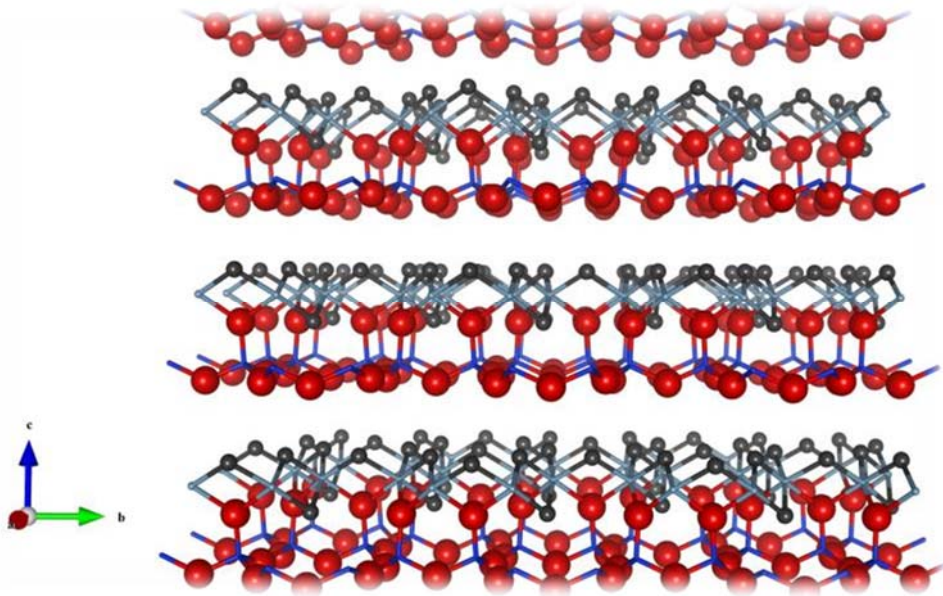


6. 二次鉱物の構造と性質



土の材料である岩石に含まれる造岩鉱物は地球表層で大量の水と反応すると変質する。変質の結果、新しい鉱物が生成する。新しくできた鉱物は一次鉱物とよばれるが、二次鉱物は土を土らしくしている物質である。

土の保湿性、可塑性、養分の保持などの大部分の機能は二次鉱物によって担われている。（図は VESTA によって作成。章末引用文献参照）

6.1. 二次鉱物

5章で述べたように、二次鉱物とは土の原料となった岩石には含まれず、土の生成過程で新たに生成した一群の鉱物をさす。土の原料となった岩石を母材 (Parent material) とよぶ。実際には土の母材となる岩石は火成岩だけとは限らない。火成岩が風化して生成した土が浸食されて海底に堆積して堆積岩となり、それが陸化して再度風化するということもありうる。このような場合には、もとの火成岩の風化によって生成した二次鉱物がほとんどそのまま堆積岩に引き継がれていることもあるので、一次鉱物と二次鉱物の区別はつけにくいことになる。実際、ある土に含まれる鉱物が上記の意味で一次鉱物であるのか二次鉱物であるのかの区別は、厳密にはつけがたいのであるが、岩石を火成岩に限定するならば、ある程度この混乱は避けることができる。つまり、火成岩には含まれず、それが風化して生成した土に含まれる鉱物を二次鉱物と考えるということである。このような二次鉱物の主要なものは、その化学組成や構造からおおよそ次のように分類できる。

- 1) 層状ケイ酸塩鉱物 (層状ケイ酸塩鉱物)
 - 1:1 型層状ケイ酸塩鉱物
 - 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物
 - 2:1:1 型層状ケイ酸塩鉱物
- 2) アロフェン, イモゴライト
- 3) 酸化物, 水酸化物鉱物
 - 鉄の酸化物, 水酸化物鉱物
 - マンガンの酸化物
 - アルミニウムの酸化物, 水酸化物鉱物
 - ケイ素の酸化物鉱物
- 4) 炭酸塩鉱物
- 5) 硫酸塩鉱物
- 6) リン酸塩鉱物
- 7) 塩化物鉱物

これらの二次鉱物のうち、地球上の土に普遍的に多く含まれ、土の骨格構造を形作るのは層状ケイ酸塩鉱物と酸化物, 水酸化物鉱物である。炭酸塩鉱物は、風化の過程で一次鉱物から溶出したカルシウムイオンが土壌中で炭酸イオンと反応して炭酸カルシウムとして沈殿することによって生ずる。また硫酸塩鉱物 (典型的なものは硫酸カルシウム) や塩化物鉱物 (典型的なものは塩化ナトリウム) は、これらの塩類を溶解した地下水が浸み上がり、土の表面から蒸発するときに析出することが多い。これらの鉱物は、土を下方に浸透する水よりも、土の表面からの蒸発によって土の中を上方に向かって移動する水の量が多いときに生成する。つまりこれらの鉱物は乾燥気候下の土に特徴的である。

6.2. 1:1 型層状ケイ酸塩鉱物

6.2.1. 1:1 型層状ケイ酸塩の構造

層状ケイ酸塩鉱物は、前章で述べたように火成岩に含まれるケイ酸塩鉱物の不調和溶解によって生成する。どの一次ケイ酸塩鉱物からどの二次層状ケイ酸塩鉱物が生成するというような対応関係はなく、生成条件によって、ひとつの一次鉱物から複数の二次鉱物が生成する。しかし、その名前の通り、二次層状ケイ酸塩を構成するポリケイ酸イオンは層状に重合したポリケイ酸イオンであり、一次鉱物の雲母鉱物と共通している。このため、母材中の雲母鉱物は二次層状ケイ酸塩鉱物の重要な給源である。

層状ケイ酸塩鉱物は、層状に重合したポリケイ酸イオン（図 6.1）が、層状の水酸化アルミニウム（図 6.2）に片側あるいは両側から結合した層状構造単位からなる鉱物である。この結合のでき方を図 6.3 に示す。この図の上の図に示すように、この結合では、層状ポリケイ酸塩層の頂点の酸素が、水酸化アルミニウム層の水酸化物イオンを押しつけるようにして結合しており、層状ポリケイ酸イオンと水酸化アルミニウム層が単純に重なったものではない。下の図は、このような結合によってできる層状ポリケイ酸塩の単位層の構造を示す。

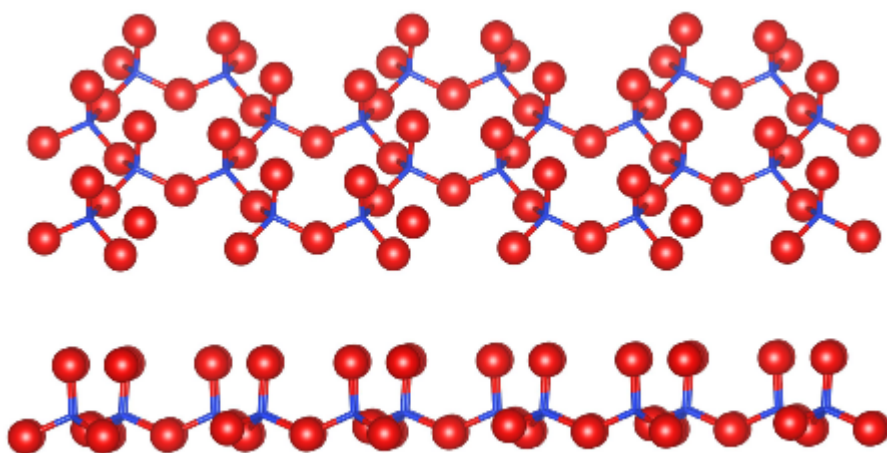
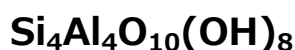


図 6.1 層状ケイ酸塩の基本構造。上は斜め上から見た図。下は同じ構造を真横から見た図。赤丸は酸素イオン。ケイ素は青い部分の中心。構造図は VESTA (Momma and Izumi, 2011) によって作図。この章および次章以下の構造図も同様。



図 6.2 層状水酸化アルミニウムの単位層を真横から見た図。各アルミニウムイオンが 6 個の水酸化物イオン（OH⁻）に配位され、それぞれの水酸化物イオンは隣接するアルミニウムイオンに共有されている。灰色の球が水酸化物イオン、アルミニウムイオンは 6 本の結合の中心部に存在。

層状水酸化アルミニウムの単位胞の組成式は Al₄(OH)₁₂ であり、層状ポリケイ酸イオンの単位胞組成式は Si₄O₁₀⁴⁻である。ケイ酸イオンが、水酸化物層の水酸化物イオンを置換するようにして結合しているので、水酸化物層の片側にポリケイ酸層が結合してできる構造の単位胞組成は



となる。このような構造を持つ層状ケイ酸塩鉱物は 1 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物とよばれる。

