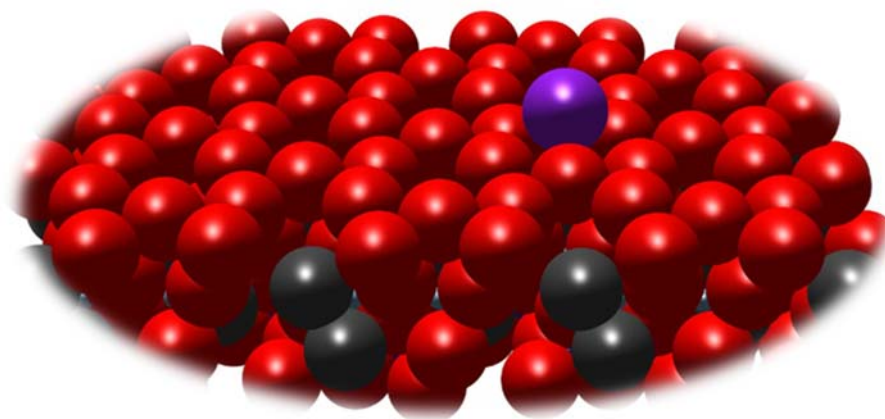


8. 土の物質吸着機能



2011年3月の津波による福島第一原子力発電所の事故で放出された放射性セシウムによる土壌汚染が大きな問題になっている。これに関するニュースや解説では、土に入ってきたセシウムは土に強く吸着されて移動しにくいと説明されることが多い。同じようなことはダイオキシンについてもあてはまる。また汚染物質だけでなく、カリウムイオンやアンモニウムイオン、リン酸イオンなどをはじめとする植物養分もまた土に吸着されて存在する。もしそうでなければ、年間1000～2500mm程度の降水のある日本では、土の中の物質はたちまち溶脱してしまうはずである。

土は様々な物質を吸着する機能をもつ、自然界最大の吸着体である。その吸着機能は、生物（特に植物）に必須な養分を保持して地表に留めておくという機能を持つ。しかし、生物に対する有害物質が土に入ってくると、それによる汚染を長期化させるという面も持つ。

8.1. 吸着とは

8.1.1. 吸着という現象

吸着(adsorption)とは、一般的には異なる 2 相の界面に物質が濃縮される現象である。土の場合、2 相とは固相と液相であり、固相は土を構成する鉱物や有機物など、液相は間隙水である。吸着というと、固体の表面にある物質の分子やイオンが引き寄せられてぴったりと密着する有様が想像される。これは正しい場合もあるが、いつもそうではない。特に土壌化学における測定では、土の固体物質の表面を分子レベルで観測することはまれであり、たいていは試薬による抽出などの操作によって「吸着量」を測定する。土の化学や工業化学において測定される「吸着量」という物理量は操作的に定義された量である。

ある固体物質による物質 A の吸着量測定は基本的には次のようにして行われる。

- 1) 一定量の固体物質にある濃度 (C_A^{initial}) の物質 A の水溶液を添加して、平衡状態になるまで反応させる。
- 2) 遠心分離などによる水溶液を分離し、その中の物質 A の濃度 (C_A^{final}) を測定する。
- 3) 次式により吸着量 q_A (mol kg^{-1}) を計算する。

$$q_A = \frac{VC_A^{\text{initial}} - VC_A^{\text{final}}}{w} \quad (8.1)$$

一般には、これらの操作とこの式によって産出される量が「吸着量」なのである。

ある物質界面での分布にはどのようなパターンがあり得るかを示したのが図 8.1 である。

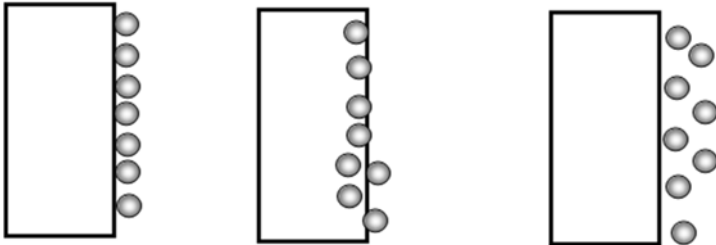


図 8.1 吸着物質の分布のパターン。

この図のうち左は最も理解しやすいものであり、吸着物質が固体の表面に単分子層をなして配列している。これは固体表面への気体分子の吸着の場合などで典型的に見られる吸着パターンである。真ん中のケースでは、吸着される物質の一部が固体内部に吸収されたり、化学結合したりしている。そして、右の例は、吸着される物質が吸着体から引力をうけて吸着体近傍に束縛されているものの、表面に密着はしていない。左の例が吸着であることには異論はないであろう。また右の例も、少し違和感があるかもしれないが、吸着とは 2 相の界面に物質が濃縮される現象であるという定義を考えると納得できるであろう。しかし、真ん中の例を吸着というには違和感があるかもしれない。実際、固体の内部に物質が吸収されたり、化学結合を伴ったりするようなケースは、「収着」(sorption)という言葉で区別されることもある。場合によっては「吸収」(absorption)、「吸蔵」(occlusion) などともよばれる。ここではこれらすべてのケースを区別することなく吸着とよぶ。その理由は、上で述べたような通常の吸着実験によって吸着量を測定するときには、分子、原子レベルの機構は区別できないからである。

