



Title	土の中の物質移動（その4）：土中におけるイオンの交換吸着現象
Author(s)	石黒, 宗秀; 岩田, 進午
Citation	農業土木学会誌, 56(10), 87(1017)-94(1024), a2 https://doi.org/10.11408/jjsidre1965.56.10_1017
Issue Date	1988-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71040
Rights	© 社団法人 農業農村工学会
Type	journal article
File Information	56_1017.pdf



講座

土の中の物質移動 (その4)

—土中におけるイオンの交換吸着現象—

石 黒 宗 秀* 岩 田 進 午*

I. はじめに

土中のイオンはさまざまな動きをする。あるものは水と一緒に動く。あるものは、土に吸着したり、土から離れたりする。また、あるものは、土に強く吸着し、容易に離れなくなる。イオンの土への吸着は、土からのイオンの流出を妨げたり遅らせたりするため、地球上の物質循環に重要な役割を果たす。

土のイオン吸着機能は、肥料の効率的利用という観点から注目されてきた。とくに肥料三要素の窒素、リン酸、カリウムの土の中での挙動に関心が寄せられ、その現象の解明によって増収が図られてきた。土のイオン吸着機能は、農業に有利に働く場合と、不利に働く場合がある。たとえば、アンモニア態窒素イオンやカリウムイオンは、土に吸着保持されるため、作物がそれらを効率的に吸収することができる。一方、リン酸イオンは、火山灰土に強く吸着し、容易に離れなくなるため、作物が吸収しにくくなる。

また、土のイオン吸着機能は、公害対策面や環境保全面からも重要視されている。重金属イオンは、土に強く吸着されて土を汚染し、作物やそれを摂取した人体に甚大な害を及ぼす。肥料の湖沼への流亡は、湖沼富栄養化の一因となる。これらの問題は、われわれが健康にかつ豊かな自然環境を享受して生きていくために解決すべき重要問題である。肥料の流出量を予測し、流出防止対策を講じたり、重金属汚染土壌を改良したりするためには、土の吸着メカニズムを把握する必要がある。

肥料・重金属等のイオンと土の吸着メカニズムは多様

である。本章では、その吸着メカニズムをミクロな立場から土粒子の特性を探ることによって明らかにし、イオン移動に及ぼす吸着の影響について触れる。

II. 土の荷電特性

1850年、イギリス、ヨークシャーの農場主トンプソンは、土の塊の上から窒素肥料の硫酸アンモニウム（硫酸アンモニウム）の水溶液をかけて、下から滴り落ちる液滴を調べてみた。ところが出てきた液には、加えもしない硫酸カルシウムが含まれていた。硫酸アンモニウム溶液を加えたにもかかわらず、硫酸カルシウム溶液が出てきたということは、土の中に Ca^{2+} （カルシウムイオン）が何らかの形で保持されており、 NH_4^+ （アンモニウムイオン）が土の中に流入してくると、 NH_4^+ が Ca^{2+} の代わりに土の中に保持され、 Ca^{2+} が流出すると考えるほかない。土が陽イオンを取替えるこの現象は、当時としては余りにも突飛な印象を与え、近代有機化学の父として知られているリービヒすら、「起こりうべくも無い事実」として、実験結果そのものを認めようとしなかったほどである。この奇妙な現象を引き起こす原因は、粘土鉱物等の有する荷電に他ならない。上述の例では、土の中の粘土鉱物等負に帯電した物質が、静電気で土壌溶液中の陽イオンを吸着していたのである。

1. 粘土の荷電特性

粘土には、土中水の pH によって荷電量が変化することのない永久荷電と、土中水の pH によって荷電量が変化する変異荷電がある。永久荷電と変異荷電は、発生のメカニズムが異なり、粘土の構造と密接な関係をもって

(1) 粘土の種類と構造 粘土鉱物は、表-1 に示すように、結晶性粘土鉱物と、結晶構造が明らかでない非晶

* 農業工学研究所農地整備部 (いしぐら むねひで、いわた しんご)
イオン交換, 吸着, 粘土鉱物, 永久荷電, 変異荷電, 積極的交換, 消極的交換, CEC, AEC

表-1 粘土鉱物の種類

		粘土鉱物名
結晶性粘土鉱物	1:1型	カオリナイト・ハロイサイト
	2:1型	モンモリロナイト・バーミキュライト
非晶質粘土鉱物		アロフェン・イモゴライト*

* イモゴライトは、正しくは準晶質粘土鉱物に属する。

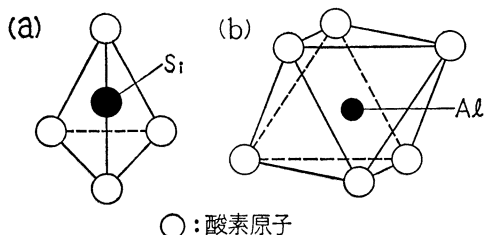


図-1 珪酸四面体(a)とアルミナ八面体(b)

質粘土鉱物に大きく分けることができる。

結晶性粘土鉱物は、珪酸四面体層とアルミナ八面体層が結合したものである。珪酸四面体層およびアルミナ八面体層は、それぞれ 図-1(a) および (b) に示した構造を基本単位とし、その基本単位が互いに連結して二次元的に広がったものである。珪酸四面体層とアルミナ八面体層が、1対1に結合したものが、1:1型粘土鉱物であり、アルミナ八面体層が珪酸四面体層にサンドイッチされたものが2:1型粘土鉱物である（図-2）。二次元的に広がった結晶性粘土鉱物の先端部分（端面、図-2）の原子は、隣に結合すべき結晶構造をもたないため、荷電を発現しやすい構造となっている。

