

古典を読む

岩田 進午 著

## 「土壌水に関する熱力学的考察」

石黒 宗秀<sup>1</sup>・溝口 勝<sup>2</sup>

Reviewing classical studies in soil physics

“Thermodynamics of Soil Water”

By S. Iwata

Bulletin of the National Institute of Agricultural Sciences, B No. 24, 101-126 (1973)

Soil Science, 113(3) : 162-166 (1972), 113(5) : 313-316 (1972),

114(2) : 88-92 (1972), 117(2) : 87-93 (1974), 117(3) : 135-139 (1974)

Munehide ISHIGURO<sup>1</sup> and Masaru MIZOGUCHI<sup>2</sup>

### 1. はじめに

本誌の「古典を読む」シリーズが始まったころ、編集委員会は、この原稿執筆を古典論文の著者本人に依頼していた。残念ながら、岩田進午さんはその直後から体を悪くされ、2006年3月12日に亡くなられた。お元気であれば、本人から躍動的で含蓄のある内容の原稿をいただけたに違いない。岩田さんの書かれたであろう内容には及ぶべくもないが、岩田さんと身近に接し、熱力学を学んでいた石黒と溝口が、その当時の対話を回想しつつ概略を解説したい。

著者岩田進午（以後、論文に関連した箇所では著者と記す）は、一連の Soil Science 誌への投稿論文（Iwata, 1972a, 1972b, 1972c, 1974a, 1974b）を、農業技術研究所報告の岩田（1973）に体系的にまとめている。これら論文には、当時の土壌科学の最先端を走る著者の熱気が感じられる。その当時、著者が記しているように「土粒子近傍の水のエネルギーを低下させている主要な要因はなにか、そして、そのとき水の物理状態はどうなっているのか、などについての知見は非常に少なく、あるとしても想像の段階をでていない。これは、これらの点を明らかにするために必要とされている測定が、技術上困難なことに加えて、解析のための理論の弱さがこれを助長している。」状況であった。

土粒子近傍の水分子は、種々の相互作用を受け、不均一な電場および保存力場に存在する。しかし、平衡状態

において、土壌水の化学ポテンシャルが全ての位置で等しいため、当時の理解では、土壌水を均一な相と捉えていた。著者は、不均一な場における平衡条件を一般的な形で表し、土粒子近傍の具体的な場に適用して土壌水のエネルギー状態とそれに影響する諸要因を明らかにした。そして、土壌水の熱力学量として化学ポテンシャル、エントロピー、内部エネルギーの測定法を理論的に示した。これらの不均一場の理論を用いて、モンモリロナイトに対する水分子の吸着モデルを提案し、イオンの大きさを考慮した粘土粒子近傍のイオン分布を示した。そして、吸着水分子の化学ポテンシャルを理論的に求め、実測値と良く一致することを示した。著者はしばしば、研究の発展段階を見る上で、測定技術と理論が重要であり、測定技術の限界が研究の発展を阻害している段階と、理論の不備が研究の発展を阻害している段階があると主張していた。一連の論文は、理論の新展開に留まらず、測定法にまで記述が及んでいるところは、理論と測定技術の両者を重視した著者の主張が反映されている注1。

また、1963年に国際土壌学会が提起した、水の全ポテンシャルの定義に対して誤りを理論的に指摘した。国際土壌学会大会の場でも、著者和其他の土壌科学者の間でこの論争が行われた。多くの土壌科学者には、著者の主張は理解不能のようであったが、DLVO理論の提案者である Overveek の学派に近いオランダの Bolt 博士は、著者の主張をすぐに理解したそうである。

一連の論文は、読者に熱力学の基本的知識があることを前提に書かれている。そこで、熱力学を修得していない読者用に、この論文に関連する熱力学的なイメージを始めに紹介し、導入としたい。そして、岩田論文のごく概略を紹介することにする。

注1：具体的な測定法では、遠心法が述べられているが、ここでは省略する。

<sup>1</sup>Environmental Management Center, Okayama Univ., Okayama, 700-8530, Japan. Corresponding author: 石黒 宗秀, 岡山大学環境管理センター, 大学院環境学研究科

<sup>2</sup>Graduate School of Interdisciplinary Information Studies, The Univ. of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo, Tokyo, 113-8657, Japan  
2009年5月16日受稿 2009年6月8日受理  
土壌の物理性 112号, 27-35 (2009)

## 2. 熱力学的な力と化学ポテンシャル

古典力学が、物体の運動と力の関係のように、日常の感覚でも捉えやすい内容を対象としてわかりやすいのに対し、熱力学は、系の内部エネルギー、自由エネルギー、エントロピー、エンタルピー、化学ポテンシャル等、馴染みのない物理量を扱い、初学者にはすんなりと溶け込みにくい学問である。しかし、「およそ物理的理論で、その基礎的概念がけっしてくつがえされることはない、と確信できるものは、熱力学だけである。」とアインシュタインが述べている（有光，1989）ように、熱力学は確固として美しい学問体系を持っている。熱力学は、現象の平衡状態や、化学反応の変化の方向、移動現象等を対象とする、非常に重要な理工学の基礎学であるため、ほとんどの工学諸分野や物理学・化学の分野では大学学部の必修科目になっている。しかし、土壌関係の大学教育課程では、必修でないことも多く、研究者の中でも十分に理解されていない部分である。

本論文に登場する土壌水の化学ポテンシャルは、土壌水分ポテンシャル、土壌水ポテンシャル、吸引圧、負圧、水頭等の呼び方で頻繁に土壌分野に登場する。これは、簡略に言えば、その物質が単位量あたりに持つポテンシャルエネルギーのことである。その単位は、単位質量あたりで表すと  $\text{J kg}^{-1}$ 、1 モルあたりだと  $\text{J mol}^{-1}$ 、単位体積あたりだと  $\text{J m}^{-3} = \text{Nm m}^{-3} = \text{N m}^{-2} = \text{Pa}$  となり圧力の単位になる。化学ポテンシャル等を用いた土壌水の熱力学的考察は、論文に記されているように、「養分の溶脱の問題や水分の少ないときの水の運動法則」等の移動現象を理解する上でも重要である。これは、化学ポテンシャルの勾配が移動現象を規定するからである。ポテンシャルやエネルギーは、慣れないと具体的なイメージを捉えにくいので、感覚的に捉えやすいように、移動現象と化学ポテンシャルの関係を見てみよう。