5 章でも 6 章でも、ケイ酸塩鉱物の構造を説明するときには「塩」としての性格を強調してきた。それでは層状ケイ酸塩鉱物はどのような「塩」なのであろうか。いうまでもなく陰イオンは層状ポリケイ酸イオンである。そして陽イオンはアルミニウムイオン (Al^{3+}) である。層状ポリケイ酸の頂点の酸素の持つ電荷は -1 であり、アルミニウムイオンの電荷は +3 である。図 6.3 に示されているように、1 つのアルミニウムイオンは 2 つの酸素イオンに結合しているが、それでもアルミニウムイオンの電荷はうまくバランスされない。ポリケイ酸イオンは層状であるので、頂点の酸素イオンの電荷をアルミニウムイオンだけできちんとバランスするようにアルミニウムイオンを結合させることはできない。結局、アルミニウムイオンは近接する 2 つの酸素イオンと結合し、それでも残るアルミニウムイオンの正電荷は水酸化物イオン (OH^-) で中和されているのである。つまり、層状ケイ酸塩鉱物は水酸化ポリケイ酸アルミニウム（昔の言い方では塩基性ポリケイ酸アルミニウム）、とすることができる。

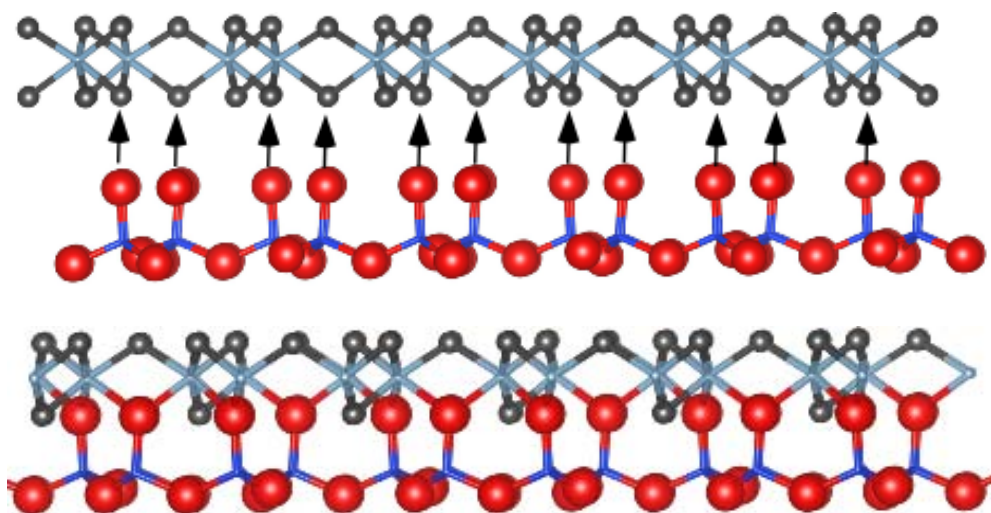


図 6.3 1 : 1 型層状ケイ酸塩における、ポリケイ酸塩層と水酸化アルミニウム層の結合（上）とそれによってできる層状ケイ酸塩鉱物の単位層の構造（下）。

土に含まれる層状ケイ酸塩鉱物は、このような単位層が 10 層ないし 100 層積層したものである。1 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の単位層の厚さは 0.7 nm であるので、この層が 100 層積層したとしても厚さは 70 nm = 0.07 μm しかならない。土に含まれる 1 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の、層に水平な方向の大きさは 0.05 μm ~ 2 μm 程度である。一般に大きな粒子ほど積層数が大きく、小さな粒子はほんの数枚の単位層からなることもある。層の水平方向の大きさと比較して厚さは数 10 分の 1 程度のことが多く、粒子は薄い板状である。

6.2.2. 1:1 型層状ケイ酸塩の種類 カオリナイトとハロイサイト

1 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の単位層の底面は全部酸素イオンであり、上面はすべて水酸化物イオンからなる。この単位層がうまく重なると、酸素イオンと水酸化物イオンの水素との間に水素結合が生じ、このような場合には 1 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の単位層は強固に結合し粒子は安定となる。このような性格の 1 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物はカオリナイトとよばれる。一方、安定な水素結合ができないような重なり方をすると、上下の単位層間の結合が弱いため、層間に水分子が侵入する。層間に水分子が単位層で侵入すると、単位層と水分子の厚さの合計はちょうど 1.0 nm となる。このような鉱物をハロイサイト (10 Å) とよぶ。また、安定な水素結合は生じていないが水分子は侵入し

ていないような鉱物はハロイサイト (7 Å) とよばれる。

6.3. 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物

6.3.1. 2:1 型層状ケイ酸塩の構造

水酸化アルミニウム層は上下対称であるので、両側から層状ポリケイ酸イオンが結合することが可能である。このような構造を持つ層状ケイ酸塩鉱物を 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物とよぶ。同様にして両側に結合してできる構造では $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ となる。2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の単位層の厚さは 1.0 nm である。

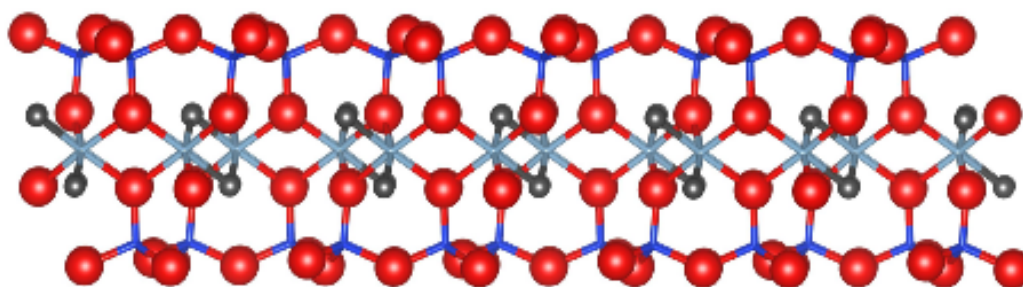


図 6.4 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の単位層の構造。赤球は酸素イオン，灰色球は水酸化物イオン。

土に含まれる 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の粒子もまた、図 6.4 に示すような単位層が何枚か重なってできたものである。2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の場合もまた、単位層の水平方向の広がりに対して積層数は少なく、鉱物粒子は薄い板状である。電子顕微鏡観察の結果によると、土に含まれる 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物は 1 : 1 型層状ケイ酸塩よりも、粒子の水平方向の大きさが同じ程度の場合には、より薄いことが多い。

図 6.3 や図 6.4 を注意深く見るとわかるように、層状ケイ酸塩の単位層はポリケイ酸イオンと水酸化物の層が単純に重なったものではない。ポリケイ酸イオンの、層に垂直な方向の Si-O が水酸化物層の OH の一部を置換して Al に直接配位している。もし単純に積み重なるのであれば、1 : 1 型層状ケイ酸塩の単位層は酸素イオン 4 層からなることになるが、図 6.3 からわかるように実際には酸素イオン 3 層からできている。同様に 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の単位層は酸素イオン 6 層ではなく 4 層からなる。

6.3.2. 四面体層と八面体層

ポリケイ酸イオンの層で、ケイ素に配位した酸素原子を結ぶと四面体ができ、同様にアルミニウムに配位した水酸化物イオンを結ぶと八面体となることから、それぞれ四面体層および八面体層とよばれる。ただし、上で述べたことからわかるように、独立した四面体層と八面体層が積層しているわけではなく、四面体層の頂点の酸素イオンは八面体層と共有されていることに注意しなければならない。

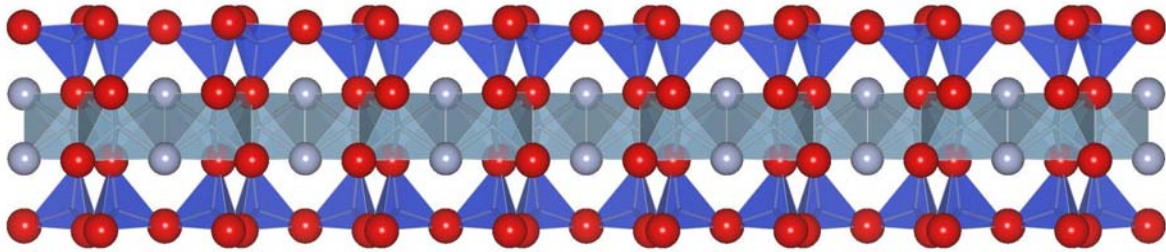


図 6.5 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の単位層の多面体表示。頂点の球は表示されないこともある。

1 : 1 型および 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の単位層は、図 6.6 のように略記されることもある。この図では台形部分がポリケイ酸層（四面体層）であり、長方形部分が水酸化アルミニウム層（八面体層）である。