非晶質粘土鉱物の代表であるアロフェンは、火山灰が化学的風化を受けて生成したもので、直径 3.5~5.5 nm（1 nm=10⁻⁹m）前後の球殻に 0.3 nm より大きい穴があちこちに開いた構造を持っている（図-3）。アロフェンは、1:1型粘土鉱物とよく似た化学構造を持つと見なされている。また、球殻の方々の穴に、結晶性粘土鉱物の端面に相当する、荷電を発現しやすい部分を多量に持っている。

(2) 永久荷電と変異荷電

① 永久荷電 永久荷電は、モンモリロナイト等の2:1型結晶性粘土鉱物の内部に発現する。永久荷電は、珪酸四面体層の Si⁴⁺ の一部がそれより価数の一つ少ない Al³⁺ に置きかわったり、アルミナ八面体層の Al³⁺ の一部がそれより価数の一つ少ない Mg²⁺、Fe²⁺ に置きかわることによって生ずる。なお、1:1型粘土鉱物の永久荷電の発現は、ごくわずかである。

② 変異荷電 変異荷電は、結晶性粘土鉱物の端面

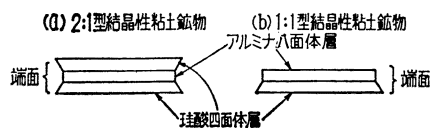
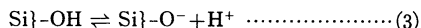


図-2 2:1型結晶性粘土鉱物(a)と 1:1型結晶性粘土鉱物(b)

や、非晶質粘土鉱物の表面に発現する。いずれも、粘土鉱物中の Al 原子、あるいは Si 原子 1個と結合した水酸基 (-OH) が荷電の発現に関与している。

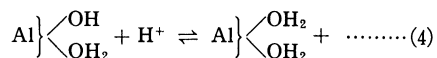
荷電の発現は、これら水酸基の水素イオン (H⁺) の電離あるいはそれらへの水素イオンの付加によって起こる。

粘土鉱物中の Si 原子と結合している水酸基の一部は、次式のように電離し、負荷電を発現する。



ここで、Si- は、Si 原子が粘土鉱物中の構造の一部であることを示す。水素イオン濃度が高くなると（pH が低くなると）、負荷電を発現している Si-O⁻ に水素イオンが結合しやすくなるため、反応が左辺側に進み、負荷電量が減少する。

一方、粘土鉱物中の Al 原子と結合している水酸基の一部は、次式のように H⁺ を付加し、正荷電を発現する。



水素イオン濃度が高くなると（pH が低くなると）、水酸基に水素イオンが付加しやすくなり、反応が右辺側に進み、正荷電量が増す。

(3) 式の Si-OH、(4) 式の Al-OH の水酸基は、溶液と直接接するため、溶液条件に敏感であり、イオン濃度が高くなると、吸着量が増える。また、溶液温度によっても吸着量が変化することが知られている。

2. 腐植・アルミニウムおよび鉄含水酸化物の荷電特性

土の中には、荷電を発現する物質として、粘土鉱物以外にも、腐植やアルミニウム、鉄含水酸化物（結晶水を含む酸化物）がある。これらは、いずれも変異荷電を有し、粘土鉱物の変異荷電と同様に、荷電量は pH に依存

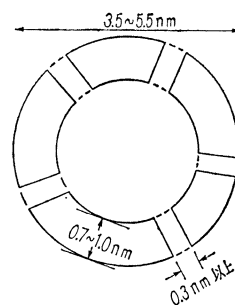


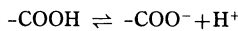
図-3 アロフェンの単位粒子の構造

表-2 土の持つ荷電とその発現場所

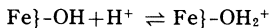
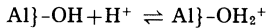
	荷電発現メカニズム	荷電発現場所
永久荷電	Si^{4+} の Al^{3+} による置換 Al^{3+} の Fe^{3+} ・ Mg^{2+} による置換	2:1型結晶性粘土鉱物内部
変異荷電	H^+ の電離・付加	
	$\text{Al}\text{-OH}_2^+ \quad \text{Si}\text{-O}^-$	結晶性粘土鉱物端面
	$\text{Al}\text{-OH}_2^+ \quad \text{Si}\text{-O}^-$	非晶質粘土鉱物表面
	$-\text{COO}^-$	腐植表面
	$\text{Al}\text{-OH}_2^+ \quad \text{Fe}\text{-OH}_2^+$	アルミニウム・鉄含水酸化物表面

する。

① 腐植：腐植が帯電するのは、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$) を多量に含むからである。カルボキシル基は、次式のように電離し、負に帯電している。



② アルミニウムおよび鉄含水酸化物：これらの含水酸化物は、通常の土にはあまり多量に存在しない。わが国の土では、沖縄の赤黄色土および火山灰土の表層土のみに多量に存在する。これらは、次式のように電離し、正に帯電している。



3. 陽イオン交換容量・陰イオン交換容量

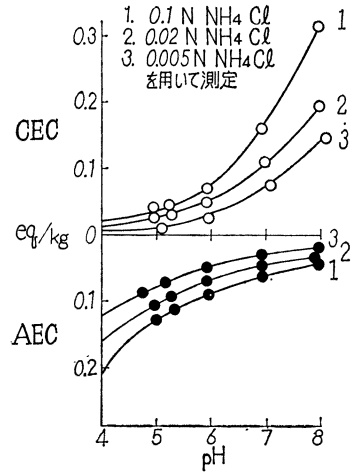
土の荷電量は、乾土 1 kg 当りの当量 (eq) で表される。ここで、1 当量は、単位荷電（電子 1 個あるいは、それと釣り合う正荷電）がアボガドロ数個 (6.02×10^{23} 個) 存在することを示す。たとえば、0.1 eq/kg の土 1 kg は、1 価のイオンを $6.02 \times 10^{23} \times 0.1 = 6.02 \times 10^{22}$ 個吸着できるわけである。

土が持つ負荷電量を陽イオン交換容量 (CEC)、土が持つ正荷電量を陰イオン交換容量 (AEC) と呼ぶ。土の陽イオン交換容量・陰イオン交換容量は、土を構成する粘土鉱物や腐植の種類や含量によって異なる。表-3 に主要な粘土鉱物、腐植およびわが国の代表的な土の陽イオン交換容量・陰イオン交換容量の概略値を示す。