水はポテンシャルの高い位置から低い位置へ移動する。例えば、川の水は高い位置から低い位置へ移動する。これは、低い位置の重力ポテンシャルが高い位置のそれより小さいためである。力を用いてこの現象を説明すると、高い位置の水は、重力の作用で低い位置に移動すると言える。外力が場に作用するということは、言い換えれば、そこにポテンシャル勾配が存在するということになる。外力  $f$  とポテンシャル  $\Psi$  の関係は、従って、次の式で表せる。

$$f = -\frac{d\Psi}{dx} \quad (1)$$

ここで、 $x$  は、距離を表す。地球表面近傍での重力場における単位質量の物体の場合は、 $f = -g$ 、 $\Psi = gx$  である。ここで、 $g$  は重力加速度を表す。外力が働けば加速度が働くが、摩擦抵抗力が働いて全外力が 0 となる場合は、等速運動になる。土の粒度試験の沈降分析のように、粘性抵抗力と重力が釣り合った場合の粒子の沈降速度  $v_p$  は、ストークスの法則を用いて、

$$v_p = \frac{(\rho_s - \rho_w)a^2}{18\eta}g = -\frac{(\rho_s - \rho_w)a^2}{18\eta} \frac{d\Psi}{dx} \quad (2)$$

と表せる。ここで、 $\rho_s$  は粒子の密度、 $\rho_w$  は水の密度、 $a$  は粒子直径、 $\eta$  は水の粘性係数である。沈降流速は、ポテンシャルの勾配、つまり重力場の駆動力に比例する。

次に、重力場以外の場も重要になる圧密粘土層、細胞膜、人工膜等を通するイオン  $i$  のフラックス  $J_i$  を考える。重力ポテンシャルを加えたイオン  $i$  の化学ポテンシャル ( $\text{J mol}^{-1}$ ) は次式で示される。

$$\mu_i = \mu_i^0 + v_i P + v_i g x + z_i F \phi + RT \ln c_i - S_i T \quad (3)$$

ここで、 $\mu_i^0$  は標準化学ポテンシャル、 $v_i$  は部分モル体積 ( $= \partial V / \partial n_i$ ;  $V$  は溶液の体積、 $n_i$  はイオン  $i$  のモル数)、 $P$  は圧力、 $z_i$  は電荷数、 $F$  はファラデー定数、 $\phi$  は電位、 $R$  は気体定数、 $c_i$  は濃度、 $S_i$  は部分モルエントロピー ( $= \partial S / \partial n_i$ ;  $S$  は溶液のエントロピー)、 $T$  は絶対温度である。膜を通するイオン  $i$  のフラックス  $J_i$  は、次式で表せる。

$$\begin{aligned} J_i &= -c_i u_i \frac{d\mu_i}{dx} \\ &= \frac{c_i D_i}{RT} \left( v_i \frac{dP}{dx} + v_i g + z_i F \frac{d\phi}{dx} \right. \\ &\quad \left. + RT \frac{d \ln c_i}{dx} - S_i \frac{dT}{dx} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 $u_i$  は移動度、 $D_i$  は拡散係数 ( $D_i = RT u_i$ ; Einstein の関係) である (妹尾, 1981)。水中の沈降粒子速度が、重力による駆動力である重力ポテンシャルの勾配に比例するのと同様 ((1)(2) 式参照)、イオンのフラックスは熱力学的な駆動力である化学ポテンシャルの勾配に比例する。(4) 式第 1 項は圧力勾配、第 2 項は重力ポテンシャル勾配、第 3 項は電位勾配、第 4 項は濃度勾配、第 5 項は温度勾配による移動を表す。つまり、これらの物理量が移動現象を規定する。電位勾配が影響するのは、粘土や膜が電荷を持つためである。膜厚が薄い場合、一般に第 2 項の重力ポテンシャル項は無視できる。粒度試験における沈降粒子の場合は、重力ポテンシャルの寄与が卓越し、他は無視できる。しかし、土壌水の状態を対象にする場合、膜の場合と同様に種々のポテンシャルを考慮せねばならない。これは、土が電荷を持ち、土粒子近傍のイオン濃度や土壌水の圧力が高いためである。

## 3. 土壌中の水の化学ポテンシャル - 不均一系への展開

土壌中における水の全化学ポテンシャルがどの位置でも等しい場合、平衡状態となり、水は静止している。まず、最も単純なピーカーの中の水を例に取ってみよう。Fig. 1 の A 点の全化学ポテンシャル  $\mu_A$  は、重力ポテンシャルの基準をピーカー底面に取ると、次式で表せる (Iwata, 1995a)。

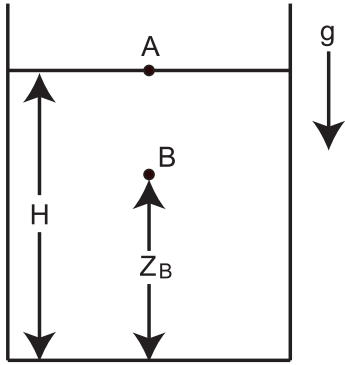


Fig. 1 ビーカーの中の水。(Iwata 1995a, Figure 1.6)  
Water in a beaker.

$$\mu_A = gH \quad (5)$$

ここで  $H$  は、ビーカーの底面から水面までの高さである。なお、著者は化学ポテンシャルを単位質量あたりの化学ポテンシャルとして表しているの、ここではそれに従う。B 点では、重力ポテンシャルに加えて、水圧による圧力ポテンシャルが加わる。

$$\mu_B = gz_B + g(H - z_B) = gH \quad (6)$$

ここで  $z_B$  はビーカー底面から B 点までの高さ。重力ポテンシャルは B 点の方が小さいが、圧力ポテンシャルが加わって、A 点の全化学ポテンシャルと等しくなる。位置によって、重力ポテンシャルと圧力ポテンシャルは異なるが、全化学ポテンシャルは等しい。

