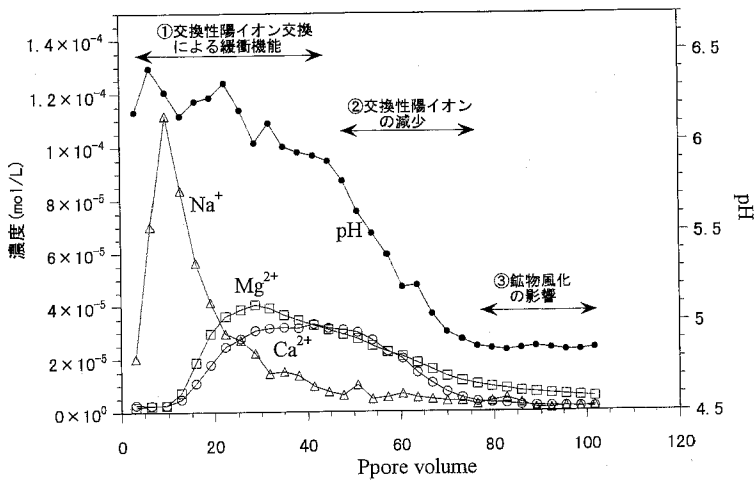


図-4 pH3 硫酸溶液浸透時の pH と溶出イオンの濃度変化

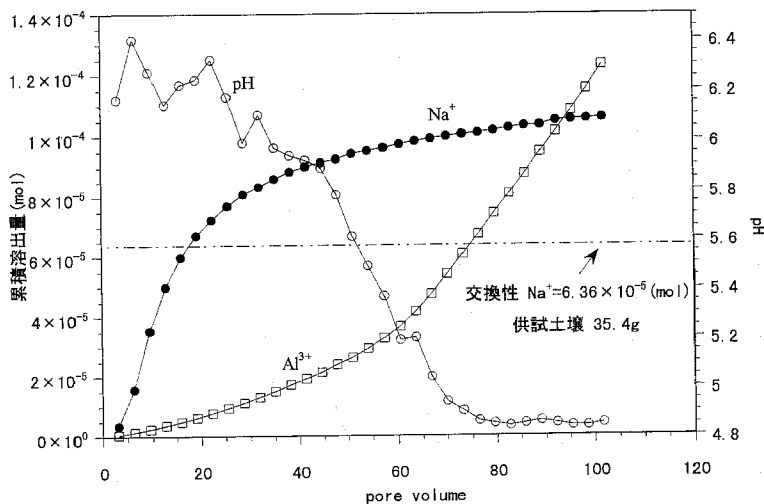


図-5 pH3 硫酸溶液浸透による pH と Na^+ 、 Al^{3+} の累積溶出量

り、浸透初期の段階から鉱物の風化により Na^+ が溶出したと言える。また、 Al^{3+} の累積溶出量は、60 ポアボリューム以降急激に増加した。これは、pH の低下により1次鉱物や粘土鉱物の風化が進行し、アルミニウムの溶解が増加し、溶出したためと考えられる。

3) 鉱物の風化速度

図-1 に示した測定装置により、鉱物の風化速度を求めた。鉱物の風化による塩基性陽イオンの累積溶出量は一國 (1989) によれば、模式的に図-6 のように示されている。そして、鉱物の風化速度は累積溶出量曲線が直線的变化に移行した部分の傾き、すなわち、累積溶出量の時間変化率と定義されている。鉱物の風化を示す化学平衡式は例えば、カルシウム長石がカオリナイトに風化する場合 (一國 (1989)) は、

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ のような反応が進行する。すなわち、負荷された水素イオン (2H^+) と当量な塩基類 (Ca^{2+}) が交換することを示している。従って、塩基類の総溶出量は水素イオンの総消費量に等しく、鉱物の風化による緩衝能を表すことになる。

pH 3 硫酸を用いた場合の pH と塩基性陽イオン、 Al^{3+} 濃度の経時変化を図-7 に示した。乾土 5g に対して硫酸溶液 250 mL と溶液量がかなり多いため、pH は測定開始から低下を続け、200 時間以降はほぼ一定値で推移した。また、 Al^{3+} は pH が 4.5 程度に低下する時刻から急激に増加したが、200 時間以降は pH の変化が少ないため、濃度はほぼ一定で推移した。