場合によっては、吸着量が負の値をとることもある。それは、固体表面と溶液中の溶存物質の間に斥力が働く場合、

固体表面近傍のその物質の濃度が低下する場合である。(8.1)式右辺の分子の第 1 項は、物質 A の添加量であり、第 2 項は吸着平衡後に溶液中に残存する物質 A の量である。後者は、表面から離れた平衡溶液中の A の濃度と溶液の体積から計算される。この時には溶液濃度は表面すれすれのところまで一定であることが仮定されている。もし斥力のため表面近傍の A 濃度が低下している場合には、溶存物質の量を過大評価し、添加量よりも大きく計算されることになり、吸着量は負の値をとる。このようなケースを負吸着(negative adsorption)という。

8.1.2. 電荷を持たない分子の吸着とイオンの吸着

固体表面に吸着する物質には、二酸化炭素、水、ベンゼン、ダイオキシン類などの中性分子もあれば、カルシウムイオン、カリウムイオン、リン酸イオンなどのイオンなどもある。中性分子のなかでも水分子の非対称分子は電気双極子をなしており、たとえば水分子の場合、酸素側に負の、水素側に正の電荷がある程度局在しているが、分子全体としては電氣的に中性である。一方、ベンゼンやダイオキシン類では水分子のような電荷の偏りはない。そしていつまでもなく、カルシウムイオンやカリウムイオンは正味の正電荷を持っている。

分子内での電荷の偏りのない中性分子の吸着は、主として固体表面とその分子の間の分子間力（ロンドン-ファンデルワールス力）による。そして固体表面の性質にもよるが、吸着量には制限はない。たとえば、低温（液体窒素温度）における固体表面に対する窒素分子（N₂）の吸着の場合、表面を窒素分子が多い尽くすように吸着し、窒素ガスの圧力を高くすると、多分子層をなして吸着する。水分子のような極性分子の場合には、分子間力に加えて（表面が極性を持つ場合には）、表面との静電的な引力も作用する。しかし、吸着量には制限はない。つまり、すくなくとも水分子が表面を覆い尽くすまでは吸着される。

しかし、吸着するのがイオンの場合には状況は全く異なる。まず、電荷をもつイオンの吸着は、表面との静電気力による。ということは、イオンが吸着されるときには、吸着体表面には吸着イオンとは反対符号の電荷が存在していなければならない。電荷を持たない中性の表面にイオンが（1 個や 2 個ならともかく、化学分析によって定量可能なほど）吸着することはありえない。なぜなら、電荷を持たない表面に陽イオンが吸着すると、表面は正に帯電することになるが、このような電氣的に中性条件の破れた状態は非常に不安定であるからである。電荷をもつ表面、たとえば負電荷を持つ表面には陽イオンが吸着しうる。しかし、正味の負電荷を持つ表面が裸のまま存在する状態もまた不安定である。つまり、電氣的に中性の表面に一方的にイオンが吸着するということも起こらないし、電荷を持った表面が裸のまま存在するということも起こらない。

何らかの理由によって表面が電荷を帯びた場合、そこにはすぐさま何らかのイオンが吸着する。表面電荷の量と吸着イオンの量は常に電氣的に当量であり、それより多いことも少ないこともあり得ない。吸着イオンを含めた吸着体全体は電氣的に中性に保たれる。電氣的に中性な吸着体-吸着イオン総体は安定であり、表面の電荷量を上回る量のイオンが吸着するということもありえないが、外部から別のイオンが加えられると、加えられたイオンの一部は吸着イオンに衝突してそれと交換するという反応が起こる。この反応はイオン交換反応とよばれる。これは吸着反応であり、吸着物質が電荷をもつイオンであるために、交換吸着反応という形態をとるものである。

8.2. 吸着体としての土

8.2.1. 比表面積

吸着とは一般には 2 相の界面で起こる現象であるが、土の場合にはもっぱら固相と液相の界面現象である。土の

場合には、固相物質が土の骨格を作ることから、現象を定量的にとらえるときには伝統的に固相を基準として考える。つまり、(8.1)式に示すように吸着量は、界面積あたりの量としてではなく、固体単位質量あたりの量として表す。注意してほしいのはこのような表し方は現象の本質にかかわるものではなく、あくまでもヒトが土を利用するための便宜に沿ったものである。

吸着は界面現象である。単位質量あたりの固体物質の吸着能力は、固体表面の性質が同じであればその比表面積（単位質量あたりの表面積）に比例する。泥炭土のような例外を除けば、大部分の陸地の土の90%以上は鉱物からなる。鉱物の中には土の材料となった岩石の造岩鉱物（一次鉱物， primary minerals）や、岩石から土が生成する過程で造岩鉱物が変質して出来た土に固有の鉱物（二次鉱物， secondary minerals）が含まれる。一般的には造岩鉱物は粗粒であり、二次鉱物は細粒（多くの場合サブミクロン）であることが多い。これらの鉱物の密度は平均すると 2.6 Mg m^{-3} 程度である。いま土の鉱物の密度を 2.6 Mg m^{-3} 、形はすべて球形と仮定して比表面積を計算して表 8.1 に示した。