ビーカーの中の水では、重力ポテンシャルと圧力ポテンシャルだけを考えたが、土壌中では、重力ポテンシャルと圧力ポテンシャルの他にも、種々の要因を考慮に入れなければならない。著者は、土壌水が不均一系の中にあることを熱力学的に示した。ある位置における土壌水の全化学ポテンシャル  $\mu$  は、次のように示すことができる。

$$\mu = \mu_g + \mu_0 + \mu_s + \mu_c + \mu_i + \mu_e \quad (7)$$

ここで、 $\mu_g$  は重力の寄与分、 $\mu_0$  は溶質の寄与分、 $\mu_s$  は表面張力の寄与分、 $\mu_v$  はファンデルワールス力の寄与分、 $\mu_c$  は静電場の寄与分、 $\mu_i$  は内部圧の寄与分、 $\mu_e$  は外部圧の寄与分である。それぞれの項の寄与は、位置によって異なるが、水が静止している状態では、全化学ポテンシャル  $\mu$  は全ての位置で等しい。ここで、内部圧は、水分子が土粒子からファンデルワールス力と静電力で引っ張られて水の層が積み重なることにより受ける圧力である。これは、ファンデルワールス力と静電力が影響する土粒子近傍のみにかかる。先述のビーカーの例では、重力によって水分子に引力がかかり、その結果水圧が生じたが、土粒子近傍では、重力の代わりにファンデルワールス力と静電力の引力がかかり、内部圧が発生する。外部圧は、文字通り外部からかかるときの圧力である。例えば、土の上に湛水したり、圧力を大気圧以上にかけた

場合である。水圧を内部圧と外部圧に分けるのは、前者が土粒子から水分子が受ける力に起因し土粒子近傍のみに働くのに対し、後者が外部要因により働き、両者の発生要因が異なるためである。

重力の寄与分  $\mu_g$  は、

$$\mu_g = gx \quad (8)$$

ここで、 $x$  は基準位置からの高さである。

溶質の寄与分  $\mu_0$  は、

$$\mu_0 = -\frac{\pi RT}{1000} \sum N_i \quad (9)$$

ここで、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $\pi$  は浸透係数、 $N_i$  は溶質  $i$  の重量モル濃度である。この項は浸透ポテンシャルとも呼ぶ。土粒子表面が荷電を持ち、拡散二重層が存在する場合、土粒子表面に近づく程濃度が高くなり、化学ポテンシャル  $\mu_0$  は小さくなる。

表面張力の寄与分  $\mu_s$  は、

$$\mu_s = -\frac{2\gamma}{R} v \quad (10)$$

ここで、 $\gamma$  は水の表面張力、 $R$  は水表面の曲率半径、 $v$  は水の部分比容積 ( $= \partial V / \partial m$ ;  $V$  は溶液の容積、 $m$  は水の質量) である。含水率が小さくなる程、曲率半径  $R$  が小さくなり、化学ポテンシャル  $\mu_s$  は小さくなる。

ファンデルワールス力の寄与分  $\mu_v$  は、

$$\mu_v = -\frac{A}{h^n} \quad (11)$$

ここで、 $h$  は土粒子表面からの距離、 $A$  と  $n$  は定数である。ファンデルワールス力は近距離力なので、土粒子表面近傍でのみ働く。土粒子に近い程、化学ポテンシャル  $\mu_v$  は小さくなる。

静電場の寄与分  $\mu_c$  は、

$$\mu_c = -\int_0^D P_l dD = \int_0^D \frac{Dv}{4\pi} \left( \frac{1}{\epsilon} - 1 \right) dD \quad (12)$$

ここで、 $D$  は電気変位 (電束密度)、 $P_l$  は水の部分全分極、 $\epsilon$  は水の誘電率。電気変位  $D$  は土粒子表面からの距離  $h$  の関数。水は極性物質なので、荷電を持つ土粒子の近傍の静電場中で引力を受ける。土粒子に近い程、化学ポテンシャル  $\mu_c$  は小さくなる。

内部圧の寄与分  $\mu_i$  は、

$$\mu_i = \int_0^P v dP \quad (13)$$

ここで、 $P_l$  はその点の内部圧、 $v$  は水の部分比容積、 $P$  は圧力。Fig. 1 のビーカーの例からもわかるように、位置によって覆い被さる水の圧力は異なる。内部圧に関しても、土粒子表面から離れた点では、ファンデルワールス引力や静電引力が及ばないので、その点では、それらに起因する内部圧は発生しない。土粒子表面が十分な水分

子層で覆われている場合、土粒子表面に近い程内部圧が大きくなる。内部圧が大きくなると、(13)式からわかる様に化学ポテンシャル  $\mu_i$  は大きくなる。土粒子表面では、ファンデルワールス引力や静電引力の作用により非常に高圧となる。

外部圧の寄与分  $\mu_E$  は、

$$\mu_E = \int_0^{P_E} v dP \quad (14)$$

ここで、 $P_E$  はその点の外部圧。外部圧は、土壌水面に大気圧以上の圧力がかけられた場合に加わる。土壌水分特性曲線を測定する際に使用する加圧板法は、外部圧を与える一例である。

電荷を持つ土粒子の近傍では、溶質濃度が大きい場合  $\mu_0$  が小さくなり、ファンデルワールス力により  $\mu_v$  が小さくなり、静電引力により  $\mu_c$  は小さくなる。これらが乾燥状態における全化学ポテンシャル低下の原因である。土粒子が十分に水で覆われている場合、内部圧が高いため  $\mu_i$  は大きくなり、全化学ポテンシャルは、自由水中の純水に近くなる。一方、乾燥状態で土粒子表面に水が数分子程度しかない場合は、圧力の原因となる水膜が薄いため内部圧は小さい。Fig. 1 のピーカーに、数 mm 程度しか水が貯まっていなければ、重力に起因する水圧が小さいのと同じである。