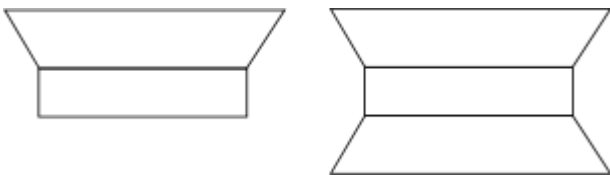


図 6.6 1 : 1 型鉱物と 2 : 1 型鉱物の単位層の略記の例。台形の部分がポリケイ酸層（四面体層），長方形部分が水酸化アルミニウム層（八面体層）。

6.3.3. 2 八面体鉱物と 3 八面体鉱物

これまで、層状ケイ酸塩鉱物は水酸化ポリケイ酸アルミニウムであるとしてきた。しかしこれは正確ではない。水酸化ポリケイ酸マグネシウムというべき層状ケイ酸塩鉱物も存在する。この鉱物では、八面体層が水酸化マグネシウムの単位層となっている。図 6.7 は、水酸化アルミニウムの単位層と水酸化マグネシウムの単位層を比較したものである。水酸化アルミニウム単位層の組成は $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、水酸化マグネシウムは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ である。いずれの構造でも、6 個の水酸化物イオンの中心に陽イオンが配置している。それに合わせて組成式を書くと、それぞれ、 $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ 、 $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ となる。これらの組成式と図 6.7 を比較すればわかるように、2 価の陽イオンであるマグネシウムイオンの場合には 6 個の OH の間にもれなくマグネシウムイオンが配置しているのに対し、3 価の陽イオンであるアルミニウムイオンの場合には陽イオンが配置可能なサイトの $2/3$ しかアルミニウムイオンが入っていない。

このような事情から、八面体層の陽イオンがマグネシウムイオンからなる層状ケイ酸塩鉱物を 3 八面体鉱物、アルミニウムイオンからなる鉱物を 2 八面体鉱物とよぶ。

1 : 1 型層状ケイ酸塩にも、2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物にも 2 八面体鉱物と 3 八面体鉱物が存在する。

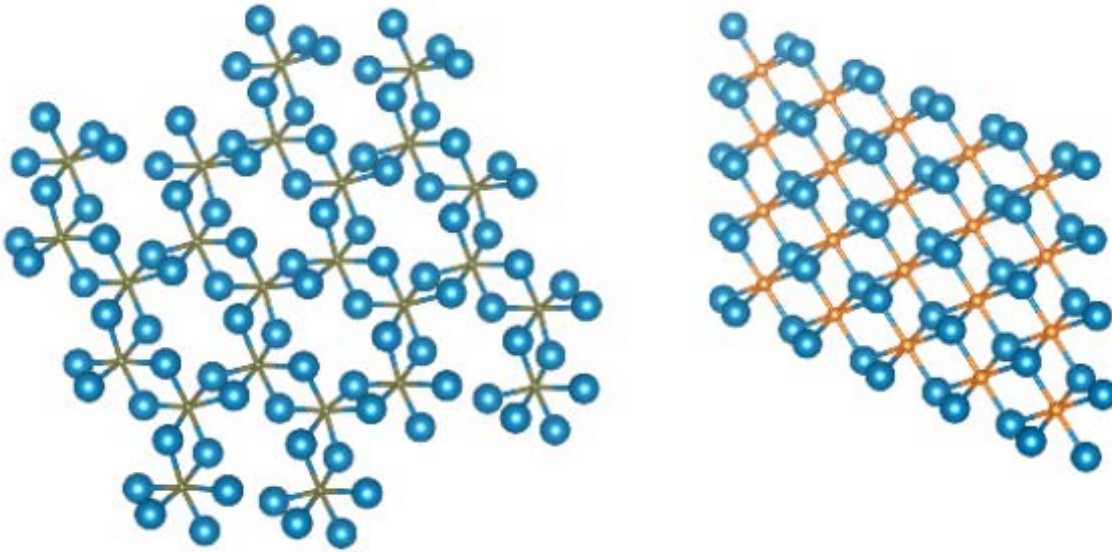
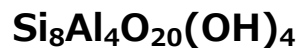


図 6.7 水酸化アルミニウムの単位層(左)と水酸化マグネシウムの単位層(右)。空色は水酸化物イオン。中心にあるのがアルミニウムイオン(左)およびマグネシウムイオン(右)

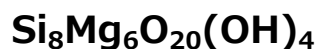
6.3.4. 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物における同型置換

図 6.8 は、2 八面体型の 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の単位層(図 6.4)から、繰り返し単位を切り出して示したものである。この単位の化学組成は



である。ケイ素は両側の四面体層にあり、アルミニウムは真ん中の八面体層にある。ケイ素と酸素、アルミニウムと酸素の結合は純粹のイオン結合ではないが、割り切ってイオン結合と考えるとケイ素は Si^{4+} 、アルミニウムは Al^{3+} という陽イオンとみなすことができる。いままでもなく酸素イオンは O^{2-} 、水酸化物イオンは OH^- であるので、上の構造の陽イオンの電荷の合計は +44、陰イオンの電荷の合計は -44 であり、この構造は電気的に中性である。

3 八面体型の 2:1 型鉱物の単位層の繰り返し単位の化学組成は



であり、マグネシウムが Mg^{2+} として存在していることを考えると、同じように正負の電荷は釣り合いが取れている。

しかし、土に含まれる 2:1 型鉱物では、骨格がこのような電気的に中性になるような組成を持つことはまれである。というのは、2 八面体鉱物の場合、四面体層の Si^{4+} の一部が Al^{3+} で置換されたり、八面体層の Al^{3+} の一部が Mg^{2+} や Fe^{2+} などで置換されたりしているからである。この結果、2 八面体鉱物の場合には



というような組成をもつことになる。O や OH の数は変化しないので、この組成は電気的に中性ではありえない。 $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ という、価数の小さいイオンによる置換が生じているので、正電荷が不足、つまり骨格が負電荷をもつことになる。この現象は同型置換とよばれる。そして、骨格の負電荷は、単位層表面の、同型置換部の近傍に何らかの陽イオンを吸着することによってバランスされている。いま、その陽イオンが 1 価の陽イオン M^+ とすると、2 八面

体型の 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の全体の組成は



となる。

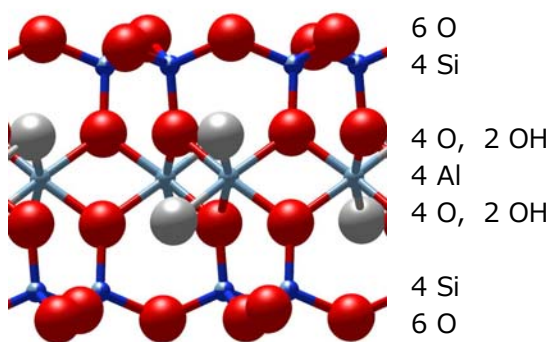


図 6.8 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の単位胞。

3 八面体型の 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物における同型置換は，四面体層においては $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ であり，八面体層においては $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ が代表的である。

これに対して 1 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の場合には，構造内の同型置換は存在しないか，存在したとしても少ない。1 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物構造中に，鉱物骨格の電気的中性を乱すような同型置換が存在するかについては現在でもまだ十分理解されていない。

6.3.5. 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物の分類 スメクタイト，バーミキュライト，イライト

土の 2 : 1 型層状ケイ酸塩鉱物は，化学組成と同型置換の量によって 3 つのグループに分けられる。スメクタイトグループ，バーミキュライトグループ，イライトグループである。

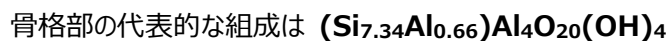
■ スメクタイトグループ

$\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ あたりの同型置換の数が 0.5~1.2 である。同型置換が主として四面体層で生じているか八面体層で生じているかによってさらに次のように細分化される。

モンモリロナイト 同型置換は主として八面体層で生じている。同型置換によって生じた負電荷は単位層と単位層の間に水和陽イオンを吸着することによってバランスされている。



バイデライト 同型置換は主として四面体層。同型置換によって生じた負電荷は単位層と単位層の間に水和陽イオンを吸着することによってバランスされている。



ノントロナイト 同型置換は主として四面体。同型置換によって生じた負電荷は単位層と単位層の間に水和陽イ

オンを吸着することによってバランスされている。

骨格部の代表的な組成は $(\text{Si}_{7.34}\text{Al}_{0.66})\text{Fe}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

■バーミキュライトグループ

$\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ あたりの置換の総数は 1.2~1.8。同形置換は主として四面体で生じている。同型置換によって生じた負電荷は単位層と単位層の間に水和陽イオンを吸着することによってバランスされている。