表 8.1 球形と仮定した土の鉱物粒子の半径と比表面積，窒素ガス吸着量

半径	1 粒子表面積	1kg あたり粒数	比表面積	N ₂ 吸着容量*
m	m ²		m ² kg ⁻¹	g kg ⁻¹
0.01 = 1 cm	0.001256	91.9	0.115	3.31×10^{-5}
0.001 = 1 mm	1.26×10^{-5}	9.19×10^4	1.15	3.31×10^{-4}
0.0001 = 100 μm	1.26×10^{-7}	9.19×10^7	11.5	3.31×10^{-3}
0.00001 = 10 μm	1.26×10^{-9}	9.19×10^{10}	115	0.0331
0.000001 = 1 μm	1.26×10^{-11}	9.19×10^{13}	1150	0.331
0.0000001 = 0.1 μm	1.26×10^{-13}	9.19×10^{16}	11500	3.31

* 単分子層を成して吸着すると仮定した場合の、単なる計算値。窒素分子の断面積として $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ を使用。

表 8.1 から粒子の半径と比表面積は反比例することがわかる。国際土壌学会は土の粒径画分に次のような呼称を用いている。直径 > 2 mm は礫，2 - 0.2 mm は粗砂，0.2-0.02 mm は細砂，0.02-0.002 mm はシルト，< 0.002 mm は粘土である。この区分と表 8.1 から、粘土とシルトの含量がそれぞれ 200 g kg^{-1} ，砂含量が 600 g kg^{-1} 程度の土の場合、その土の比表面積の90%は粘土画分に集中することがわかる。その場、物質吸着能力の大半も粘土画分に集中することになる。そして一般に土の粘土画分を構成する鉱物の大部分は岩石から土が生成する過程で生成した二次鉱物である。したがって土の吸着現象を理解するには粘土画分を構成する物質の表面性質の理解が重要である。以下、土の粘土画分を構成する代表的な鉱物と腐植物質の表面の性質について説明する

8.2.2. 層状ケイ酸塩鉱物の表面

図 8.2 に 1:1 および 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の単位層の構造を示す。この図で赤球は酸素イオン，灰色球は水酸化物イオンを示す。青色の部分（酸素イオン 4 個で囲まれた部分）がケイ素イオン，青灰色の部分がアルミニウムイオンであるが、これらのイオンは酸素イオンや水酸化物イオンよりも小さいので相対的に小さく示している。1:1 型層状ケイ酸塩鉱物の単位層の表面は、片面は酸素イオンで覆われており、反対面は水酸化物イオンで覆われている。一

方 2 : 1 型鉱物では単位層の両面とも酸素イオンで覆われている。

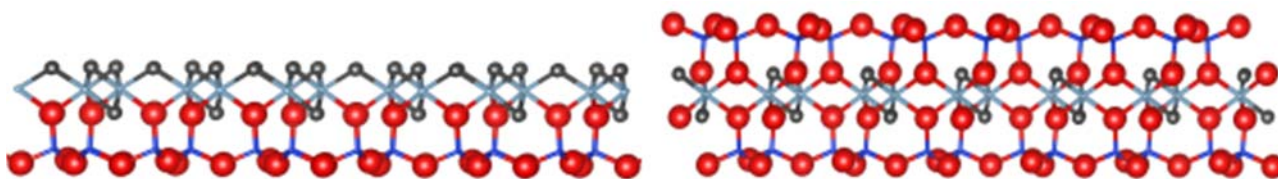


図 8.2 1:1 型 (左) および 2:1 型層状ケイ酸塩の単位層の構造. VESTA3 (Monma and Izumi, 2011) により作図. 以下の構造図も同じ.

図 8.3 は、酸素イオンで覆われた表面 (左) , 水酸化物イオンで覆われた表面 (右) を斜め上から見た図である。土に含まれる層状ケイ酸塩鉱物の粒子は単位層が何枚か積層することによってできているが、2:1 型鉱物の場合には粒子の底面はいずれも図 8.3 左図のようになっている。1:1 型鉱物粒子では一方は図 8.3 左図, 片方は右図のようになっている。

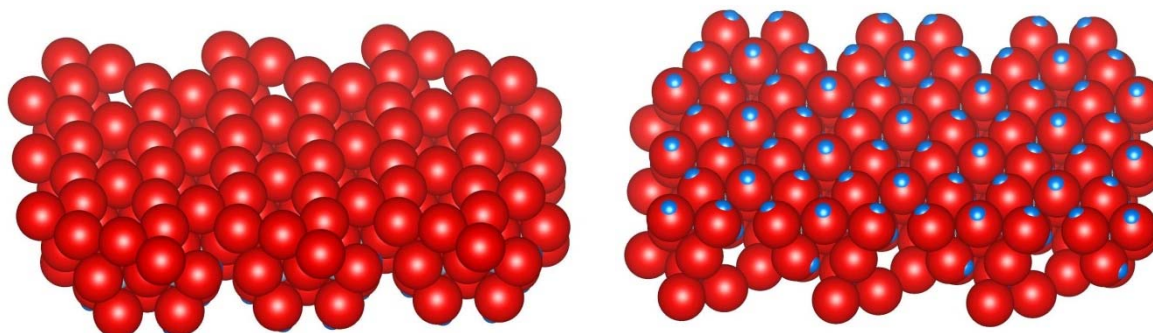
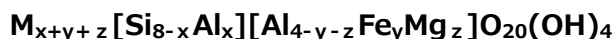