表-3 主要粘土鉱物・腐植およびわが国の代表的土壌の陽イオン交換容量・陰イオン交換容量の概略値

	陽イオン交換容量 (CEC) eq/kg	陰イオン交換容量 (AEC) eq/kg	備 考
モンモリロナイト	0.8~1.5	0.05~0.1	CEC: 永久荷電 AEC: 変異荷電
カオリナイト	0.03~0.15	0	変異荷電
アロフェン	0.2~0.3	0.1~0.2	変異荷電 数値は pH 5.4 の値
腐植酸	2.0~3.0	0	変異荷電
赤黄色土	0.1~0.3	0~0.02	
黒ボク土	0.08~0.4	0~0.08	
灰色低地土	0.15前後	—	
グライ土	0.15~0.3	—	
褐色森林土	0.16~0.45	—	

(Grim⁹⁾, 和田¹⁰⁾, 熊田¹¹⁾, 岩田⁹⁾ の値を使用。)

図-4 アロフェン、イモゴライトを主成分とする火山灰土の荷電特性(和田・岡村¹⁰⁾による)

変異荷電の多い土では、イオン交換容量が、土中水の pH・イオン濃度に依存する。その例として、アロフェン・イモゴライトを主要粘土鉱物として持つ火山灰土の陽イオン交換容量・陰イオン交換容量の pH・濃度依存性を図-4 に示す。pH が高くなるに従って、陽イオン交換容量が増加（負荷電量が増加）し、陰イオン交換容量が減少（正荷電量が減少）している。また、イオン濃度が高くなるに従って、陽イオン交換容量・陰イオン交換容量とも増加していることがわかる。

III. イオン交換と吸着力

前節で述べたように、土中の粘土や腐植は荷電を持っており、その荷電と反対符号のイオンを静電気力で吸着している。そのため、荷電を持つ表面近傍（吸着相）のイオンの濃度は、その外側の土中水（外液）のそれより高い。

負の荷電を持つ土は、たとえば、 K^+ 、 Ca^{2+} などの陽イオンを吸着している。これらの陽イオンは、別の陽イオン（たとえば Na^+ 、 Mg^{2+} ）が吸着相に近づくと容易に交換され、外液を通して系外に出て行く。これをイオン交換という。

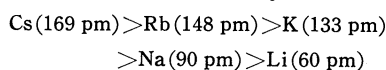
イオンの吸着力はイオン種ごとに異なるが、吸着力の弱いイオンでも、濃度が高ければ吸着している他種のイオンと容易に交換吸着できる。つまり、イオン交換は可逆的な反応である（後述する特異吸着イオンは例外）。

1 価の陽イオンと 2 価の陽イオンの間では、2 価の陽イオンの方が吸着力が強い。これは、荷電量が多いほど（価数が大きいほど）静電気力が強くなるためである。

一例として、モンモリロナイトを主要粘土鉱物として持つ土の Na^+ と Ca^{2+} の交換吸着を 図-5 に示す。図の実測点とそれを結ぶ点線は、等温条件下で Na^+ と Ca^{2+} の混合溶液を用いて、外液の総濃度（総濃度 = Na^+ 濃度 + Ca^{2+} 濃度）を一定にした場合の、 Na^+ の外液濃度割合と Na^+ の吸着量割合の関係を示したものである。図の点線を交換等温線といい、横軸は、外液の全濃度に対する Na^+ 濃度の割合、縦軸は、全吸着量に対する Na^+ 吸着量の割合を示す。この交換等温線から、全範囲で Na^+ の吸着量割合（縦軸の値）が外液濃度割合（横軸の値）よりも小さいことがわかる。つまり、 Ca^{2+} の吸着力が Na^+ のそれよりも強く、 Ca^{2+} が選択的に吸着しているのである。

なお、図-5 に点線で示した交換等温線と図の中心に点対称な線を描けば、それが Ca^{2+} の割合で示した交換等温線（図中の実線）となる。つまり、吸着力の強いイオンの割合で示せば、上に凸の曲線となり、吸着力の弱いイオンの割合で示せば下に凸の曲線となる。

また、同一の価数を持つ陽イオンであっても、吸着力は異なる。たとえば、1 価のアルカリ金属イオンは、イオン半径が大きいほど吸着力が強い。



() の中の値はイオン半径を表す ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$)。イオンは、その荷電によって極性を持つ水分子を周りに引きつけている。イオン半径が大きいほど周りに引きつける水分子の量が少なく、粘土表面の負荷電との静電的な力が強くなるため、上記の順序となるものと考えられ

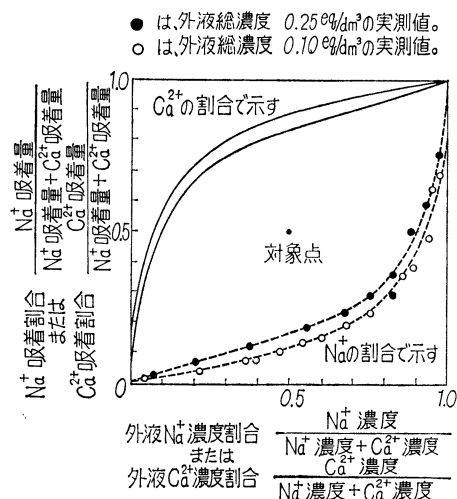


図-5 モンモリロナイト質土壌の Na^+ — Ca^{2+} 交換等温線 (Sun-Ho Lai *et al.*¹²⁾ による)