なお、各化学ポテンシャルは、次の関係から導かれる (Iwata, 1995a)。水の化学ポテンシャルの増分  $d\mu$  は、それぞれの成分の増分の和である全微分で表せる。

$$\begin{aligned} d\mu = & \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial \mu}{\partial P_i} \right) dP_i + \left( \frac{\partial \mu}{\partial P_E} \right) dP_E \\ & + \left( \frac{\partial \mu}{\partial D} \right) dD + \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right) dx + \left( \frac{\partial \mu}{\partial h} \right) dh \quad (15) \\ & + \Sigma \left( \frac{\partial \mu}{\partial N_i} \right) dN_i + \left( \frac{\partial \mu}{\partial M} \right) dM \end{aligned}$$

ここで、 $M$  は水の質量である。右辺第 2 項は内部圧、第 3 項は外部圧、第 4 項が静電場、第 5 項が重力場、第 6 項がファンデルワールス力場、第 7 項が浸透圧、第 8 項が表面張力に関する項である。化学ポテンシャルは、第 2 項を例にとると、次のようになる。

$$\begin{aligned} \mu_{P_i} &= \int_0^{P_i} \left( \frac{\partial \mu}{\partial P_i} \right) dP_i = \int_0^{P_i} \left[ \frac{\partial}{\partial P_i} \left( \frac{\partial G}{\partial M} \right) \right] dP_i \\ &= \int_0^{P_i} \left[ \frac{\partial}{\partial M} \left( \frac{\partial G}{\partial P_i} \right) \right] dP_i \quad (16) \\ &= \int_0^{P_i} \left( \frac{\partial V}{\partial M} \right) dP_i = \int_0^{P_i} v dP_i \end{aligned}$$

ここで、 $G$  はギブスの自由エネルギーである。

#### 4. 土壌水の全化学ポテンシャルの定義をめぐって

1964 年、国際土壌学会土壌物理部門は、土壌水に関連する諸述語を規定した委員会報告を公表した。そのなかで、土壌水の全化学ポテンシャルは、「着目する土壌水の単位質量を、自由水面まで可逆的に運ぶに要する仕事」として定義された。著者は、この定義が誤りであることを指摘した。

全化学ポテンシャルは、仕事として取り出せる部分とそうで無い部分があり、化学ポテンシャルそのもので定義しなければならないことを、具体例を示して説明した。(7)式で示した全化学ポテンシャルの中で、重力((8)式)、ファンデルワールス力((11)式)、静電気力((12)式)による引力作用に起因する化学ポテンシャルは仕事として定義可能だが、他の化学ポテンシャル項は仕事で定義できない。圧力によって微小仕事  $dW$  をするには、例えば、Fig. 2 に示すように、体積が  $A$  から  $B$  に微小変化させる必要がある。

$$dW = p dV = p \int d\alpha dn \quad (17)$$

ここで、 $p$  は系内の圧力、 $d\alpha$  は微小表面積、 $dn$  は表面の法線方向に変位する微小距離、 $dV = \int d\alpha dn$  である。 $p \int d\alpha$  は圧力が表面に及ぼす力で、 $dn$  はその力で動く距離だから、力  $(p \int d\alpha) \times$  移動距離  $(dn) =$  仕事となる。 $p$  を変化量として一般化すると、仕事  $W$  は次式となる (フェルミ, 1973)。

$$W = \int p dV \quad (18)$$

一方、内部圧、外部圧の化学ポテンシャルは、(13)式、(14)式のように  $\int p dV$  ではなく  $\int v dp$  で示される。これは、化学ポテンシャルだが仕事ではない。また、溶質の寄与項((9)式)は混合のエントロピー効果による化学ポテンシャル低下、表面張力の寄与項((10)式)は面力による圧力低下に起因し、何れも仕事ではない。土壌水の全化学ポテンシャルは、仕事としてではなく、同一温度の自由水を基準とした化学ポテンシャルとして定義せねばならない。

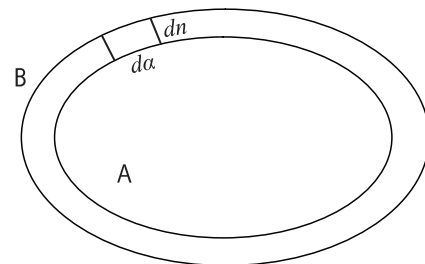


Fig. 2 体積の微小増加。A: 増加前, B: 増加後,  $d\alpha$ : 微小面積,  $dn$ : 微小変位距離。

Infinitesimal increase of volume. A: before increase, B: after increase,  $d\alpha$ : infinitesimal area,  $dn$ : infinitesimal increase of distance.

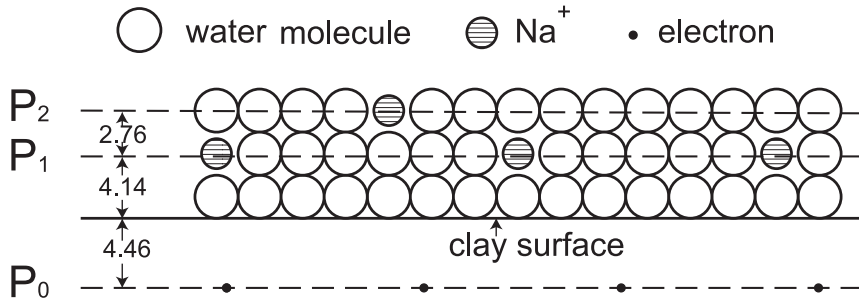


Fig. 3 粘土表面へのイオン吸着モデル。(論文の原図を改変・Iwata 1995b, Figure 2.23; 岩田 1973, 第 IV-2 図; Iwata 1974a, Figure 2)  
Ion adsorption model on a clay surface.