塩基性陽イオン濃度は初期の陽イオン交換により、塩基類が反応液中に離脱し増加したが、陽イオン交換の減少とともに濃度も 50 時間ころから低下し、150 時間以降はほぼ一定値で推移した。

また、塩基性陽イオン毎の累積溶出量の経時変化を図-8 に示した。各イオンの累積溶出量は 100 時間以降直線的に変化している。従って、図-6 の風化速度の定義を図-8 に適用すると、鉱物の風化が生じていると判断できる。そこで、100 時間以降の傾きを求め、風化速度を単位土壌重当たり ($\text{mol/g} \cdot \text{s}$) で算出した。図-8 より、 K^+ は初期時刻から累積溶出量が多く、 Na^+ の累積溶出量は K^+ より少ないものの直線部の傾き、すなわち風化速度は K^+ とほぼ同じ値であった。一方、 Ca^{2+} の 300 時間までの累積溶出量は少なく、また風化速度も K^+ 、 Na^+ より小さかった。従って、供試土壌中には K^+ 、 Na^+ を風化

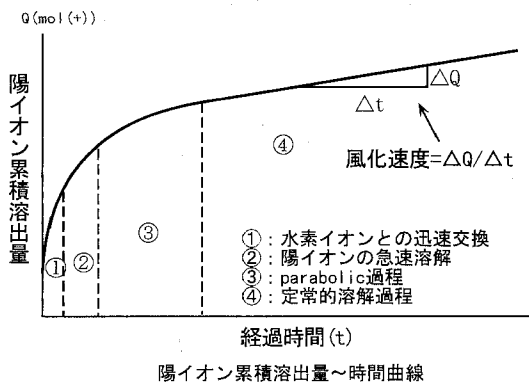


図-6 風化速度の定義 (一國, 1989)