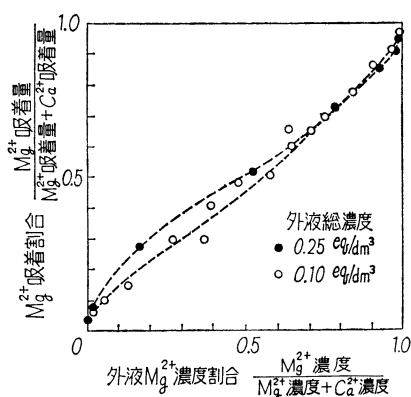


図-6 モンモリロナイト質土壌の Mg^{2+} — Ca^{2+} 交換等温線 (Sun-Ho Lai *et al.*¹²⁾ による)

ている。

一方、2 価のアルカリ土類金属イオン (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) 間には、1 価の陽イオン間ほど明らかな差異は認められない。たとえば、 Mg^{2+} と Ca^{2+} の交換等温線は 図-6 に示すように勾配 1 の直線に近く、両イオン間で吸着力にほとんど差がないことがわかる。

IV. 特異吸着

重金属イオンやリン酸イオンは、土に一度吸着すると、非常に離れにくくなり、不可逆な反応を示すことがある。このような吸着は、静電気力に基づく可逆的な反応と区別して、特異吸着と呼ばれている。特異吸着は、粘土鉱物や腐植の表面に突き出た変異荷電によってもたらされる。

その他の不可逆な吸着に、 $\text{K}^+ \cdot \text{NH}_4^+$ の、2 : 1 型結晶性粘土鉱物の層間への吸着がある。これを、 $\text{K}^+ \cdot \text{NH}_4^+$ の固定と呼んでいる。

1. 重金属イオンの特異吸着

土の中に投入された重金属イオンは、その多くが有機酸イオンと反応したり、他のイオンと反応して沈澱物を形成したりする。いずれの生成物も、一般に、水に溶けにくく、したがって、動きにくい。そのため、土がひとたび重金属に汚染されると、重金属を除去するために長年月を要することになる。また、これらの反応は、酸化還元電位や pH に大きく影響される。重金属の土の中での挙動を知るためには、まず、これらの反応に注意する必要がある。

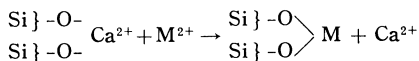
重金属の特異吸着は、負の変異荷電を持つ粘土鉱物や腐植の存在のもとで生ずる。しかし、2 : 1 型粘土鉱物の永久荷電に対しては、他の陽イオンと同様に、可逆的な反応を示す。これらの理由は、永久荷電が粘土鉱物の内

表-4 イオンの吸着

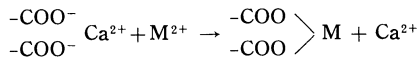
	吸着メカニズム	吸着位置	吸着物質
可逆的な吸着	静電気力による吸着	荷電発現位置近傍の吸着相	多くのイオン
不可逆的な吸着	表面に突き出た荷電発現原子との結合（特異吸着）	変異荷電発現位置	重金属イオン リン酸イオン
	2:1型粘土鉱物層間にはまり込む(固定)	永久荷電を持つ2:1型粘土鉱物層間	カリウムイオン アンモニウムイオン

部に位置し、直接重金属と接することができないのに対し、変異荷電が表面に突き出ており、重金属イオンと接することができるためである。すなわち、重金属イオンは、水酸基（-OH）の電離した粘土鉱物面や、カルボキシル基（-COOH）の電離した腐植表面に、静電気力によって吸着すると共に、次式のように表面に突き出た原子と結合する。

粘土鉱物への特異吸着



腐植への特異吸着



ここで、 M^{2+} は、重金属イオンを示す。

重金属イオンの中でも、特異吸着されやすいものと、そうでないものがある。鉛（ Pb^{2+} ）・銅（ Cu^{2+} ）は特異吸着されやすい。一方、コバルト（ Co^{2+} ）・カドミウム（ Cd^{2+} ）は特異吸着されがたく、イオンの大部分は、重金属以外の陽イオンと同じように振舞い、その吸着は可逆的である。また、重金属イオンが特異吸着される度合は、腐植・カオリナイトより、アロフェン・ハロイサイトの方がはるかに高い。

2. リン酸の特異吸着

リン酸イオン（ H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} ）は、負の荷電を持ち、アロフェン・アルミニウムおよび鉄含水酸化物のように、正の変異荷電を発現する物質に特異吸着される。その吸着メカニズムは、次の二段階に分けて考えられている。

- ① 正の変異荷電部位に静電気力で吸着される。
- ② 時間の経過と共に、吸着リン酸は、その場所の原子と強く結合して容易に離れなくなる。

正の変異荷電を持つ火山灰土の農地に、リン酸肥料を施用しても、効率よく作物が吸収できないのはこのためである。

3. $\text{K}^+ \cdot \text{NH}_4^+$ の固定

$\text{K}^+ \cdot \text{NH}_4^+$ は 2:1 型結晶性粘土鉱物、とくにパーミキュライトの層間に強く吸着する。2:1 型結晶性粘土鉱物の表面には、酸素原子がほぼ六角形に配列し、その中

央にくぼみを作っている。そのくぼみの直径と $\text{K}^+ \cdot \text{NH}_4^+$ の直径がほぼ同じであるため、層間にサンドイッチされて他のイオンと容易に交換できなくなるのである。とくに、パーミキュライトは珪酸四面体層中の Si^{4+} の一部が Al^{3+} と置き換わっており、表面近傍に負荷電が存在するので、 $\text{K}^+ \cdot \text{NH}_4^+$ の固定が起こりやすい。なお、 $\text{K}^+ \cdot \text{NH}_4^+$ の固定は、リン酸の特異吸着と異なり、作物に徐々に有効利用され、養分供給の面から重要な役割を持っている。

V. 土に吸着するイオンの移動

土に吸着したイオンは、同符号の荷電を持つイオンが吸着相に近づいてイオン交換されない限り、その場を動くことはない。また、土に吸着するイオンを連続的に土中に流した場合の移動距離は、土に吸着しないイオンや水の移動距離と比べて短くなる。 Ca^{2+} と Na^+ のように、吸着力に差のあるイオンの交換反応を伴う移動では、 Ca^{2+} が流入する場合と Na^+ が流入する場合で、移動先端の移動距離や濃度分布が異なる。