### 5. 粘土粒子に吸着された水分子に対する熱力学の適用

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \tag{19}$$

粘土粒子近傍の吸着水量とその化学ポテンシャルの関係などを理論的に解明するためには、粘土粒子近傍の電位とイオン分布を知る必要がある。つまり、 $\mu_0, \mu_C, \mu_I$  と関係する。まず、粘土粒子近傍の電位とイオン分布を計算し、ついでその値を用いて吸着水分子層数とその化学ポテンシャルの関係を求め、その値と測定値を比較した。

#### 5.1 粘土粒子近傍のイオンの分布

モンモリロナイトの負電荷面を想定して Fig. 3 の層状吸着モデルを設定し、単純化のため拡散二重層内のイオンは 1 価の Na のみとする。他のモデルが点電荷を仮定した連続体モデルであるのに対し、このモデルの特徴は、水分子の大きさを単位とした層状モデルである点にある。平板の表面電荷密度  $\sigma$  と電場  $E$  の関係式

と、微小幅  $\Delta x$  内の電荷密度  $\rho$  とその間の電場増加量  $\Delta E$  の関係式(近藤ら, 1992)

$$\Delta E = \frac{\rho \Delta x}{\epsilon} \tag{20}$$

を用いて (SI 単位系), 各層毎の電場と電位の式を立て、各層の電荷密度  $\rho_i$  に次の Boltzman 分布を適用する。

$$\rho_i = \rho_n \exp\left(-\frac{ez\phi_i}{kT}\right) \tag{21}$$

ここで、 $\rho_n$  は、最表層の電荷密度、 $e$  は電気素量。電荷密度は Na イオン濃度と同じ。これらの連立式を解いて、イオン分布と電位分布を求めた。なお、論文では静電単位系が用いられているため、(19) 式と (20) 式に関連する式には係数が乗じられている。

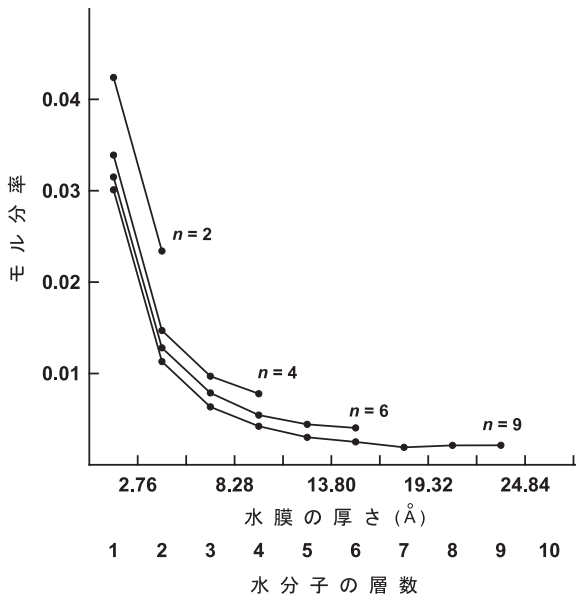


Fig. 4 粘土表面吸着水中のイオン分布。図中  $n$  は、吸着水膜層数を表す。(岩田 1973, 第 IV-4 図; Iwata 1974a, Figure 4 を改変)  
Ion distribution in adsorbed water on a clay surface.  $n$  in the figure denotes number of water film.

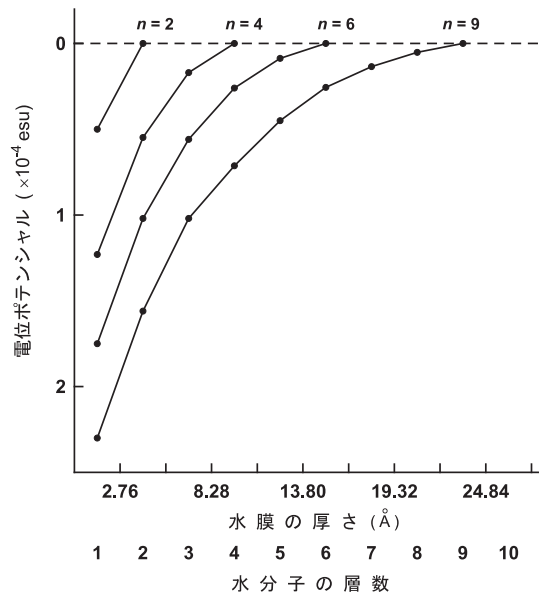
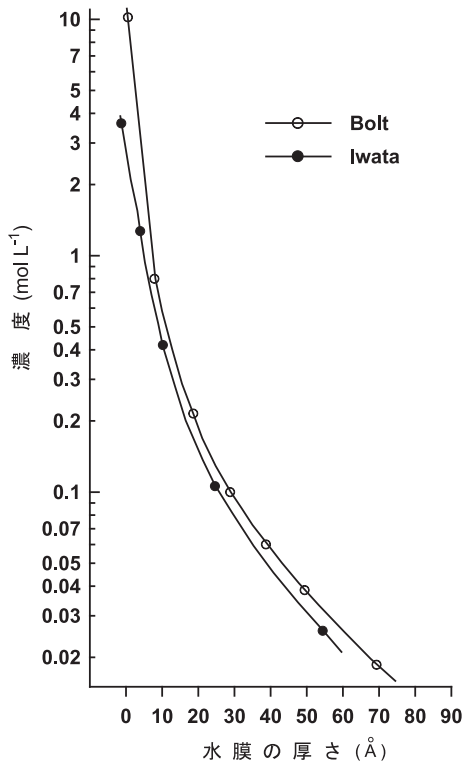
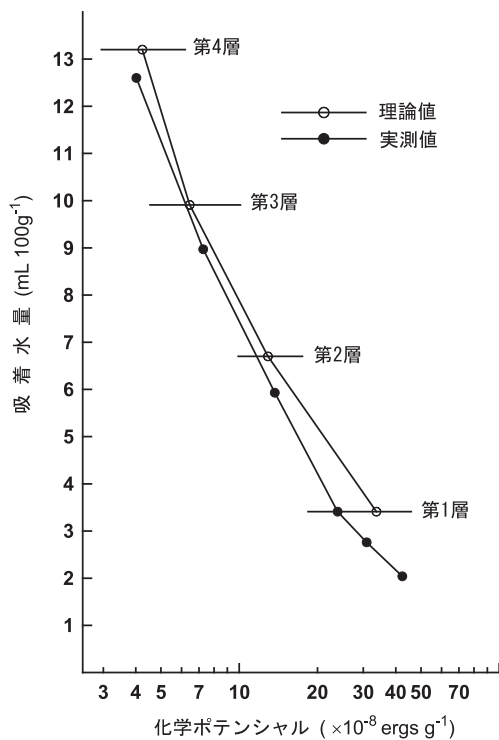


Fig. 5 粘土表面吸着水中の電位分布。図中  $n$  は、吸着水膜層数を表す。(岩田 1973, 第 IV-5 図; Iwata 1974a, Figure 6 を改変)  
Electric potential distribution in adsorbed water on a clay surface.  $n$  in the figure denotes number of water film.