2 八面体型 骨格部の代表的な組成は $(\text{Si}_7\text{Al})(\text{Al}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

3 八面体型 骨格部の代表的な組成は $(\text{Si}_7\text{Al})\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

■イライトグループ

$\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ あたりの置換の総数は 1.4~2.0。同形置換は主として四面体で生じている。同型置換によって生じた負電荷は単位層と単位層の間にカリウムイオンを吸着することによってバランスされている。

骨格部の代表的な組成は $(\text{Si}_{6.8}\text{Al}_{1.7})(\text{Al}_3\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

6.3.6. スメクタイトとバーミキュライトにおける吸着陽イオンの特性

2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の単位層は同型置換のために単位層が負電荷を持ち、その電荷は電荷の近傍に陽イオンを吸着することによってバランスされている。層状ケイ酸塩鉱物の 1 つの粒子は単位層が何枚が積層することによって出来上がっているため、鉱物粒子は単位層が陽イオンをサンドイッチするようにして積層していることになる。図 6.9 は、スメクタイトグループとバーミキュライトグループの鉱物における積層の様子を模式的に示したものである。この図では単位層 2 枚とその間の陽イオンしか描かれていないが、実際には、このような位置関係で何枚もの単位層と陽イオンが積層している。またこの図では横方向の広がりはカットされている。

注目してほしいのは層間の陽イオンである。この図では陽イオンはマグネシウムイオン (Mg^{2+}) が想定されているが、マグネシウムイオンは裸ではなく、水和イオンであることである。これは何も特別なことではなく、水溶液（海水、河川水、地下水、土壌溶液などの天然水も含む）中の陽イオンは多かれ少なかれ水和している。陽イオンの水和とは、水分子が酸素の方を陽イオンに向けてゆるく結合することである。水溶液中のマグネシウムイオンは $\text{Mg}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ という組成を持ち、これが一体として存在している。スメクタイトやバーミキュライトの単位層には、水溶液中の水和イオンがそのままの形で吸着されているということである。

2:1 型鉱物の単位層の厚さは 1 nm である。水和イオンの差渡しは約 0.4 nm であるので、スメクタイトやバーミキュライト粒子（マグネシウムイオンのように 6 分子の水が水和したイオンを吸着している場合）は、0.4 nm の水和イオン層を挟んで 1 nm 厚さの単位層が積層することによって成り立っている。

水和陽イオンは、水分子を介して負電荷をもつ単位層表面と引き合っている。この力は比較的弱いので、もし粒子の外部から他の陽イオンが侵入してくると、その陽イオンと交換しうる。つまり、スメクタイトやバーミキュライトに吸着されている陽イオンは交換性 (exchangeable) である。

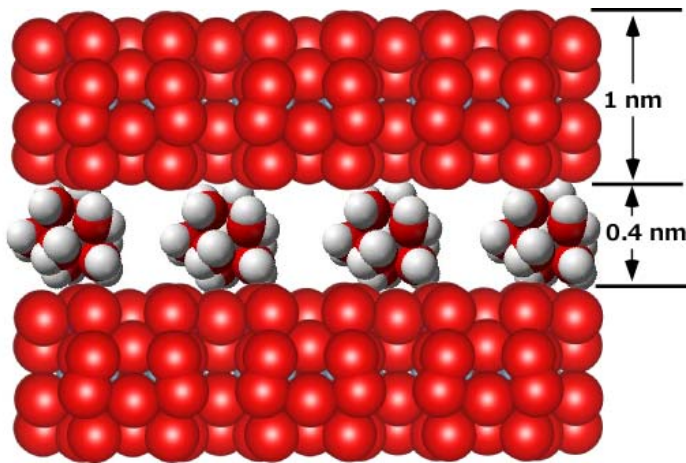


図 6.9 スメクタイトの単位層に吸着されている水和陽イオン。陽イオンはマグネシウムイオンであると想定している。

土の中のスメクタイトやバーミキュライトに吸着している陽イオンの種類は、その土の置かれている環境によって様々であり、単一の陽イオンだけが吸着されていることはほとんどない。代表的な陽イオンは、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、アルミニウムイオンなどである。

6.3.7. イライトにおける吸着陽イオンの特性

一方、イライトグループの鉱物の場合には事情が異なる。イライトグループの層状ケイ酸塩鉱物は、同型置換の量が最も多く、しかも同型置換による単位層の負電荷を中和する陽イオンはすべてカリウムイオンである。さらに、カリウムイオンは水和していない。このため、単位層はカリウムイオンを挟んでぴったりと隙間なく積層している。図 6.10 はこの様子を示す模式図である。

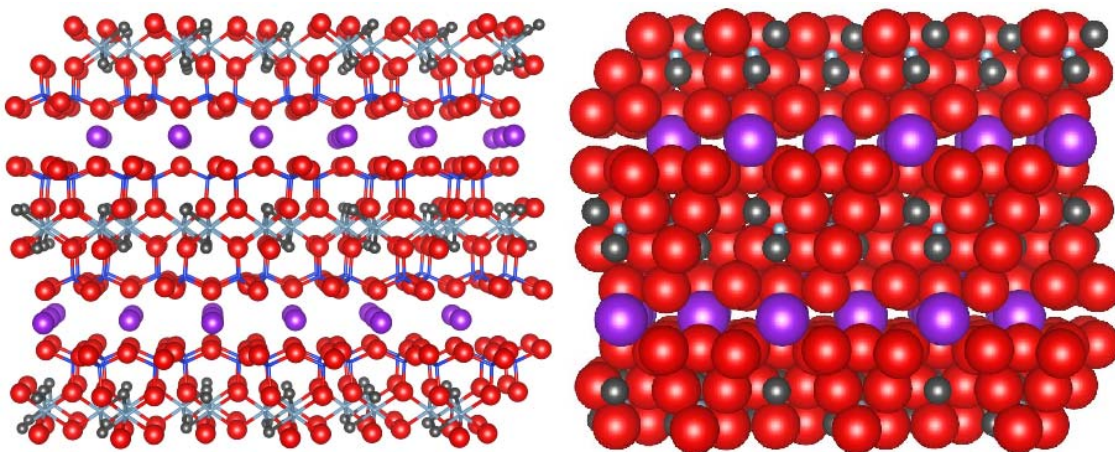


図 6.10 イライトの単位層間のカリウムイオンの状態。左は棒球モデルで示したもの。右は全く同じ構造を充てんモデルで示したもの。紫球がカリウムイオン。カリウムイオンは単位層表面の窪みにちょうどはまっている。

スメクタイトやバーミキュライトとイライトとの著しい違いは、定性的には次のように説明することができる。単位層に保持されている陽イオンは、同型置換による単位層の負電荷を中和しているが、このような単位層が積層すると、陽イオンは両方の単位層から引力を受ける。つまり層間の陽イオンは両方の層から圧力を受けることになる。これはすべての

2:1 型鉱物に共通であるが、同型置換量が多いイライトグループの鉱物の場合には特にこの圧力が強くなる。吸着イオンが水和イオンである場合には、その圧力によって水和水が層の外へ絞り出されてしまう。イライトグループの鉱物の層間では水和イオンは安定に存在できないのである。ところで、2:1 型層状ケイ酸塩の単位層の両側の表面は、ケイ酸イオンが 6 角形状に重合した層状ポリケイ酸イオンの底面に相当する（図 6.1 参照）。そのため、図 6.11 に示すように、6 個の酸素イオンに囲まれたくぼみが存在する。

水和水がとれた（脱水和した）陽イオンはこのくぼみの中に落ち込むが、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンなどの大きさはこの窪みの大きさよりも小さいために安定に存在することができない。ところが大きいカリウムイオンは、図 6.10 に示すようにこの窪みにぴったり納まり、安定に存在できる。このような理由で、イライトグループの鉱物が生成するときには、生成環境中からカリウムイオンのみが選択的に層間に取り込まれるのである。

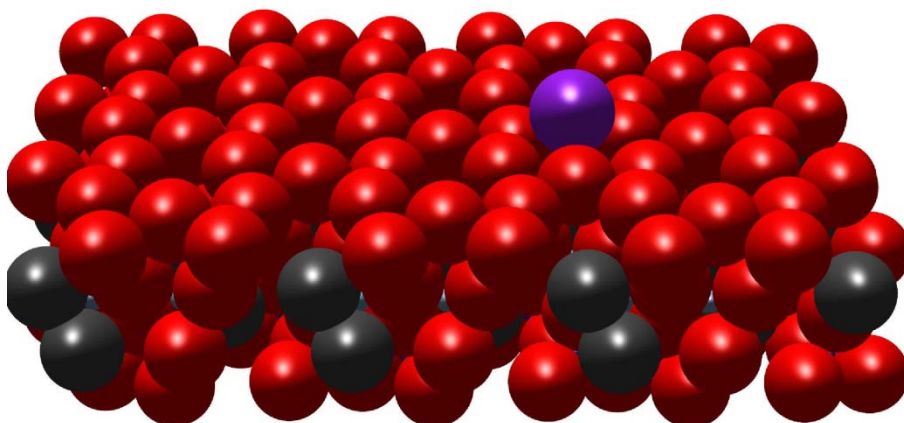


図 6.11 2:1 型鉱物単位層の表面を斜め上から見た図。酸素イオン 6 個に囲まれたくぼみが存在する。灰色は水酸化物イオン。カリウムイオン（紫球）は 1 個だけ表示している。