1. イオン移動に及ぼす吸着の影響

陽イオンを 1 m^3 当り $q \text{ eq}$ 吸着し、陰イオンを吸着しない土に、陽イオン M^+ および陰イオン U^- の濃度が $C \text{ eq/m}^3$ の溶液を 1 m^2 の面積当り $V \text{ m}^3$ かけた場合の陽イオン M^+ と陰イオン U^- の移動距離を考えてみよう。ここでは、簡単のため、溶液浸透前に土の中には M^+ と U^- は存在せず、土中の体積含水率は常に θ であり、溶液中の M^+ は、浸透中に上層の土から順に完全に吸着していくものとする。浸透終了後の状態を図-7 に示す。

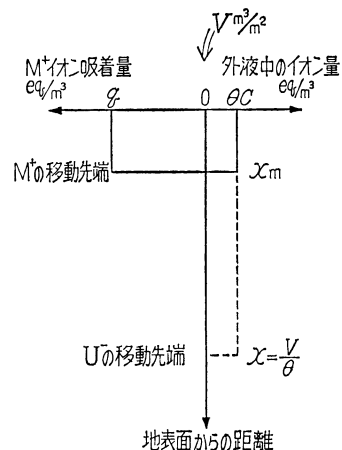


図-7 陽イオンを $q \text{ eq/m}^3$ 吸着する土に、陽イオン M^+ と陰イオン U^- の濃度が $C \text{ eq/m}^3$ の溶液 $V \text{ m}^3/\text{m}^2$ を浸透させた時の M^+ と U^- の移動先端。 θ は土の体積含水率を表す。

U^- の移動先端の距離 x は、土にかけた量と、浸透終了直後の土中の量が等しいから、

$$VC = x\theta C$$

つまり、

$$x = V/\theta$$

となる。一方、 M^+ の移動先端の距離 x_m は、土にかけた量と土中に分布した量が等しいから、

$$VC = x_m(\theta C + q)$$

つまり、

$$\begin{aligned} x_m &= VC(\theta C + q)^{-1} \\ &= \frac{V}{\theta} \left(\frac{q}{\theta C} + 1 \right)^{-1} \\ &= x \left(\frac{q}{\theta C} + 1 \right)^{-1} \end{aligned}$$

となる。

したがって、たとえば、 $\theta = 0.5$ 、 $V = 2 \text{ m}^3/\text{m}^2$ 、 $C = 10 \text{ eq/m}^3$ 、 $q = 100 \text{ eq/m}^3$ の場合、 x は 4 m、 x_m は 0.190 m となり、 M^+ が吸着により移動しにくくなっていることがわかる。土の吸着量が 2 倍の 200 eq/m^3 であれば、 x_m は 0.098 m となり、土の吸着量が増加すればするほどイオンは移動しにくくなる。

2. 積極的交換と消極的交換

前節では、浸透イオンは土の表層から順に土の中のイオンと完全に交換吸着する単純な場合を扱った。現実には、吸着力の強いイオンが吸着力の弱いイオンと交換吸着しながら浸透する場合と、その逆の場合では、浸透先端部分のイオン分布形状が異なる。III. の交換等温線で説明したように、土の中に 2 種類の吸着イオンがある場合、おのおののイオンの外液濃度と吸着量は平衡状態にあり、両者は 1 対 1 の関係にある。平衡状態は短時間で達成されるため、土の中のイオン移動では、常に外液濃度と吸着量の関係は、1 対 1 の平衡状態にあると考えてよい。吸着力の強弱による浸透先端部分のイオン分布形状の差異は、交換等温線の形状の差異で説明することが

できる。

土の中の陽イオンが全て Na^+ で、土中水の Na^+ 濃度が $C \text{ eq/m}^3$ の土の中に、 Ca^{2+} 濃度 $C \text{ eq/m}^3$ の溶液が浸透していく場合を考えよう。いま、土の中で溶液先端部分の Ca^{2+} の外液濃度勾配が一定で、 Ca^{2+} の外液濃度と吸着量が平衡して、図-8 の実線のような分布をしているものと仮定しよう¹⁾。ここで、溶液が浸透しても Ca^{2+} 分布形状が変化しないと考えるとどうなるか検討してみる。つまり、微小時間 Δt の後に、 Ca^{2+} 溶液が浸透して、 Ca^{2+} の外液濃度と吸着量の分布が図-8 の点線のように Δx だけ下方へ平行移動することができたものとする。この間に、先端に近い区間 $L-L'$ で新たに吸着した Ca^{2+} 量と、先端から遠い区間 $H-H'$ で新たに吸着した Ca^{2+} 量は、それぞれ図-8 に斜線で示した $S_L \text{ eq}$ と $S_H \text{ eq}$ である (区間 $L-L'$ と区間 $H-H'$ の距離は等しい)。明らかに、 $S_L > S_H$ で、先端に近い部分ほど微小時間 Δt の吸着量の増分は多い。吸着量の増分は、外液の Ca^{2+} の増分から供給されたものであるから、先端に近いほど上からの浸透による Ca^{2+} 供給量が多いはずである。しかし、外液濃度勾配が一定であるから、浸透によってもたらされる外液の Ca^{2+} の増分は $A-B'$ の間では一定であり、矛盾する。つまり、点線で示したような Ca^{2+} 分布の平行移動は起こり得ないことになる。実際には、先端に近いほど新たな吸着に消費される量が多いため、先端に近いほど微小時間当りの Ca^{2+} 外液濃度の増加量が少なくなる。つまり、 Ca^{2+} 溶液の浸透に伴って、外液濃度分布は急な濃度勾配を示すことになる (図-10(a))²⁾。これを積極的交換という。