図 8.3 層状ケイ酸塩の表面。左は四面体層側, 右は八面体層側。

大部分の 2:1 型鉱物の単位層は、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 (6.3.4 参照)。同型置換の頻度は、イライト>バーミキュライト>スメクタイトである。2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の単位層の一般組成は



と表すことができる。ここで M は、同型置換による負電荷をバランスするために単位層表面に保持される陽イオンである。鉄は 2 価の場合も 3 価の場合もあるが、ここでは鉄は 2 価として単位層の負電荷量を算出している。x+y+z の値 (O₂₀(OH)₄ 当たりの電荷量) は、イライトで 1.4~2.0, バーミキュライトで 1.2~1.8, スメクタイトで 0.5~1.2 である。2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の単位層は上下対称であるので、負電荷を中和するために保持されている陽イオンの半量が片面に、半量がもう一方の面に表れる。

図 8.4 は、イライト, バーミキュライト, スメクタイトの単位層表面の負電荷の分布の様子を模式的に示したものである。図に示したスメクタイト, バーミキュライト, イライトの O₂₀(OH)₄ 当たりの電荷量はそれぞれ 0.7, 1.4 および 1.6 としている。言うまでもないが、この帯電部分には常に何らかの陽イオンが保持されている。

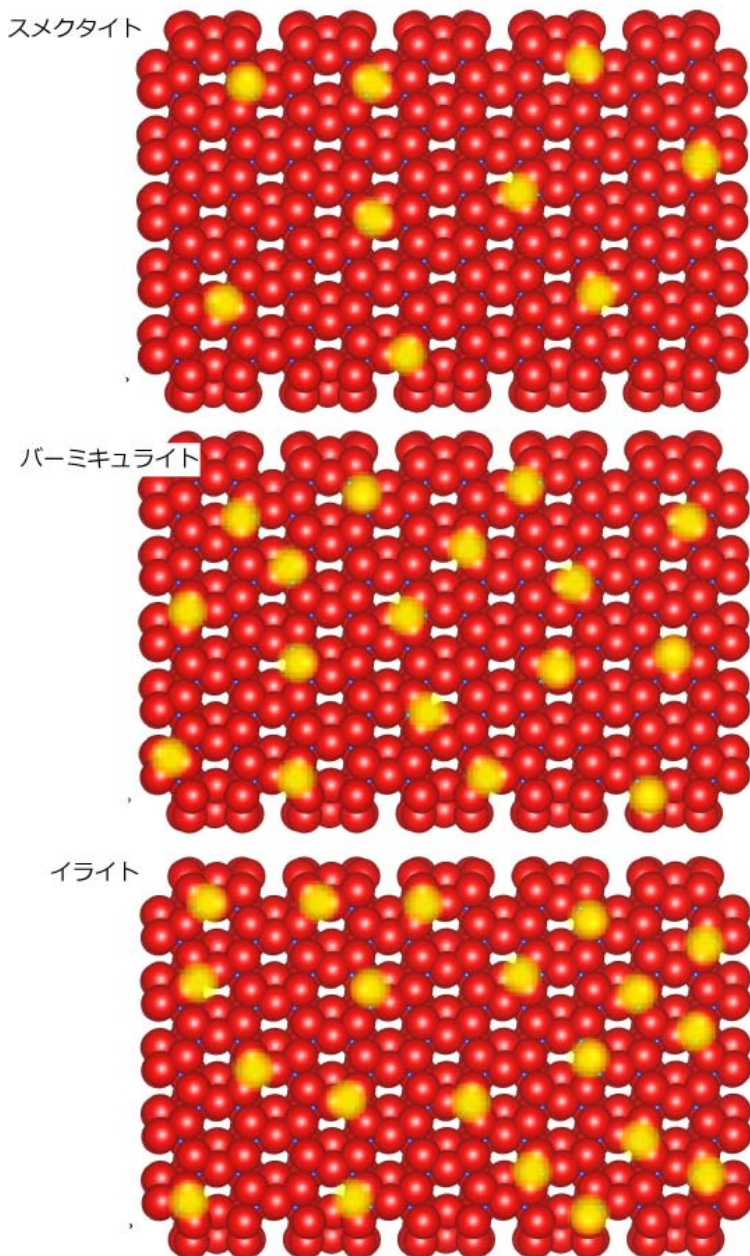


図 8.4 スメクタイト，バーミキュライトおよびイライトの単位層の片面上の負電荷分布の模式図．この図は，黄色いマークが-1 の単位電荷を表す． $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ 当たりの電荷量はそれぞれ 0.7，1.4 および 1.6 としている．半対面にも同じように負電荷が分布する．