イライトでは、水和していないカリウムイオンが、その半分は上側の単位層のくぼみに納まり（図 6.11）、半分は下側の単位層の窪みに納まっている。このため、単位層間に隙間はなく、鉱物粒子の外側から層間に他の陽イオンが侵入できない。つまり、イライトに保持されているカリウムイオンの大部分は交換性ではない。

イライトの鉱物によるセシウムイオンの固定

2011 年 3 月 11 日の地震と津波により東京電力福島第一発電所の原子炉が損傷を受け、何種類かの放射性元素が放出された。そのうち、半減期の長いセシウム 137 (^{137}Cs) による土壌汚染が大きな問題になっている。セシウムはアルカリ金属であり、環境中ではセシウムイオン (Cs^+) として存在する。セシウムイオンは土壌中では主としてイライトに強く保持され、除去は非常に難しい。それは、セシウムイオンはイライト粒子の縁辺部に強く吸着されるからである。

土壌中のイライトでは、保持されているイオンの大半はカリウムイオンであるが、粒子の端の部分だけは、ナトリウムイオンやカルシウムイオンと陽イオン交換されている。これらの陽イオンは水和イオンとして存在し、イライトの縁辺部は使い古した辞書のようにめくれあがっている。セシウムイオンは、カリウムイオンよりもやや大きく、単位層表面の窪みにもっとうまく納まる大きさであるため、縁辺部の水和水を押しよけてそこに吸着する。すると単位層は再び閉じてしまい、他の陽イオンとは交換しなくなると考えられている。

6.4. 2:1:1 型層状ケイ酸塩鉱物

1:1 型と 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の他に 2:1:1 型層状ケイ酸塩鉱物とよばれるタイプがある。このタイプの層状ケイ酸塩鉱物はクロライトとよばれる。クロライトの単位層はパーミキュライトに似た 2:1 型単位層と水酸化アルミニウムの層が各 1 層からなる。水酸化アルミニウムの層とそれをはさむ 2:1 型単位層間は、静電的結合かつ水素結合しており、水分子も陽イオンも侵入できない。クロライトの構造の 1 例を図 6.12 に示す。クロライトの単位層間に存在する水酸化アルミニウムの層は、しばしば水酸化物イオンが欠損した不完全な構造をもち、水酸化物イオンが欠損した分だけ正電荷を帯びている。一方クロライトの単位層を構成する 2:1 型層は、四面体（または八面体）における同型置換のため負電荷を帯びている。その結果、正電荷を持つ水酸化アルミニウム層と、負電荷をもつ 2:1 型層の間には静電的な引力が働き、安定に積層することができる。

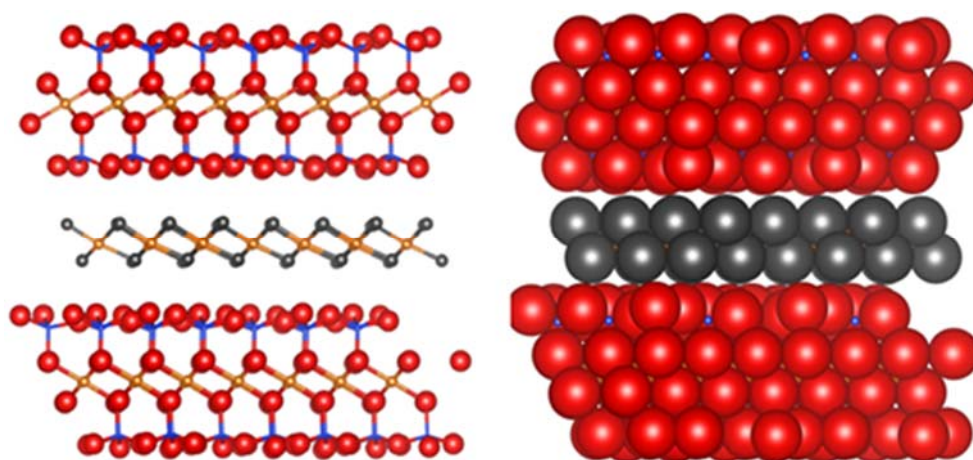


図 6.12 クロライトの構造。左は棒球モデルで示したもの。右は全く同じ構造を充てんモデルで示したもの。灰色は水酸化物イオン。

6.5. アロフェンとイモゴライト

6.5.1. アロフェン, イモゴライト

地球上の土に含まれる 2 次鉱物の代表は層状ケイ酸塩鉱物である。しかし、火山灰の風化で生成した、比較的若い土にはこれらとは別種のケイ酸塩鉱物が含まれる。それがアロフェンとイモゴライトである。アロフェンは古くから知られていたが、イモゴライトは 1962 年に日本（九州大学）の研究者によって発見された比較的新しい鉱物である（Yoshinaga and Aomine, 1962）。

アロフェンは、1960 年代以前には、無定形（amorphous）、非晶質（noncrystalline）物質と考えられてきた。非晶質とは鉱物粒子全体にわたって原子配列の規則性がないという意味である。液体がそのままかたまって固体になったようなものである。一次鉱物で取り上げた火山ガラスは典型的な非晶質物質である。アロフェンは、肉眼および光学顕微鏡で確認できるような大きな粒子としては存在しない。1970 年以前は、電子顕微鏡下でも一定の形態を示さないゲル状の物質に見えたのである。もちろん、X 線に対しても明瞭な回折現象を示さない。ところが、1970 年代になって、高性能の電子顕微鏡で観察すると、アロフェンは外形約 5 nm の中空の球状の単位粒子からなることが

明らかにされた (Kitagawa, 1971) (図 6.13 左) . そしてこの単位粒子は規則構造を持っていると考えられている.

イモゴライトは 1962 年に火山灰由来の土から発見された. この鉱物は, 外形が約 2 nm の中空繊維状の構造単位からなることが明らかにされている (図 6.13 右) .

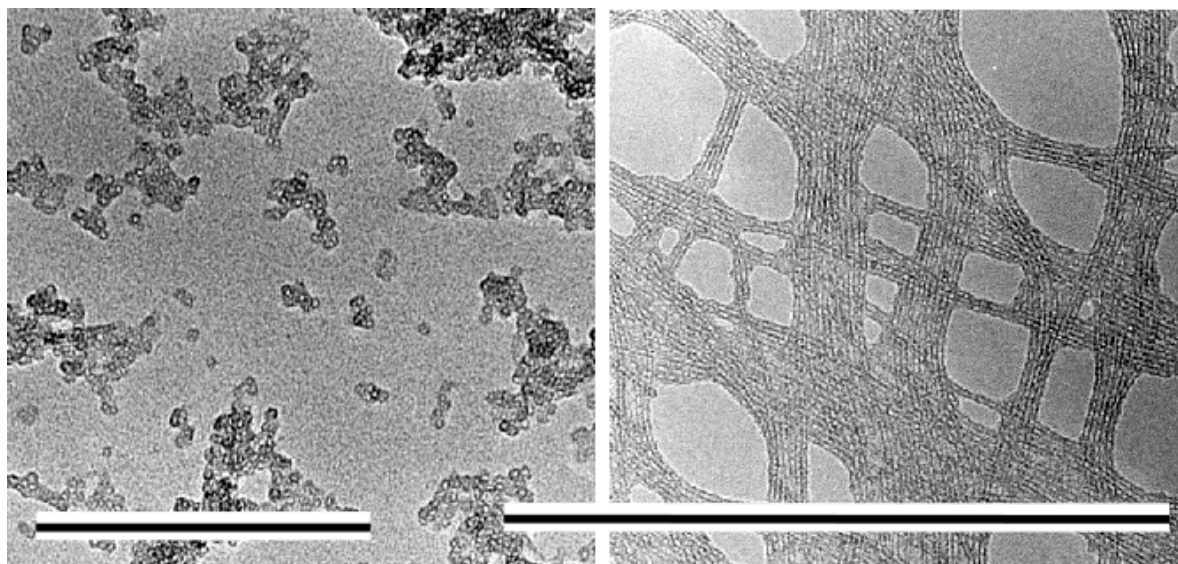


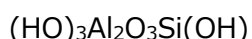
図 6.13 アロフェン (左) とイモゴライト (右) の電子顕微鏡写真. スケールは 0.1 μm .