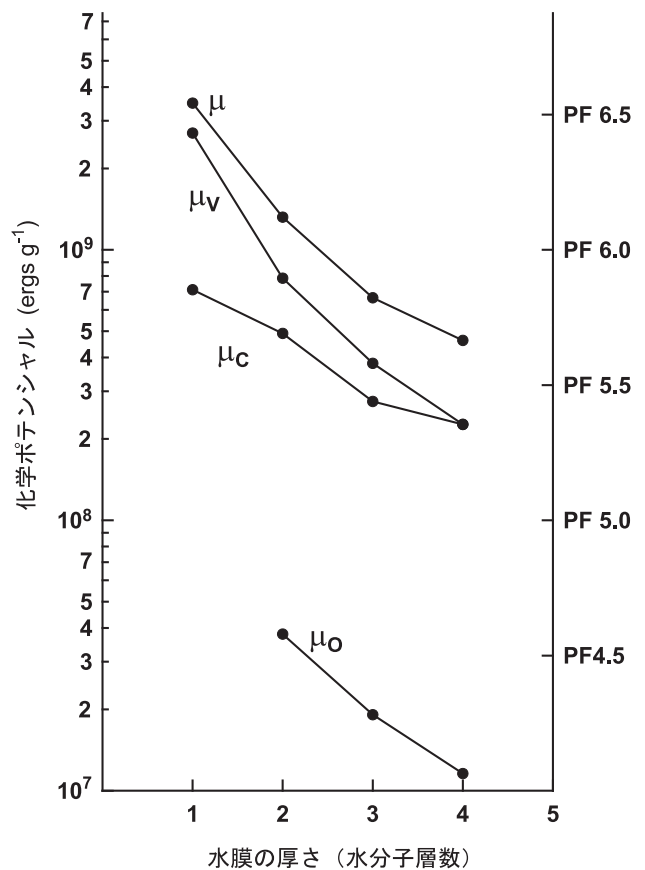
**Fig. 6** 外液濃度を 0 としたときの拡散二重層中カチオンの濃度分布計算値。(岩田 1973, 第 IV-6 図)  
Calculated cation concentration distribution in diffuse double layer at 0 outer solution concentration.



**Fig. 7** 粘土表面吸着水の化学ポテンシャル。理論値の層数は、計算条件の水吸着層数を表す。(岩田 1973, 第 IV-7 図; Iwata 1974b, Figure 1)  
Chemical potential of adsorbed water on a clay surface. Number of layer for theoretical value denotes number of water molecule layer in calculation.

粘土の表面電荷密度を  $1.15 \times 10^{-7} \text{ meq cm}^{-2}$  と仮定したイオンおよび電位の分布を Fig. 4, Fig. 5 に示す。吸着水膜の厚さが 2 分子層から 9 分子層までの結果である。粘土表面に最も近い層のイオン濃度は、水膜が厚くなるにつれて一定の値に近づく。また、その層の電位は、水膜の厚さの増加とともに増大して行く。

外液濃度を 0 にしたときの拡散二重層内カチオン濃度分布の計算結果を Fig. 6 に示す。比較のためにのせた Bolt らの結果とほぼ似た結果を得ている。著者が Fig. 3 に示すように、イオンと水分子の大きさを考慮したモデルを用いている注<sup>2</sup>のに対し、Bolt らはイオンの大きさを無視した Gouy 理論を用いて計算した。10 Å 以下の距離においては、明らかに Bolt らの濃度が大きくなっている。1 分子層目の Bolt らの値は、モンモリロナイトの電荷密度を 1 分子層内の濃度に換算した値の 3 倍以上大きく、不合理である。これは、Bolt らが、イオンの大きさを考慮しないために生じている。著者らの計算によれば、カウンターイオンの 45% が粘土表面にあることになる。



**Fig. 8** 粘土表面吸着水の化学ポテンシャルとその低下要因。水分子層数は、計算条件の層数を表す。μ は全ポテンシャル、μ<sub>v</sub> はファンデルワールス場のポテンシャル、μ<sub>c</sub> は静電場のポテンシャル、μ<sub>0</sub> は溶質によるポテンシャル低下量。(岩田 1973, 第 IV-13 図; Iwata 1974b, Figure 7 を改変)  
Chemical potential of adsorbed water on a clay surface and factor of its decrease. Number of water molecule layer denotes number of water molecule layer in calculation.

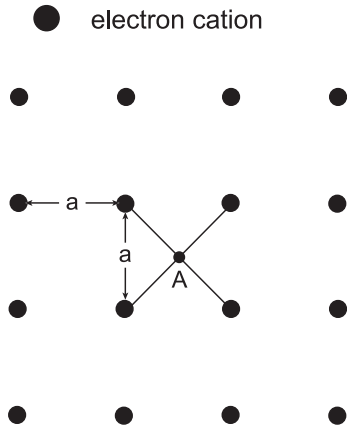


Fig. 9 平面上の電子あるいはイオンの格子状分布。(Iwata 1974b, Figure 3; 岩田 1973, 第 IV-13 図を改変)  
Lattice distribution of electron or ion in a plane.