層状ケイ酸塩鉱物粒子の表面積には，これまで述べてきた単位層の底面の寄与が大きい．しかし，単位層の縁辺部も無視はできない．図 8.5 には 1:1 型層状ケイ酸塩鉱物の端の部分の構造を模式的に示した．ポリケイ酸層底面では Si-O-Si-O-Si-O という結合が連鎖しているが単位層の端では Si-O で途切れる．この部分は（土環境には例外なく水が存在するので）Si-OH となって電気的なバランスが保たれている．八面体層では Al-OH-Al-OH-Al- という結合が連鎖しているので，単位層の端には Al-OH が露出することになるが，一部の OH はさらにプロトン負荷され Al-OH₂ となる場合もある．

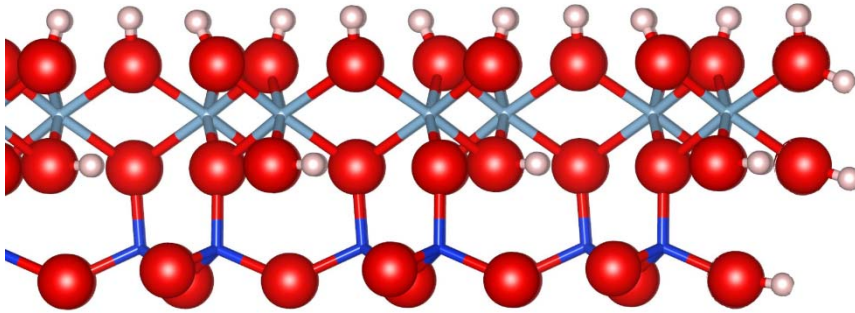


図 8.5 層状ケイ酸塩鉱物（1:1 型）の単位層縁辺部の構造。図 8.2（左）と同じ構造を示すが、図 8.2 では OH を一つの灰色球で示したのに対し、この図では O（赤球）と H（桃色小球）とに分けて示している。

八面体層のアルミニウムイオンの+3 の電荷は、酸素イオンに+1/2 ずつ配分されている。酸素イオンの電荷は-2、プロトンの電荷は+1 であるので、Al-OH となっているサイトには-0.5 の電荷が、Al-OH₂ となっているサイトには+0.5 の電荷が存在することになる。どのような状態になるのかは、接触している水溶液の水素イオン濃度に依存し、接触している水溶液の pH が高ければ（水素イオン濃度が低ければ）、いずれのサイトも Al-OH^{0.5-} となり、両方で-1 の負電荷を生ずる。逆に pH が低ければ（水素イオン濃度が高ければ）、両方のサイトが Al-OH₂^{0.5+} となり、合わせて +1 の正電荷を生ずることになる。そして中間の pH では、一方が Al-OH^{0.5-}、他方が Al-OH₂^{0.5+} となり無電化状態になる。

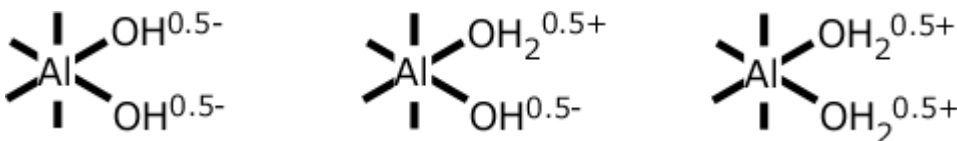


図 8.6 八面体縁辺部における電荷分布。左は水素イオン濃度が低い場合、右は水素イオン濃度が高い場合、真ん中は水素イオン濃度がその中間の場合の状態を示す。

一方四面体層（ポリケイ酸層）の末端は Si-OH で終わるが、このサイトは、接触する溶液の pH が高ければ Si-O⁻ となる。土の間隙水の pH は 4~10 の範囲にあることが大部分であり、この範囲では Si-OH₂⁺ となることはない。

以上の説明は 1:1 型層状ケイ酸塩の単位層を例にとりて行ってきたが、2:1 型層状ケイ酸塩鉱物についても同じことが当てはまる。アロフェンやイモゴライトについても同様である。また、帯電した縁辺部には、それと反対符号のイオンが保持される。

8.2.3. 酸化・水酸化物鉱物の表面

図 6.15 に示すように、土に含まれる酸化物鉱物や水酸化物鉱物は非常に微細である。酸化物鉱物や水酸化物鉱物は、金属イオンと酸素イオンまたは水酸化物イオンからなるイオン結晶である。たとえば代表的な酸化鉄鉱物であるヘマタイトでは、各鉄イオンの周りには 6 個の酸素イオンが配位し、鉄イオンは酸素イオンを介して連結される構造になっている（図 8.7）。また各酸素イオンは 4 個の鉄イオンに配位している。構造内では、鉄イオンの 3+ の電荷は、6 個の酸素イオンに 1/2+ ずつ配分され、酸素イオンは 4 個の鉄イオンから +1/2 を受け取っている。この結果構造は