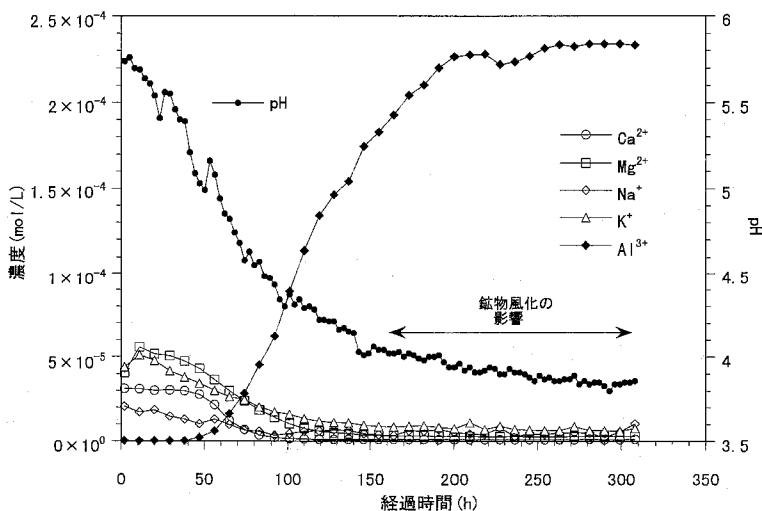


図-7 風化速度測定時 (pH3 硫酸溶液) の pH, イオン濃度の経時変化

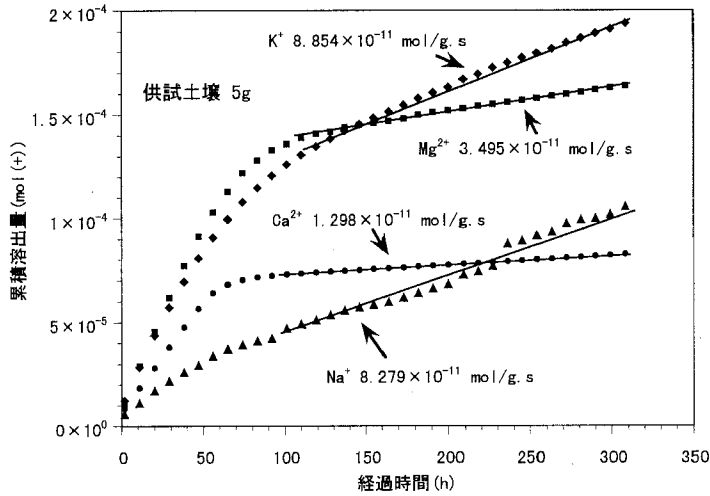


図-8 風化速度測定時 (pH3 硫酸溶液) の陽イオンの累積溶出量と風化速度

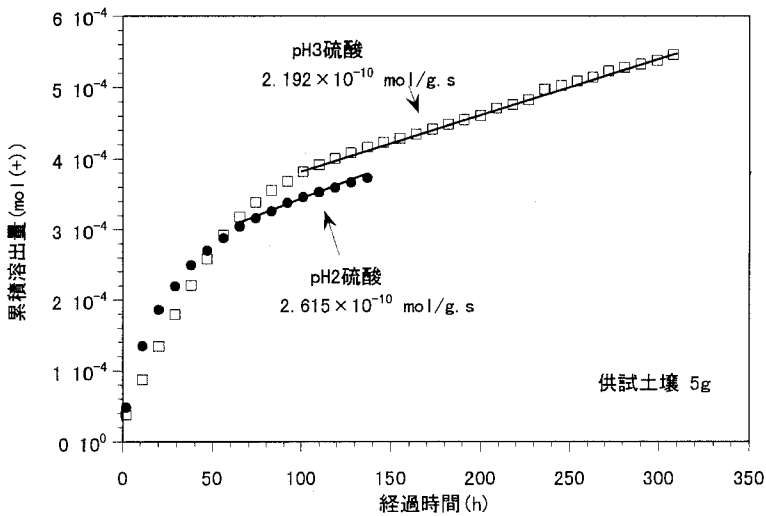


図-9 風化速度測定時 (pH2, 3 硫酸溶液) の塩基性陽イオン全体の累積溶出量, 風化速度比較

により放出しやすい1鉱物が多く含まれていると考えられる。

図-9には pH2 と pH3 の硫酸溶液を用いた場合の塩基性陽イオン全体の累積溶出量曲線を示した。pH2 から pH3 の範囲では、鉱物の風化速度に大きな相違は認められなかった。

4) 主要な1次鉱物の構成割合

バッチ法, 浸透法, 風化速度のいずれの測定でも, K⁺ や Na⁺ の累積溶出量は供試土壌が保持していた交換性陽イオン量を上回ったことから, 1次鉱物の大まかなな分類と構成割合を算出した。

粒径 0.012~0.0425 cm の 525 粒を用い, 双眼実体顕微鏡の観察により 8 種の鉱物に種類分けし, 構成割合を算出した。なお, 構成割合は薄片中の各鉱物種の面積割合 (都城・久城 (1972)) から求めるべきであるが, 各鉱物の粒数割合から簡便的に構成割合を求めた。また, 1次鉱物の X 線回折などは行っていないので, 粒径 0.012~0.0425 cm の 1次鉱物は鉱物組成が同じと仮定した。

主要な鉱物の構成割合を求めると, 図-10 のようであった。長石と輝石類で約半数を, 次いで, 火山ガラスが 6.4% を占めていた。庄子 (1983) によれば, 火山ガラスは非晶質で表面積が大きいため風化しやすいとされて