注 2：イオンや分子の大きさを考慮することは、当たり前の様でもあり、それほど意味の無いことのようにも感じられるかも知れないが、その大きさを具体的に取り入れることにより、今日のナノサイエンス、ナノテクノロジーの発展がある。著者は、その重要性を感じていたものと思われる。

5.2 土壌水の化学ポテンシャルの計算

粘土表面吸着水の化学ポテンシャルを初めて理論的に計算し、Fig. 7 に示すように、実測値と良い一致を得ている。実測値は、硫酸デシケータ法を用いた。理論計算においては、吸着水の全化学ポテンシャルがどの位置でも等しいことから、最外層の水の化学ポテンシャルを計算した。ファンデルワールス力による化学ポテンシャルを(11)式で、溶質の化学ポテンシャルを吸着モデルで求めたイオン濃度と(9)式で、静電場による化学ポテンシャルを(12)式で求めた。最外層なので、内部圧は0である。それぞれの化学ポテンシャルを Fig. 8<sup>注3</sup> に示す。この結果から、次の事実を結論している。

1) 溶質による化学ポテンシャルの低下量は、電場およびファンデルワールス引力場による低下量と比較して、

無視しうる程小さい。

2) ファンデルワールス引力場による化学ポテンシャルの低下量は、水膜の厚さがきわめて小さな時には、電場による低下量より大きい。しかし、その差は、水膜の厚さが増大するにつれて急激に小さくなる。

十分に水で覆われて全化学ポテンシャルが0に近くなった場合、粘土表面近傍にはこれらの化学ポテンシャルによる低下量を補う大きな内部圧が発生<sup>注4</sup>していることになる。Fig. 8 の低下量を圧力に換算すると、数百～数千気圧 ( $10^9 \text{ erg g}^{-1} = \text{約 } 1000 \text{ 気圧}$ ) であるから、表面は非常な高圧であることが伺える。

5.3 粘土表面近傍における電場の不均一性

表面電荷密度  $\sigma$  の平面上の空間では、(19)式で示したように、電場の大きさは一様に  $\sigma/\epsilon$  であり、その方向も一様に平面に垂直となる。しかし、粘土表面上の電荷密度は均一ではないので、ミクロな立場では必ずしも一様にならない。平面上に Fig. 9 のように距離  $a$  離れた格子状に電子もしくはイオンが分布している場合、平面から垂直距離  $a$  程度までの空間における電場の大きさと方向は不均一となる。この不均一性により、粘土表面近傍の電場を模式的に描くと、Fig. 10 のようになる。この空間における電場の大きさは  $100\text{kV cm}^{-1}$  のオーダーであり、このような電場の向きの乱雑さは、吸着水分子の水素結合の形成、破壊、変形に影響すると考えられる (Iwata, 1995b)。なお、Fig. 10 は、Iwata らの「Soil-Water Interactions」(Iwata, 1995a, 1995b) の表紙絵にも用いられている。土粒子表面近傍の現象を研究する上で、著者が力説しなかった重要な結論である。

注 3：Fig. 8 中で  $\mu_0$  の水膜の厚さ  $l$  の値が記されていない。これは、この計算においてカチオンは  $\text{K}^+$  を用いて、粘土表面に近接した  $\text{K}^+$  イオンは、全て六角状の穴にはまりこみ、第 1 層には存在し得ないと仮定したためと考えられる。

注 4：十分な水膜厚さがあると、内部圧が高圧になるメカニズムの説明は先述したが、この部分は、著者が「説明しても皆わかってくれない」と良く嘆いていた点でかつ、重要視していた点である。ピーカーの中の水と比較するとわかりやすい。

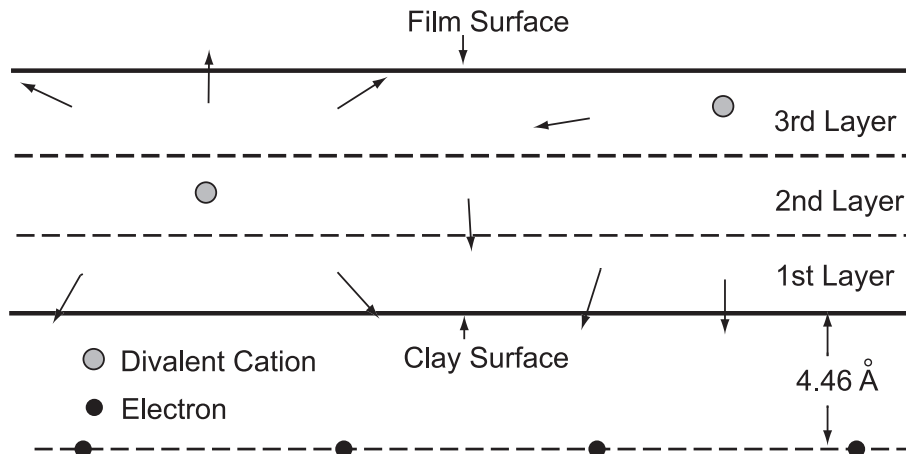


Fig. 10 粘土表面吸着水中における乱雑な電場の向き。(Iwata 1995b, Figure 2.40)  
Disordered direction of electric intensity in water adsorbed on a clay surface.

## 6. おわりに

著者はその後、凍結土層中の水移動に関する研究 (Iwata, 1980) や、粘土表面への水吸着の研究 (Iwata, 1989) を展開した。また、土壌水の熱力学と水移動・溶質移動に関して、著書「Soil-Water Interactions」(Iwata, 1995a, 1995b) にまとめている。また、「土のコロイド現象」(足立・岩田, 2003) の編者として書籍を監修し、その後の土壌科学・コロイド科学分野へと研究が引き継がれている。これらの著書は、関連研究の展開も数多く紹介されている。