電氣的に中性になっている。

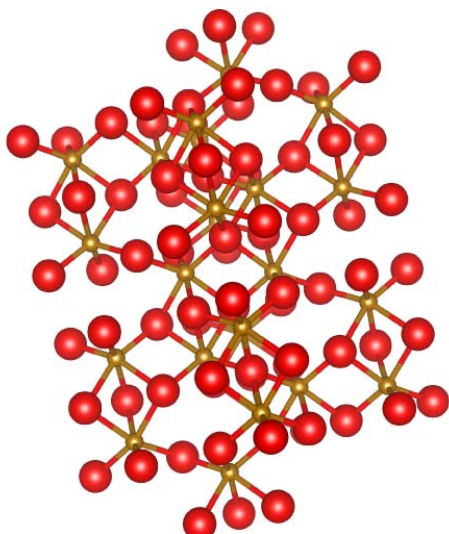


図 8.7 酸化物鉱物（ヘマタイト）の構造。赤球は酸素イオン，小さい褐色球は鉄(III)イオン。

しかし、鉱物粒子の表面では Fe-O-Fe という連鎖は途切れ、Fe-O で終わるため、このままでは電氣的な中性条件が保たれない。土のように分子状の水が沢山ある環境では、このような酸化物鉱物表面は水和し、 $\text{Fe-OH}^{0.5-}$ または $\text{Fe-OH}_2^{0.5+}$ となっていると考えられている（図 8.8）。この水素イオンは、土の間隙水の水素イオン濃度に応じて付加したり解離したりできる。もし表面が図 8.8 の左のような状態になっていれば、ヘマタイト表面は負電荷を帯び、この部分にはカルシウムイオンなどの陽イオンが吸着される。もし真ん中のような状態であれば、表面は正味中性である。そして、表面が右のような状態になっていれば、ヘマタイトの表面は正に帯電することになり、その部分には塩化物イオンや硝酸イオンなどの陰イオンが吸着される。ヘマタイトに限らず、すべての酸化物鉱物および酸化水酸化物鉱物表面について同じようなことが当てはまる。

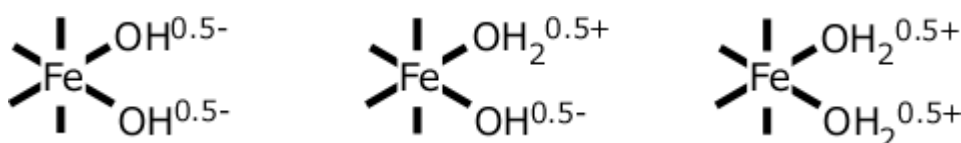


図 8.8 ヘマタイトの表面の構造の模式図。

1:1 型や 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の場合には層の面積に対する縁辺の面積の割合が小さいため、縁辺部におけるこのようなサイトの出現は鉱物の性質にはあまり大きく影響しない。しかし、酸化物鉱物やアロフェン・イモゴライトでは、粒子全体の表面積に占める、このようなサイトが露出した面の占める割合が大きく、表面の酸素イオン上での水素イオンの付加や解離とそれに伴う帯電およびイオン吸着は、鉱物の挙動を理解するために非常に重要である。

8.2.4. 腐植物質の表面

土の中での腐植物質（特に腐植酸）は図 7.7 に示すような状態で存在していると考えられる。分子量の大きな腐

植酸でも、1分子の大きさは層状ケイ酸塩鉱物などの鉱物と比較するとはるかに小さい。腐植酸分子の集合体としてあるいは層状ケイ酸塩鉱物や酸化・水酸化物鉱物に吸着されて存在していると推定される。

腐植酸部分の表面にはアルミニウムイオンなどの金属イオンと錯形成したカルボキシ基や、遊離のカルボキシ基が露出していると考えられる。

8.3. 土の陽イオン吸着

8.3.1. 土の陽イオン吸着機構

陽イオンが吸着されるためには、表面に負電荷が存在することが必要である。土の構成物質における負電荷の発生機構は、8.1, 8.2 ですでに述べたように、2つに大別することができる。要約すればつぎのとおりである。

① 層状ケイ酸塩鉱物における同型置換。

② 酸化、水酸化物鉱物、腐植物質におけるヒドロキシ基やカルボキシ基からのプロトンの解離

2:1 型鉱物における同型置換による表面負電荷の量は鉱物生成時に決まり、一定であることから、その表面電荷は**一定荷電** (constant charge) あるいは**永久荷電** (permanent charge) とよばれる。これに対して表面 OH 基や COOH 基の解離によって生ずる電荷は**変異荷電** (variable charge) とよばれる。

同型置換に由来する表面電荷は、鉱物が生成したときから存在し、そこにはすでに何らかの陽イオンが吸着保持されている。したがって、同型置換に由来する負電荷サイトに新たに陽イオンが吸着するときには、必ず陽イオンの交換という形をとる。この反応は陽イオン交換反応とよばれる。一方、ヒドロキシ基やカルボキシ基に陽イオンが吸着するときには、(通常はプロトンは別扱いにするので) なにも吸着していない表面への陽イオン吸着に見える。この反応は模式的に書くと、ヒドロキシ基やカルボキシ基からのプロトンの解離