同様に、 Na^+ 溶液が浸透していく場合の仮想分布図は、図-9 のようになる。浸透後の吸着量の増加分は、先端に近いほど少ないことが図-9 からわかる。つまり、上方から浸透してきた Na^+ は、先端に近いほど新たな吸着のために消費される量が少くないから、この場合も図-9

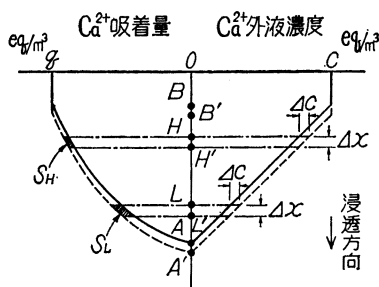


図-8 Ca^{2+} の吸着量と外液濃度の仮想分布図 (実線は初期値、点線は初期値が Δx だけ下方へ平行移動した値)

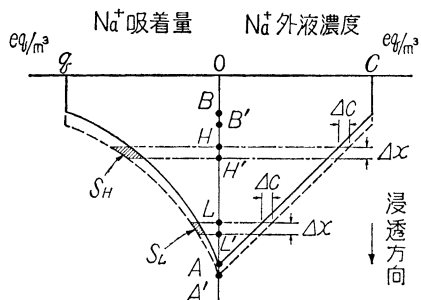


図-9 Na^+ の吸着量と外液濃度の仮想分布図 (実線は初期値、点線は初期値が Δx だけ下方へ平行移動した値)

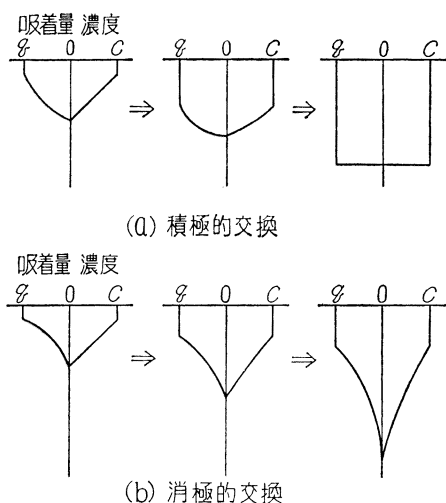
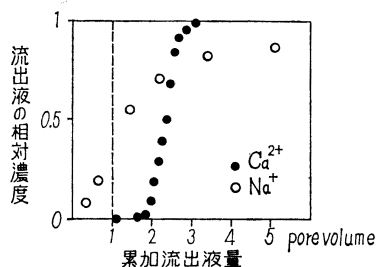


図-10 移動先端の時間変化と積極的交換・消極的交換

図-11 Ca^{2+} (積極的交換) と Na^{+} (消極的交換) の流出濃度曲線 (C.A. Bower *et al.*²⁾ の図を改変)

の点線で示すような Na^{+} 分布の平行移動は起こらない。先端に近いほど外液濃度の増大の速度が速く、 Na^{+} 溶液が浸透するにつれて、外液濃度分布は緩やかな濃度勾配を示すことになる (図-10(b))。これを、消極的交換という注2)。

図-11 は、積極的交換と消極的交換の実験例である。これは、 Na^{+} あるいは Ca^{2+} を吸着させた土を浸透実験装置に詰め、濃度 C の Ca^{2+} 溶液あるいは Na^{+} 溶液を浸透させたときの累加流出流量と流出液濃度の関係を表した図である。横軸が、試料土の全水分容積を基準として表した累加流出流量 (単位: pore volume; 1 pore volume = 試料の全水分容積)、縦軸が、流入液濃度を基準として表した流出液濃度である。点線は、土に吸着しないイオンが土の中を等速で流れた場合の仮想の流出濃度線である。●は、 Ca^{2+} の流出濃度曲線で、積極的交換の急な濃度変化をしている。○は、 Na^{+} の流出濃度曲線で、 Ca^{2+} の流出濃度曲線と比べて流出の開始が遅く緩やかな濃度変化を示す、消極的交換の場合である。

注 1) 溶液の陽イオンが、 Ca^{2+} と Na^{+} の2種類で、外液の Ca^{2+}

濃度と Na^{+} 濃度の和が常に一定だから、 Ca^{2+} の吸着量は III. で述べた交換等温線を用いて求めることができる。 Ca^{2+} の交換等温線は、図-5 の実線のように上に凸の曲線となるから、この場合の A—B 間の Ca^{2+} 吸着量分布は、図-8 のように描ける。注 2) もう少し厳密に説明すると、次のようになる。いま 図-8 と同様に、図-8'(a) のような Ca^{2+} の外液濃度と吸着量分布が形成されているものと仮定する。微小距離 Δx だけ上の濃度は ΔC だけ高い。 Ca^{2+} の移動は、溶液の下方への浸透と、吸着の組合さったものであるから、この両者を考えればよい。A—B 間を、微小区間 Δx に分割し、微小時間 Δt の間に、分割した外液の微小部分が Δx だけ下方に移動するものとする。つまり、図-8'(b)に示す位置 x の微小部分 Δx では、一つ上の微小部分 Δx の外液が移動し、外液濃度が ΔC 増加する。濃度が増加すると、吸着量も増加するから、外液から吸着相へ Ca^{2+} が移動し、平衡に達する (図-8'(c))。そのとき、位置 x の微小部分 Δx で質量保存則を Ca^{2+} に適用すると、次式が成立する。

$$\frac{\theta \Delta C \Delta x}{\text{上からの移動による増分}} = \frac{\theta \delta C_x \Delta x}{\text{外液の増分}} + \frac{\Delta q_x \Delta x}{\text{吸着量の増分}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 θ は土壌の体積含水率 (一定値)、 δC_x は平衡状態に達したときの外液濃度増加量、 Δq_x は平衡状態に達したときの単位体積当りの吸着量の増加量を示す。(6) 式を整理すると、