著者が指摘したように、ミクロな領域では、水分子やイオンの大きさの考慮が必要である。Horn and Israelachvili (1981) は、分子間力の測定をし、2つの表面または粒子が液体を隔てて 2-3 nm (水分子 10 層くらい) 以内に接近すると、分子配列に起因する溶媒和力が生じることを示した (イスラエルアチピリ, 1996)。また、著者の指摘した粘土表面における高圧の発生は、1990 年代以降、ナノ細孔を扱う科学および工学分野でも独自に注目を集め、細孔中における凝固点上昇、密度上昇、化学反応の進行などの現象が明らかにされてきた (Miyahara and Gubbins, 1997; Miyahara et al., 2000; 金子, 2000; Kaneko, 2000)。これらの成果は、環境技術への応用展開にも大いに期待されている。

岩田さんは、熱力学を用いて、土壌水の不均一なエネルギー状態をそれまでに無い方法で明らかにした。今日では、他分野においても重要視される基本的な点を、1970 年代に発表していたのである。このような先鞭をつける研究は、自然に対する素朴な問いかけから始まる (岸本, 2008)。比表面積が大きくて電荷を持つ土の中の世界で、水はいったいどうなっているのだろうと不思議に思い、じっくりと思索したに違いない。科学する楽しさが原動力となっている。そうした岩田さんの思いの詰まった一連の論文を今一度読み返すことを是非薦めたい。なお、岩田 (1973) の研究所報告は、やや入手が困難であるので、必要な方は土壌物理学学会編集委員会まで連絡頂きたい。

一方で岩田さんは国立大学の法人化後の行く末を亡くなる直前まで憂えていた。その憂いどおり、この 5 年間で大学における研究環境も大きく変わってきてしまった。変化する社会情勢の中で研究のありかたを研究者仲間と話し合いながら、自ら良好な研究環境を作り続けることの大切さも岩田さんはよく語っていた。我々は岩田さんの研究に対する姿勢を忘れずに主体性を持って良好な研究環境を作りつつ、素朴に「土を科学する」態度を大切にしていきたいものだ。

## 引用文献

- 足立泰久・岩田進午 (2003): 土のコロイド現象. pp. 444, 学会出版センター, 東京.
- 有光敏彦 (1989): エネルギーと熱. pp. 262, 培風館, 東京.
- フェルミ E. (1973): フェルミ熱力学. pp. 152, 三省堂, 東京.
- Horn, R.G. and J.N. Israelachvili (1981): Direct measurement of structural forces between 2 surfaces in a non-polar liquid. *J. Chem. Phys.* 75: 1400-1411.
- イスラエルアチピリ, J.N. (1996): 分子間力と表面力. pp. 427, 朝倉書店, 東京.
- Iwata, S. (1972a): Thermodynamics of soil water: I. The energy concept of soil water. *Soil Science* 113(3): 162-166.
- Iwata, S. (1972b): Thermodynamics of soil water: II. The internal energy and entropy of soil water. *Soil Science* 113(5): 313-316.
- Iwata, S. (1972c): On the definition of soil water potentials as proposed by the I.S.S.S. in 1963. *Soil Science* 114(2): 88-92.
- 岩田進午 (1973): 土壌水に関する熱力学的考察. 農技研報 B24, 101-126.
- Iwata, S. (1974a): Thermodynamics of soil water: III. The distribution of cations in a solution in contact with a charged surface of clay. *Soil Science* 117(2): 87-93.
- Iwata, S. (1974b): Thermodynamics of soil water: IV. Chemical potential of soil water. *Soil Science* 117(3): 135-139.
- Iwata, S. (1980): Driving force for water migration in frozen clayey soil. *Soil Sci. Plant Nutr.* 26: 215-227.
- Iwata, S. (1989): Differential heat of water adsorption for montmorillonite, kaolinite and allophane. *Clay Minerals* 24: 505-512.
- Iwata, S. (1995a): Chapter 1. Energy concept and thermodynamics of water in soil, p.1-68. in *Soil-water interactions*. Iwata, S., T. Tabuchi and B. P. Warkentin, Marcel Dekker, New York.
- Iwata, S. (1995b): Chapter 2. Interaction between soil particles and soil solutions, p.69-153. in *Soil-water interactions*. Iwata, S., T. Tabuchi and B. P. Warkentin, Marcel Dekker, New York.
- 金子克美 (2000): ナノ細孔空間に制約された原子分子系の科学. *表面科学* 21(1): 2-9.
- Kaneko, K. (2000): Specific intermolecular structures of gases confined in carbon nanospace. *Carbon* 38(2): 287-303.
- 岸本忠三 (2008): 流行追うだけでは勝てぬ. 朝日新聞 11 月 21 日: 36.
- 近藤保, 大島広行, 村松延弘, 牧野公子 (1992): 生物物理化学. 三共出版.
- Miyahara, M. and K. E. Gubbins (1997): Freezing/melting phenomena for Lennard-Jones methane in slit pores: A Monte Carlo study. *J. Chem. Phys.*, 106(7): 2865-2880.
- Miyahara M., H. Kanda, T. Yoshioka and M. Okazaki (2000): Modeling capillary condensation in cylindrical nanopores: a molecular dynamics study. *Langmuir* 16: 4293-4299.
- 妹尾学 (1981): 荷電膜. 星猛, 木村尚史, 丹沢宏編, 化学増刊 92 人工膜. p.49-64, 化学同人, 京都.



## 要 旨

それまで不明瞭であった土壌水の化学ポテンシャルを理論的に明らかにし、そのエネルギー状態を示した岩田論文を紹介した。まず、理解の手助けのため、関連する熱力学的知識について述べた。土壌水の化学ポテンシャルは、重力、静電気力、ファンデルワールス力、溶質濃度、表面張力、内部圧、外部圧によって決まり、それぞれの寄与分を加算して与えられる。平衡状態においては、化学ポテンシャルはすべての位置で等しいが、それらの寄与分は、土粒子表面からの位置によって大きく異なる。また、1963年に国際土壌学会が提起した、土壌水ポテンシャルの定義に対して誤りを理論的に指摘している。モンモリロナイトに対する水分子の吸着モデルを提案し、粘土粒子近傍のイオン分布を示した。そして、吸着水分子の化学ポテンシャルの理論値を計算し、実測値と良く一致することを示した。

キーワード：土壌水，熱力学，化学ポテンシャル，電場，内部圧