と、 SO^- への陽イオンの吸着



となる。ここで SOH は Surface-OH の略で、鉱物表面のヒドロキシ基やカルボキシ基を表し、M は (ここでは) 1 価の陽イオンを表す。第 2 の反応は、表面の SO^- が陽イオン M^+ に配位する反応であるので、表面錯形成反応 (surface complexation reaction) とよばれる。また SOM は表面錯体とよばれる。鉱物粒子縁辺部のヒドロキシ基は、それが結合している金属イオンが鉄やアルミニウムの場合には図 8.8 に示すような状態であると考えられる。しかし吸着反応式を示すときには、これらをさらに単純化し、 SO^- , SOH, SOH_2^+ (それぞれ図 8.8 の左, 中, 右に対応) と略記することが多い。

理論的には、陽イオン交換反応と表面錯形成反応とは全く別の反応というわけではない。反応(8.3)により吸着された陽イオン M が酢酸アンモニウムや塩化カリウムで抽出されるなら、それは交換性陽イオンということになる。またその陽イオン M が別のイオンと交換するということもある。ただ実際には、土から酢酸アンモニウムや塩化カリウム溶液で抽出される陽イオンの大半は層状ケイ酸塩鉱物の同型置換由来の負電荷に保持されているものである。

8.3.2. 陽イオン交換反応

陽イオン交換反応と土の陽イオン交換体

イオン交換反応とは、ある物質にあるイオンが吸着され、それと同時に電気的に等量のイオンが脱着される反応である。反応に関与するイオンが陽イオンであるか陰イオンであるかによって、それぞれ陽イオン交換反応、陰イオン交換反応と呼ぶ。またこのようなイオンを吸着する物質をイオン交換体とよぶ。土の関与する反応としては、陽イオン交換反応が圧倒的に重要である。土の構成物質のうちで、典型的な陽イオン交換体は層状ケイ酸塩鉱物、特に、単位層が同型置換による負電荷を有する、スメクタイト、バーミキュライト、イライトのような 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物である。

交換性陽イオン

イオン交換体に吸着されているイオンのうちイオン交換反応に関与するイオンを交換性イオンと呼ぶ。この定義は一見自明で合理的なものに見えるが実はそれほど単純ではない。なぜなら、あるイオンが他のイオンと交換するかどうかは、それぞれのイオンの交換体との親和性や、吸着イオンと交換反応をさせるべく添加するイオンの量などに依存するからである。たとえばカリウムイオンはある種のバーミキュライトに非常に強く吸着され、カルシウムイオンやマグネシウムイオンなどは非常に交換しにくくなる。しかしこのようなカリウムイオンでも、バリウムイオンや鉛イオンとはかなり交換する。つまり吸着イオンが交換性かどうかは、交換する相手のイオンの性質や、交換反応をどのような条件下で行うかにも依存する。

土の場合には交換性を判定する基準のイオンとしてはアンモニウムイオンが、溶液としては 1 mol L^{-1} の酢酸アンモニウム溶液が用いられることが多い。つまり、一定量の土をその酢酸アンモニウム溶液で繰り返し洗浄するとき、その溶液のアンモニウムイオンと交換して浸出されるイオンを交換性陽イオンとよぶ。ただし、加水分解しやすいアルミニウムイオンは酢酸アンモニウム溶液では抽出できないので、代わりに 1 mol L^{-1} の塩化カリウムが用いられることが多い。アンモニウムイオンの抽出のためにも塩化カリウム溶液が利用される。つまり、これらの溶液を用いて、定められた条件で抽出される陽イオンを交換性陽イオンと約束するのである。

これらの溶液を用いて土から抽出される「交換性陽イオン」の主体は、大部分の土では

- カルシウムイオン Ca^{2+}
- マグネシウムイオン Mg^{2+}
- カリウムイオン K^+
- ナトリウムイオン Na^+

である。また、降水量が多い地域の自然植生下の土では

- アルミニウムイオン Al^{3+}

が最も多いことがある。このほか、湛水下の水田や、湿地の土では

- アンモニウムイオン NH_4^+
- 2 価鉄イオン Fe^{2+}

がかなりの割合を占めることもある。

これらの他、銅イオン (Cu^{2+})、亜鉛イオン (Zn^{2+}) など交換性陽イオンとして存在する。しかしその量は上にあげた陽イオンの量と比較するとはるかに少ない。

通常、土の分析では、酢酸アンモニウムや塩化カリウムで抽出される陽イオンを「交換性陽イオン」と呼ぶ約束になっている。しかし、いうまでもなく、これらの溶液によっては、土に塩（たとえば硝酸カルシウムなど）として含まれる陽イオンも溶解・抽出される。ただ、多くの土では土の間隙水の塩類濃度は低く、これらに由来する陽イオンは、土に吸着されている陽イオン量よりもはるかに少ないことが多いので無視される。しかし、塩類が集積した土を分析するときには、塩類の寄与は無視できず、それを考慮した分析法を用いなければならない（章末問題 2）参照。

また、陽イオン交換体の交換性陽イオンの保持容量を陽イオン交換容量（cation exchange capacity; CEC）とよぶ。

交換性陽イオンも陽イオン交換容量も、そのイオンが持つ電荷量（ mol_c ; モルチャージと読む。たとえば 1 mol のカルシウムイオン Ca^{2+} は 2 mol_c である）で表す。