$$\delta C_x = \Delta C - \Delta q_x / \theta \quad \dots\dots\dots (7)$$

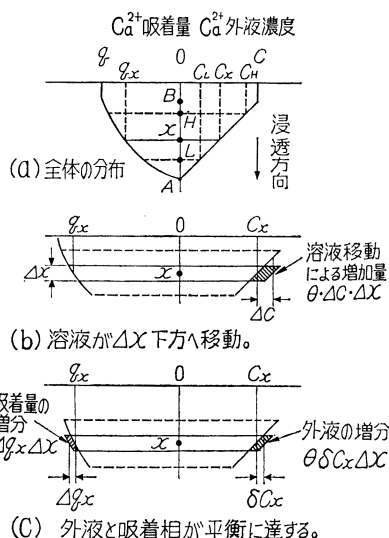
となる。吸着量 q_x は、外液濃度 C_x の関数だから、

$$\Delta q_x / \delta C_x = q'(C_x) \quad \dots\dots\dots (8)$$

と表すことができる。 $q'(C_x)$ は、縦軸を吸着量、横軸を外液濃度で表した Ca^{2+} の交換等温線の勾配である (図-9')。(8) 式の関係を (7) 式に代入して整理すると、次式を得る。

$$\delta C_x = \frac{\theta \Delta C}{\theta + q'(C_x)} \quad \dots\dots\dots (9)$$

先端から遠い位置 H の外液濃度を C_H 、先端に近い位置の濃度を C_L とすると (したがって、 $C_H > C_L$)、 Ca^{2+} の交換等温線は上に凸の曲線だから、

図-8' 微小時間 Δt における微小部分 Δx の Ca^{2+} 分布の変化

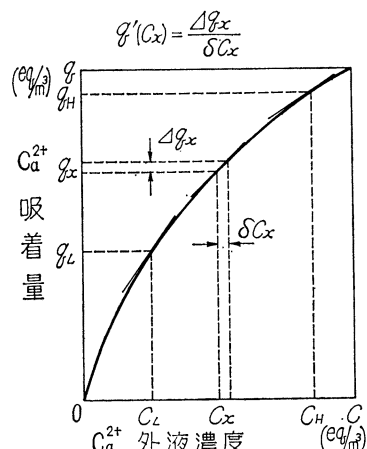


図-9' 濃度—吸着量関係で表した Ca^{2+} — Na^{+} 交換等温線 (常に次式が成立する)

$$q = \text{Ca}^{2+} \text{ 吸着量} + \text{Na}^{+} \text{ 吸着量}$$

$$C = \text{Ca}^{2+} \text{ の外液濃度} + \text{Na}^{+} \text{ の外液濃度}$$

$$q'(C_H) < q'(C_L)$$

である (図-9')。したがって、(9) 式から、

$$\delta C_H > \delta C_L \quad \dots\dots\dots(10)$$

となることがわかる。ここで、 δC_H 、 δC_L は、それぞれ、位置 H と位置 L での微小時間 Δt 後の外液濃度増加量を表す。つまり、先端から遠い高濃度部分の方が先端に近い低濃度部分より速く Ca^{2+} の外液濃度が上昇する。

外液濃度分布が変化したら、(9) 式中の ΔC は、これ以後位置によって異なる。しかし、(10) 式の結果から、高濃度部分ほど (9) 式の ΔC は大きくなることがわかるから、この後も、(10) 式は成立する。したがって、 Ca^{2+} 溶液が浸透するに従って、 Ca^{2+} の外液濃度勾配は急になり、図-10(a) のような変化を示す。

Na^{+} 溶液が浸透していく場合も同様に考えることができる。 Na^{+} の交換等温線は、下に凸の曲線だから、 $q'(C_H) > q'(C_L)$ となり、 Ca^{2+} の場合と逆に、 $\delta C_H < \delta C_L$ の関係を得る。

V. おわりに

土は、荷電を持ち、静電気力によってイオンを吸着する。静電気力による吸着は、可逆的で、容易にイオン種間で交換吸着する。しかし、重金属イオンやリン酸イオンは、土の変異荷電に特異吸着し、容易に離れなくなる。これは、それらのイオンが静電気力で吸着されることに加えて、変異荷電を発現する土の原子と結合するためである。 K^{+} ・ NH_4^{+} は、2:1 型結晶性粘土鉱物の層間に固定され、容易に離れなくなる (表-4)。イオンと土の吸着反応は、このように多様であるが、土の荷電特性や構造からかなりの程度理解できる。

土の持つ荷電と反対符号の荷電を持つイオンは、土に吸着するため、水や土に吸着しないイオンと比較して土の中での移動が遅れる。また、吸着力に差のあるイオン

間の交換吸着反応を伴う移動では、吸着力の大きいイオンが吸着しながら移動する場合と吸着力の小さいイオンが移動する場合ではイオン溶液先端の濃度分布が異なる。前者では急な濃度勾配、後者では緩やかな濃度勾配を取りながら移動する。

土の中での物質の交換吸着現象は、農業土木分野でも、重要であると思われる。永続的で周囲の環境と調和したよい農地を造成整備するためには、水収支ばかりでなく、物質の収支と土の中での物質の挙動に対する配慮を欠くことはできない。

本講では、土壌水中のイオンに対する土の吸着反応と、吸着を伴うイオンの移動について述べた。ここでは触れなかったが、イオンの移動には土壌間隙中で起こる水力学的分散や水みちの影響が無視できない場合が多い。これらの移動現象については、次講で述べられるであろう。