6.5.2. アロフェン, イモゴライトの構造

物質の構造を決定するためには純粋な試料が必要である. アロフェンの純粋な試料を得るのは難しかったが, イモゴライトの場合には, 風化した軽石層の軽石粒子の隙間を, ほぼ純粋なイモゴライトが充てんしている場所があることが見いだされ, その試料を用いて構造決定が行われた. その結果, イモゴライトの中空繊維状の構造単位の構造は図 6.14 のようであることが決定された.

骨格の基本となるのは水酸化アルミニウムの単位層である. 水酸化アルミニウムの単位層は, 最密充填した水酸化物イオンの隙間にアルミニウムイオンが入っている. 水酸化アルミニウムの単位層は 2 八面体層 (図 6.7 参照) であり, アルミニウムイオンの存在しない部分がある. イモゴライトでは, この部分の水酸化物イオンにモノケイ酸 ($\text{Si}(\text{OH})_4$) が縮合 (水酸化アルミニウムの OH とケイ酸の OH から水がとれて Al-O-Si の結合が生成) している (図 6.14 右図参照) .

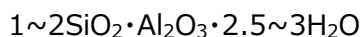
層が湾曲して管状になっているのは, Si-O 結合がやや短いために, 水酸化アルミニウム層が引きつられるためであると考えられている. つまり, 結合したモノケイ酸を内側にした中空管が形成されている. イモゴライトの化学組成は,



である. この組成式の左から右への元素の並びは, 管の外側から内側への元素の並びに対応している. 酸化物組成で表すと $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ となる.

アロフェンの構造単位は外径が約 5 nm の中空球状である (図 6.13 左) . 中空球の球壁の基本構造はイモゴライトと同じであると考えられている. しかしアロフェンの化学組成はイモゴライトと同一ではなく, ややケイ素含量が高い.

酸化物組成で表すとアロフェンの化学組成は



となっている。過剰分のケイ酸がどのように結合しているのかについてはまだよくわかっていない。

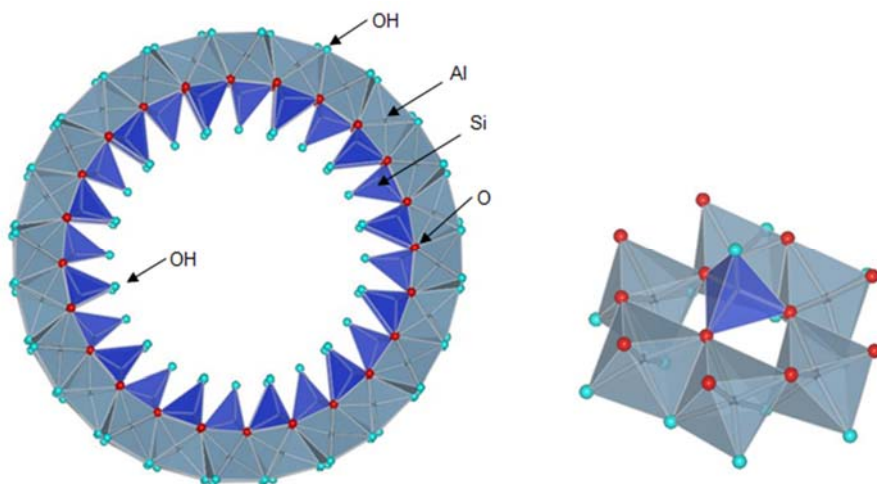


図 6.14 イモゴライトの中空繊維状構造単位の断面の構造（左）．イモゴライトの管壁の基本構造（右）．

イモゴライトの発見と名前の由来

イモゴライトは 1962 年に、九州大学土壌学研究室の大学院生吉永長則と教授青峰重範によって世界で初めて発見された鉱物である。イモゴライトという名前は、それが見いだされた「いもご」という、熊本県南部に分布する風化火山灰層の名前と「石、鉱物」を意味するギリシャ語にちなんで命名された。この鉱物における、ケイ素と酸素の結合様式は、そのほかのいかなる層状ケイ酸塩鉱物とも異なり、鉱物化学的に非常に興味のある構造をしている。このため、現在でも、電子状態計算などの手法を用いた研究が行われている。

イモゴライトは、無機の液晶となるだけでなく、触媒の単体、細胞培養の基質、様々な物質の吸着剤として利用する。大量に合成して無機材料として利用するための研究が活発に行われている。

6.6. 酸化物，水酸化物鉱物

6.6.1. 酸化物，酸化水酸化物，水酸化物

いま、金属元素を M とする。仮にそのイオンが 3 価であるとすると、酸化物は M_2O_3 、水酸化物は $\text{M}(\text{OH})_3$ という化学組成を持つ。このほか金属元素の中には $\text{MO}(\text{OH})$ という組成の酸化水酸化物をつくるものもある。

土に含まれる酸化・水酸化物鉱物は、一次鉱物の不調和溶解過程で溶出した金属イオンのうち加水分解しやすいものが水酸化物として沈殿することによって生成する。酸化物や酸化水酸化物は、水酸化物の構造変化によって生成する。土環境には酸化物鉱物の結晶成長を阻害する物質（ケイ酸、リン酸、各種有機酸）が多く含まれるために、生成する鉱物粒子は超微細であることが多い。通常 1 粒子の大きさは 5~10 nm 程度である（図 6.15）。

酸化物鉱物粒子の内部では金属イオンと酸素イオンが、M-O-M-O-と交互に配列しているが、粒子表面ではその

連鎖が途切れ、 $-M-O$ で終わることになるが、これでは酸素イオンの電荷がバランスされないため、 $-M-OH$ となっている。鉱物粒子が大きいときには表面の OH の存在は無視できるが、超微粒子の場合にはその存在が量的に無視できなくなる。このように、表面が水酸化物イオンで覆われた超微粒子酸化物鉱物は「水和酸化物」(hydrated oxide, hydrous oxide) とよばれることもある。

この教科書では、酸化物、水酸化物、酸化水酸化物をひとまとめにしてよぶときには「酸化・水酸化物」という言葉を用いることにする。

土の二次鉱物に含まれるのは主として、鉄、マンガン、アルミニウム、ケイ素の酸化・水酸化物である。

6.6.2. 鉄の酸化・水酸化物鉱物

土（特に下層土）は、黄褐色～赤褐色をしていることが多い。この着色の原因となっているのが鉄の酸化・水酸化物である。代表的な酸化・水酸化鉄鉱物には次のようなものがある。

- ヘマタイト (hematite) 化学組成は Fe_2O_3 。鮮やかな赤褐色を呈する。熱帯に分布する赤色土やラテライト (図 5-14) に含まれる代表的な酸化鉄鉱物である。
- ゲータイト (goethite) 化学組成は $FeOOH$ ，他にも、結晶構造は異なるが同じ化学組成の鉱物があるため、 $\alpha-FeOOH$ と書かれる。黄褐色（ターメリック色）で、温帯の土に含まれる典型的な酸化水酸化鉄鉱物である。
- レピドクロサイト (lepidrocite) 化学組成は $FeOOH$ ，ゲータイトと区別するため、 $\gamma-FeOOH$ と書かれる。赤褐色を呈する。水田のような酸化、還元環境が繰り返される土でよくみられる。
- フェリハイドライト (ferrihydrite) 土のヘマタイトやゲータイトよりもさらに微粒子の鉱物であり、構造に乱れや欠陥が多い。化学組成も生成環境によって差があり、 $Fe_5O_3(OH)_9$ などの組成式が提案されている。

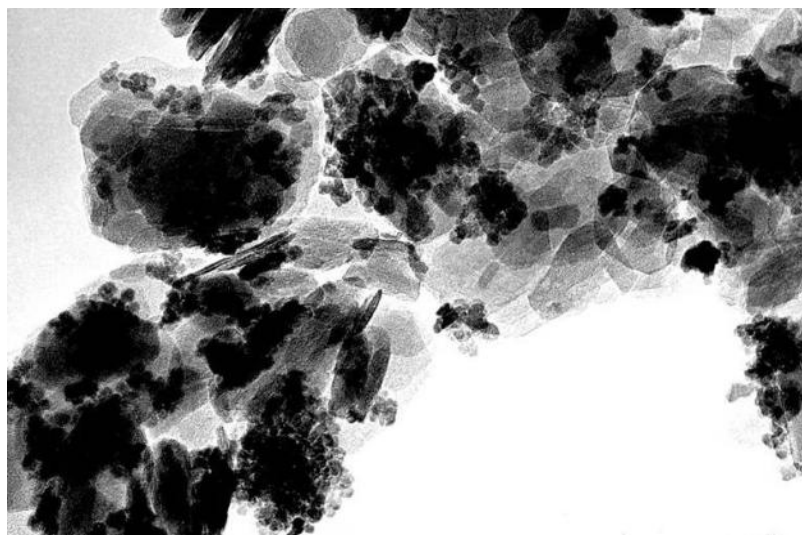


図 6.15 土に含まれる層状ケイ酸塩鉱物と酸化鉄鉱物の電子顕微鏡写真。薄い板状粒子が重なって見えるのが層状ケイ酸塩鉱物（この土ではカオリナイト），黒い小粒子が集合しているのが酸化鉄鉱物（この土ではヘマタイト）であり、その粒子の大きさは 5~10 nm である。