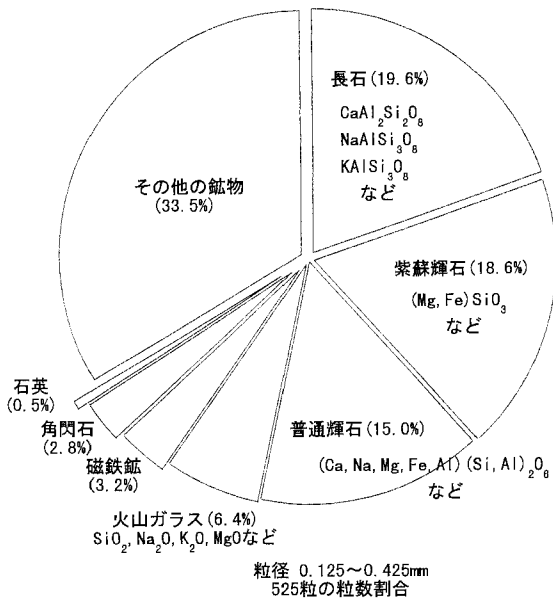


図-10 主要な1次鉱物の割合と化学式

いる。火山ガラスは、石英(SiO₂)を除き塩基性陽イオン種を構成成分としているため、K⁺、Na⁺の給源として重要な1次鉱物であると推定される。ここで、一國(1989)による「風化に対する鉱物の安定性」を参照すると、風化の程度はカルシウム長石や紫蘇輝石が大きいが、これらに含まれる主要な塩基類はCaやMgである。一連の測定でCa²⁺、Mg²⁺の溶出は少ないことから、火山ガラス中のK、Naの放出による影響が大きいと考えられる。

今後、長石や輝石類の細分類や火山ガラスの主要な成分を測定し、K⁺、Na⁺の給源を特定する必要がある。

4. おわりに

酸性雨が土壌に及ぼす影響を評価する場合、測定期間の関係で多量の水素イオンの負荷を与える室内実験が主として行われている。そこで、火山灰土壌を用いた幾つかの室内実験を行い、鉱物の風化による緩衝機能の影響を評価した。

その結果、土壌と硫酸溶液との反応を人為的に促進したバッチ法、土壌と硫酸溶液との反応がバッチ法より少ないと考えられる浸透法においても鉱物の風化による影

響が確認された。そして、風化速度の測定から、K⁺、Na⁺の溶出量や風化速度が大きく、これらを溶出しやすい鉱物が含まれていると推定された。

また、主要な鉱物の構成割合から、火山ガラスの風化による影響が大きいことが示唆された。

今後、鉱物種の特定や、風化反応の平衡定数が既知の鉱物種などを用い、鉱物の風化を加味した化学平衡式を組成することが重要と考えられる。

〔謝 辞〕アロフェン質土壌中の1次鉱物の種類と構成割合の測定については、農学部地学担当の生物生産科学科相田吉昭助教授のご指導を受けた。記して感謝申し上げます。

引用文献

- 逸見彰男(1988):アロフェン中空球状粒子の球壁の化学構造, 土壌の物理性, 56: 47~50.
- 一國雅巳(1989):土の化学, p6~18, 日本化学会編, 学会出版センター, 東京.
- 松川 進, 加藤秀正, 富田平四郎, 鈴木 敬(1998):酸性溶液を繰り返し添加した時の土壌溶液濃度とpH, 土壌の物理性, 77: 11~18.
- 都城秋穂, 久城育夫(1972):岩石学, 偏光顕微鏡と造岩鉱物, p213~216, 共立出版, 東京.
- 佐藤一男, 大岸 弘(1990):酸性降下物に対する土壌中和能の簡易測定法, 環境科学会誌, 3(1): 37~47.
- 佐藤一男(1992):酸性雨の土壌による中和一鉱物の化学的風化を中心として一, 資源環境対策, 28(6): 55~66.
- Sato, K. and Takahasi. A. (1996): Acidity neutralization mechanism in a forested watershed in central japan. Water, air, and soil pollution., 88: 313~329.
- 庄子貞雄(1983):火山灰土, p39~42, 日本土壌肥料学会編, 博友社, 東京.
- 土の理工学性実験ガイド編集委員会(1983):土の理工学性実験ガイド, p83~90, 農業土木学会, 東京.
- 吉田 稔, 川畑洋子(1988):酸性雨の土壌による中和機構, 日土肥誌, 59(4): 413~415.

受稿年月日: 1998年3月16日

受理年月日: 1998年8月5日