引用・参考文献

- 1) Bolt, G. H.: 土壌溶液と固相表面の反応, 土壌の可溶性成分の移動と集積, Bolt, G. H. and Bruggenwert, M. G. M. (Editors), 土壌の化学 (岩田訳), 学会出版センター, pp. 43~55, 139~156 (1980)
- 2) Bower, C. A., W. R. Gardner and Goertzen, J. O.: Dynamics of cation exchange in soil columns. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 21, pp. 20~24 (1957)
- 3) Grim, R. E.: Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill, p. 30 (1962)
- 4) 原田靖生: 土壌の陽イオン・陰イオン交換容量, 土肥誌, 55(3), pp. 273~283 (1984)
- 5) 飯村康二: 土壌中における重金属の動き, 渋谷政夫編著, 土壌汚染の機構と説明, 産業図書, pp. 161~195 (1979)
- 6) 飯村康二: フロフェンおよび火山灰土壌の酸性とイオン交換, 農技研報, B17, pp. 101~157 (1966)
- 7) 今井秀夫: リン酸吸着に関する最近の話題, 土肥誌, 53 (3), pp. 249~260 (1982)
- 8) 岩田進午: 土—巨大なイオン交換体, 科学, 50(3), pp. 173~181 (1980)
- 9) 岩田進午・前田 隆: 粘土鉱物と土粒子の物理化学的性質, 土と基礎, 33(4), pp. 80~87 (1985)
- 10) 岩田進午: 土のはなし, 大月書店, pp. 101~122 (1985)
- 11) 熊田恭一: 土壌環境, 学会出版センター, pp. 35 (1980)
- 12) Sun-Ho Lai, J. J. Jurinak and Wagenet, R. J.: Multicomponent cation adsorption during convective-dispersive flow through soils. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 42, pp. 240~243 (1978)
- 13) 和田光史: 土壌粘土によるイオンの交換・吸着反応, 日本土壌肥科学会編, 土壌の吸着現象, 博友社, pp. 5~58 (1981)
- 14) Wada, K. and Okamura, Y.: Measurements of exchange capacities and hydrolysis as means of characterizing cation and anion retention by soils, Proc. Int. Seminar on Soil Environment and Fertility Management in Intensive Agriculture, Soc. Sci. Soil Manure, Japan. Tokyo, pp. 811~815 (1977)
- 15) Wada, K.: Structural formulas of allophanes. Mortland, M. M. and Farmer, V. C. (Editors), International Clay Conference 1978, Elsevier, Amsterdam, pp. 537~545 (1979)
- 16) 和田信一郎: 粘土の化学的・物理的性質, 日本粘土学会編, 粘土ハンドブック第二版, 技報堂, pp. 107~131 (1987)
- 17) 山本克巳: 重金属の吸着現象における非晶質粘土の役割, 土肥誌, 53(4), pp. 355~366 (1982)

[1988. 7. 25. 受稿]

都市型社会における農村整備

佐藤 洋平

オランダは国土創造の永い歴史から国土の利用調整の時代へと歩いている。都市型社会は農村空間に多様な価値を求めるが、こうした都市型社会に向けたオランダ国土政策の展開の中で現在進められている農村地域政策について概説する。農村整備のための主要な政策手段として農地集団化と農村開発、干拓地の開発と土地利用、および管理同意の三つを取上げ、概説する。農産物の過剰供給の問題を抱えたオランダ農業の今日的状況の中で、ここで取上げた三つの政策手段はますます重要な意味を持つようになった。

(農土誌 56-10, pp. 61~70, 1988)

オランダ, 都市型社会, 農村整備, 土地開発法, ボルダー, 管理同意

キーワード

箱根用水における水利組織と水利秩序の形成と変遷

高瀬 和昌

静岡県三島近くに展開する箱根用水の灌漑区域は、水不足のたびに内部の争いを繰返しながらも、組織が分裂することなく今日まで運営されてきた。そこでは厳格な水利秩序の下でも話し合いで運用に手直しが加えられ、やがてそれが例となり、少しずつ変化を生じてゆく。秩序は固定していないのであるが、時間の経過と歴史的背景をも含めた視点で観察しなければ変化が見えないのである。農業水利を論ずる時は、この点に留意すべきであると強調したい。

(農土誌 56-10, pp. 71~76, 1988)

水利組織の発生, 水利秩序の形成, 水利紛争と和解, 水利秩序の変更

キーワード

(講座) 乾燥地における砂漠緑化と農業開発 (その1)

—乾燥地の分布と地域特性—

山本 太平・松田 昭美・神近 牧男

世界陸地の31%を占めると言われる乾燥地を認識し、世界における分布 (Meigs による) を紹介し、次に乾燥地の農業開発にとって基本的に必要となる自然環境要因から降水量と気温をとり、雨期乾期による雨の多少と夏季冬季の温度の高低との組合せを分析することにより、主としてアジアの乾燥地の地域特性を分類した。また、砂漠化の機構について、中国内蒙古毛烏素砂漠に例をとって具体的に述べ、農業開発上の種々の留意すべき事項を整理した。

(農土誌 56-10, pp. 77~85, 1988)

乾燥地, 農業開発, 乾燥気候, 砂漠化, 緑化

キーワード

(講座) 土の中の物質移動 (その4)

—土中におけるイオンの交換吸着現象—

石黒 宗秀・岩田 進午

土は、種々のイオンを吸着するため、それらのイオンの流出を妨げたり遅らせたりする。肥料成分や有害な重金属も、イオンのかたちで土に吸着されるため、施肥効率をよくしたり、環境保全を図るためには、土中でのイオン交換吸着現象の知識が重要となる。

ここでは、土のイオン吸着メカニズムを、ミクロな立場から土粒子の特性を探ることによって明らかにする。

また、イオン移動に及ぼす影響について述べ、吸着力の強弱によるイオン移動の差異について触れる。

(農土誌 56-10, pp. 87~94, 1988)

イオン交換, 吸着, 粘土鉱物, 永久荷電, 変異荷電, 積極的交換, 消極的交換, CEC, AEC

キーワード

(小講座) オゾン層と亜酸化窒素

陽 捷行

(農土誌 56-10, p. 86, 1988)

オゾン層, クロロフルオロカーボン, 紫外線, 亜酸化窒素, 窒素肥料

キーワード

×

×

×

×

×

×

×