ちなみに、鉄には $Fe(OH)_3$ という組成の水酸化物は存在しない。

6.6.3. マンガンの酸化物鉱物

マンガンの酸化・水酸化物の種類は非常に多いが、土の二次鉱物として重要なものには次のようなものがある。

- パイロルーサイト (pyrolusite) 化学組成は MnO_2 であるが、同じ組成の後部と区別するため $\beta\text{-MnO}_2$ と書かれる。
- バーネサイト (birnessite) 化学組成は $\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_7\text{O}_{12} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ 。
- リシオフォライト (lithiophorite) 化学組成は $(\text{Al}, \text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ 。
- ホランダイト (hollandait) 化学組成は $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$ 。

マンガンの酸化・水酸化物は、鉄の酸化・水酸化物と同じように超微粒子であるが、粒子が集合して、肉眼でも観察できるような集合体を形成する傾向がある。このため、土の断面では黒色～黒紫色の斑紋として識別される。

6.6.4. アルミニウムの水酸化物

アルミニウムには酸化物、酸化水酸化物、水酸化物鉱物があるが、土に二次鉱物として含まれるのは、もっぱら水酸化物鉱物のギブサイト (gibbsite) である。化学組成は $\text{Al}(\text{OH})_3$ である。若い土には少なく、風化の進んだ土やラテライトには多く含まれる。

6.6.5. ケイ素の酸化物

比較的若い火山灰由来土壌の表層に直径 2 ないし数 μm の薄い円盤状のシリカ (SiO_2) が含まれることがある。このシリカは円盤状オパーリンシリカ (略してオパーリンシリカ) とよばれる。オパーリンシリカは、鉱物が溶解して生じたモノケイ酸を含む土壌溶液が凍結するとき、ケイ酸は氷構造に入らないために次第に濃縮され、氷の結晶の間隙で重合することによって生成すると考えられている。多くの粒子は凸レンズ上の円盤であるが、凹レンズ上の円盤も存在する。このような粒子は、析出した気泡の間でのケイ酸の重合によると考えられている。

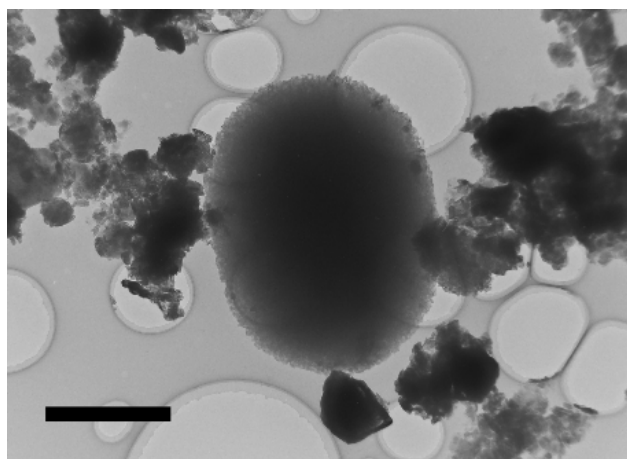


図 6.16 火山灰土に含まれる円盤状オパーリンシリカの電子顕微鏡写真。中央部の楕円状のものがオパーリンシリカ。スケールは 1 μm 。背景の多数の灰色の円は支持膜に空いた孔。

6.7. その他の 2 次鉱物

乾燥地の土壌にはカルサイト (CaCO_3) やセッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が含まれることが多い。第 5 章参照で述べ

たように、造岩鉱物の風化においては、構造中のアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンが炭酸水素塩として溶出する。雨量が少ない場合には、溶出した炭酸水素塩は地下水層まで溶脱されず、土の中で晶出することもある。炭酸水素カルシウムを含む溶液が、水の蒸発によって濃縮されるとカルサイト（炭酸カルシウム）が生成する。同様にしてマグネサイト（炭酸マグネシウム）が生成することもある。また、土の表面からの水の蒸発が盛んな乾燥地域では、炭酸水素塩を含む地下水が、毛細管現象によって上昇してくる。土の表面における水の蒸発によって溶液が濃縮されるとカルサイトやマグネサイトが生成する。土においてはマグネサイトの存在は比較的まれであり、マグネシウムイオンはカルサイト中のカルシウムイオンの一部を置換する形でカルサイト中に取り込まれることが多い。カルシウムイオンの一部がマグネシウムイオンで置換されたカルサイトはマグネシウムカルサイトとよばれる。

同じ機構で、カルシウムイオンと硫酸イオンの濃度の高い地下水の毛細管上昇と水の蒸発によってセッコウ（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）が生成する。また、ナトリウムイオンや塩化物イオン濃度の高い地下水の上昇によってハライト（ NaCl ）などが二次鉱物として生成する。

ヨーロッパや合衆国の、比較的雨量の少ない地域の土では、カルサイトが含まれることが普通である。しかし、年間降水量の多い日本では、自然林や農用地の土にカルサイトやセッコウが含まれることはほとんどない。しかし例外はビニールハウスやガラス温室などの園芸施設内の土である。長期間園芸施設として被覆され、多量の土壌改良資材や肥料が投入された土ではカルサイト、セッコウをはじめ多くの塩類が二次鉱物として生成していることがある。

肥料に含まれる水溶性のリン酸塩の一部は、土の中で難溶性の各種リン酸カルシウム鉱物、リン酸アルミニウム鉱物、リン酸鉄鉱物に転換されることがある。

6.8. 二次鉱物粒子の形と大きさ

6.8.1. 二次鉱物粒子の形と大きさ

造岩鉱物の変質によって生成する二次鉱物粒子の粒形は $1 \mu\text{m}$ よりも小さいことが多い。それぞれの鉱物粒子の形については、すでに二次鉱物の各論（6.2～6.6）において述べた。ここでは各種鉱物粒子の形や大きさを比較する。また二次鉱物の粒子の形や大きさは固定したものではない、ということについて注意を喚起したい。代表的な二次鉱物の形と大きさは図 6.17 に模式的に示す。

層状ケイ酸塩鉱物の粒子は、層状の構造単位が積み重なってできている。その結果、粒子は板状である。二次鉱物としての層状ケイ酸塩鉱物の場合、積層数は数枚～100枚程度である。一般に積層数の多い場合には構造単位の広がりも大きいので、形成される粒子は薄膜状ないし薄板状になる。層状ケイ酸塩鉱物のうち、カオリナイトは角のとれた六角板状をしていることが多い。大きさは $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度であるが、まれには $1 \mu\text{m}$ を超える場合もある。カオリナイトは厚さ 0.7 nm の構造単位が隙間なく積層しているので、生成する粒子の剛性が比較的高い。

同じ 1:1 型層状ケイ酸塩鉱物でも、ハロイサイト粒子の形態はカオリナイトとは全く異なり、構造単位が八面体側を内側にして湾曲して積層している。この結果、ハロイサイト粒子は棒状、パイプ状、葉巻状などと形容される形態をとる。ハロイサイトはこのほかにも多様な形態を持つ、火山灰から生成した土に含まれるハロイサイトの粒子は、球状、タマネギ状、キャベツ状など形容される、湾曲した構造単位が数枚～2、30枚積層した鱗片上粒子が集合して、タマネギあるいはキャベツのような粒子が形成されている。積層した構造単位間には水分子が単分子層をなして侵入していることもあるし（ハロイサイト（ 10 \AA ））、そうでないこともある（ハロイサイト（ 7 \AA ））。

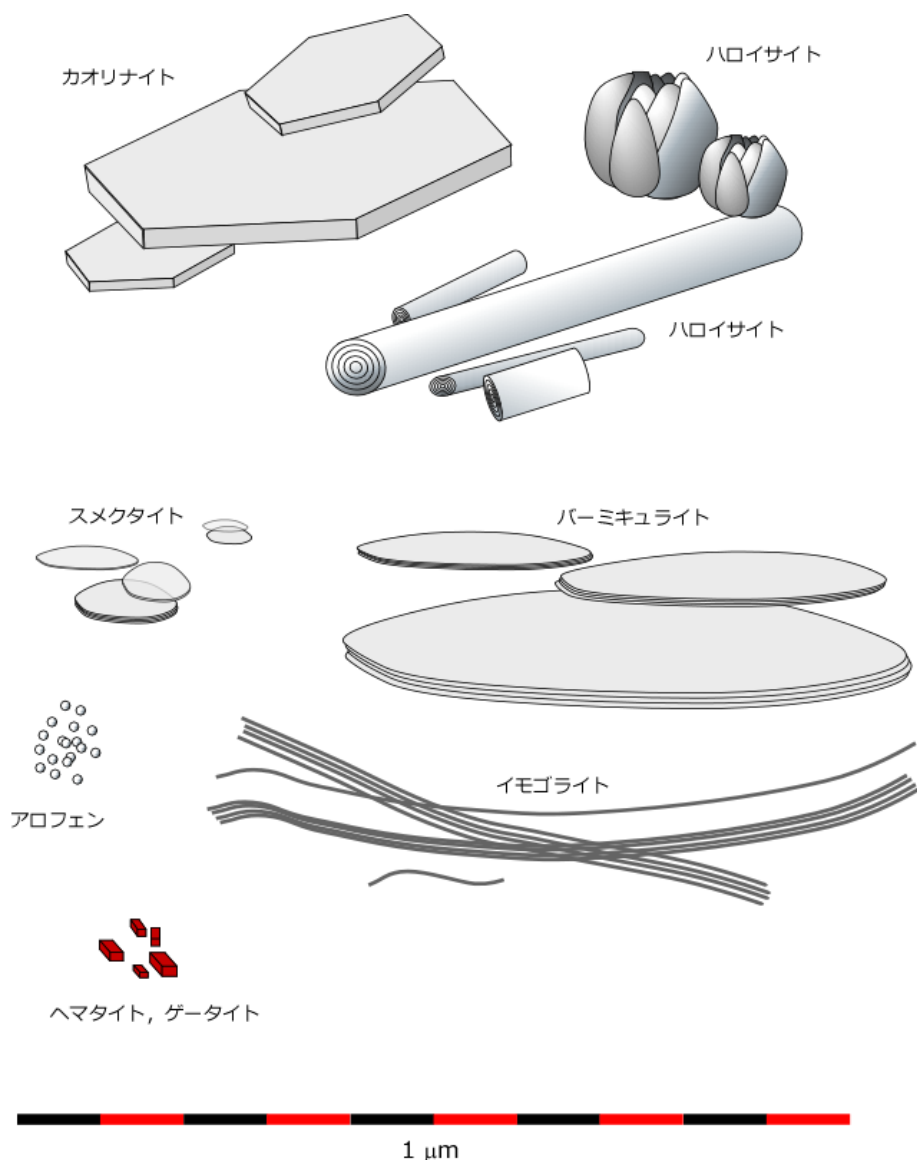


図 6.17 代表的な二次鉱物の形と大きさ。最下部のスケールは 1 μm.

2:1 型層状ケイ酸塩鉱物粒子も薄膜状ないし薄板状である。2:1 型層状ケイ酸塩鉱物では、一般にスメクタイトグループの鉱物粒子が最も小さく、薄い。それに対してバーミキュライトグループの鉱物粒子は比較的大きく、厚い（図 6.17）。スメクタイトグループの鉱物粒子は構造単位が、わずかに数枚~20 枚程度積層している場合が多い。そのため、電子顕微鏡観察では粒子の輪郭が識別できないこともある。

火山灰由来の土に含まれるアロフェンの単位粒子は、直径が約 5 nm の中空球である。ただこの単位粒子がバラバラで存在することはほとんどなく、多数の粒子のかなり強固な集合体としてのみ存在する。イモゴライトは外形が約 2 nm の繊維状の構造単位からなる。イモゴライトの場合もこの繊維がバラバラで存在することはまれであり、束、あるいは構造単位の束が絡み合ったシートとして存在する。図 6.17 ではイモゴライト繊維の長さは 1 μm 程度に描いているが、数μm あるいはそれ以上のことも珍しくない。

鉄の酸化物、酸化水酸化物粒子の形はさまざまであるが板状ないし棒状が代表的である。大きさは数 nm ないし 10 nm 程度である。

6.8.2. 二次鉱物粒子と土粒子の関係

肉眼で識別できるような一次鉱物の粒子は土の中でそれぞれ単独で存在することが多い。それに対して、二次鉱物粒子は、同じもの同士、そして異種鉱物粒子同士でかなり安定な集合体として存在し（3.2, 4.2 参照）、鉱物粒子が単独で存在することはまれである。このため、土の粒度分析を行う際には、集合体を解きほぐし、個々の鉱物粒子をバラバラにするための化学的、機械的な前処理を必要とする。

二次鉱物粒子のなかで、スメクタイト粒子は特異的な性質を持つ。スメクタイト粒子は、同型置換のために正味の負電荷を持つ層状構造単位が水和イオンをはさみながら積層することによって出来上がっている。スメクタイトに特徴的なことは、吸着イオンの種類や粒子周辺の電解質濃度によって水和イオン層の厚さが大きく変化しうることである、吸着イオンがカルシウムイオンやマグネシウムイオンの場合には、水和イオン層の厚さはほぼ一定で 0.4 nm である。しかし吸着イオンに占めるナトリウムイオンの割合が大きくなり、しかも粒子の周りの電解質濃度が低下すると、層間のナトリウムイオンの水和量が増し、その結果層間は 1 nm あるいはそれ以上に広がる。場合によっては、構造単位が 1 枚ごとにバラバラになることもある。スメクタイトのこの性質は、土の透水性などに大きく影響する。この性質については第 8 章および第 15 章でも述べる。

6.9. 問題

- 1) 二次鉱物とは何か説明しなさい。
- 2) 土壌に含まれる二次鉱物の分類を示す樹状図を書きなさい。ただし次の項目をすべて加えなさい。
鉱物、一次鉱物、二次鉱物、層状ケイ酸塩鉱物、酸化水酸化物鉱物、1:1 型、2:1 型、2:1:1 型、アロフェン、イモゴライト、カオリナイト、ハロイサイト、スメクタイト、バーミキュライト、イライト、クロライト、鉄、マンガ、アルミニウム、ケイ素
- 3) 1:1 型および 2:1 型層状ケイ酸塩の構造の基本的な特徴を説明しなさい。
- 4) 二次鉱物における同型置換とはどのような現象か説明しなさい。またこの現象が高頻度で起こっている鉱物グループは何か示しなさい。
- 5) スメクタイトグループ、バーミキュライトグループ、イライトグループの鉱物の違いはなにか説明しなさい。
- 6) イライトグループの鉱物がそのほかの 2:1 型層状ケイ酸塩と異なる点はどこか説明しなさい。
- 7) $(\text{Si}_{7.34}\text{Al}_{0.66})(\text{Al}_{3.95}\text{Mg}_{0.05})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ という組成のバイデライトの表面電荷量を cmol_c/kg 単位で計算しなさい。またこの鉱物に吸着しうる 1 価陽イオンと 2 価陽イオンはそれぞれ鉱物 1kg あたり何モルか計算しなさい。
- 8) $(\text{Si}_7\text{Al})(\text{Al}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ という組成を持つバーミキュライトの層間にマグネシウムイオンのみが吸着されているとする。このマグネシウムイオンがすべて $\text{Mg}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ という水和イオンとして吸着されているとき、バーミキュライトの含水比を計算しなさい。
- 9) ある土壌に 150 g/kg のスメクタイトが含まれており、その組成式は問題 7) に示す通りであった。このスメクタイトの電荷はすべて水素イオン保持によってバランスされていた。この土壌はこのスメクタイト以外には水素イオンを保持する物質を含んでいないものとする。この土壌の表層 15 cm に含まれる水素イオンをすべて炭酸カルシウムによって中和したい。土壌の乾燥密度が 1.1 kg/L であるとき、1 ha あたりに必要な施用量を計算しなさい。また、中和反応の反応式を書きなさい。この場合、水素イオンを保持したスメクタイトを HX という式で表しなさい。
- 10) 酸化物鉱物は陽イオンだけでなく陰イオンも吸着することができる。その機構を説明しなさい。

- 11) 酸化物鉱物による陽イオン吸着は土の間隙水の pH に大きく依存する。どのように依存するのか説明しなさい。陰イオン吸着についてはどうか。

6.10. 引用文献

Kitagawa, Y. (1971) Unit particle of allophane. *Am. Mineral.* **56**, 465-475.

Momma, K. and Izumi, F. (2011) VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272-1276.

Yoshinaga, N. and Aomine, S. (1962) Imogolite in some Ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* **8**, 22-29.