陽イオン交換容量

交換性陽イオンの保持容量を陽イオン交換容量（cation exchange capacity; CEC）とよぶ。陽イオン交換容量の定義も、交換性陽イオン同様、操作法による定義にならざるを得ない。世界的に広く行われている測定法は、次のようなものである。

- ① 一定量の土を多量の酢酸アンモニウムで洗浄して、吸着イオンをアンモニウムイオンで交換する。
- ② 土の間隙の、過剰の酢酸アンモニウム溶液を除く。
- ③ 吸着されているアンモニウムイオンを塩化ナトリウムや塩化カルシウム溶液での洗浄によって交換抽出する。
- ④ 抽出されたアンモニウムイオンを定量する。

交換性陽イオン量や陽イオン交換容量の測定法については第 10 章でより詳しく説明する。土の代表的な陽イオン交換体の陽イオン交換容量の値を表 8.2 に例示した。交換性陽イオンの定量法にも陽イオン交換容量の定量法にも他にいくつかの方法がある。ただ、いずれの方法も操作的なものである。陽イオン交換容量は土に固有の定数ではなく、測定法に依存する性質である。

交換性陽イオンの量も陽イオン交換容量も、交換体 1 kg あたりの陽イオンの電荷量で表す。以前は電荷量の単位として eq（イクイバレント）という単位が用いられていた。1 eq = 1 mol_c である。ただ、eq を用いていた時代には交換体 100 g あたりの meq（ミリイクイバレント）で表すのが習慣となっていた。現在は交換体 1 kg あたりで表すが、meq/100g という単位が用いられていた場合と同じ値となるように、 cmol_c/kg （センチモルチャージパーキログラム）という単位が慣用されている。

表 8.2 土の代表的な陽イオン交換体の陽イオン交換容量。（数値は久馬ら, 1984）

陽イオン交換体	陽イオン交換容量/ $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$	備考
カオリナイト	2~10	縁辺部の OH の寄与が大きい
ハロイサイト	5~40	縁辺部の OH の寄与が大きい
スメクタイト	60~100	主として同型置換による負電荷による
パーミキュライト	100~150	主として同型置換による負電荷による
イライト	10~15	主として同型置換による負電荷による
クロライト	20~40	主として同型置換による負電荷による
アロフェン	30~135	縁辺部の OH の寄与が大きい
イモゴライト	20~30	縁辺部の OH の寄与が大きい
腐植酸（分離精製したもの）	150~300	主としてカルボキシ基の寄与

表 8.2 に示した CEC の値は必ずしも同一の測定法によって得られたものではないので、かなりの幅がある。2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の場合には、測定法の違いによる差は少なく、もっぱら鉱物における同型置換の量の差による。そのほかの鉱物や物質では陽イオンの吸着は、表面の OH 基や COOH 基におけるプロトンの解離によって生ずる負電荷

による。このため、測定に用いる溶液の pH や、イオンの濃度によって大きく異なる。表に掲載されているアロフェン、イモグライトや腐植物質の陽イオン交換容量の値は、pH 4~8 という幅広い条件で測定された値を集成したものである。

土の陽イオン交換選択性と陽イオン交換選択係数

一般にイオン吸着基は、ある陽イオンを他の陽イオンよりも好んで吸着する。このような特性を吸着基の陽イオン選択性とよぶ。選択性は吸着基ごとに異なる。陽イオン選択性の定量的な評価法にはいくつかの方法があるが、もっとも広く用いられているのは選択係数と呼ばれるパラメータを用いる方法である。

いま、陽イオン交換体上の-1 の電荷をもつ部分を X と表すことにすると、1 価の陽イオン A⁺、B⁺の間の交換反応は次式で表される。



もし、A、B が 2 価の陽イオンであっても、反応式の化学量論は変わらず、



である。一方 A が 2 価の陽イオン、B が 1 価の陽イオンであれば交換反応は



となる。

交換反応が平衡状態にあれば、(一定温度、圧力では)それぞれの反応の反応商は、反応毎に固有の一定値をとる。この定数は平衡定数とよばれる。反応(8.4)については

$$K_{\text{ex}} = \frac{(BX)(A^+)}{(AX)(B^+)} \quad (8.7)$$

となる。ここで K_{ex} は平衡定数、(AX)、(BX)は吸着されているイオンの活量、(A⁺)は A⁺イオンの活量を表す。反応(8.6)についても同じ形の式が成立する。もちろん K_{ex} の値は反応毎に異なる。反応(8.6)については

$$K_{\text{ex}} = \frac{(BX)^2(A^{2+})}{(AX_2)(B^+)^2} \quad (8.8)$$

という式が成立する。

水溶液中のイオンの活量は濃度に活量係数を乗じたものであるが、希薄な溶液では活量係数は 1 に近く、活量=モル濃度となる。活量の値を厳密に測定することは難しいが、溶液中のイオン濃度から活量を計算するための半経験式がいくつか提案されており、それらを用いることによって計算することができる。一方、交換体成分の活量の測定や推定は(不可能ではないが)非常に難しい。このため、交換体成分に関しては、活量を用いず交換体上での吸着イオンの濃度を用いた選択係数が用いられる。そして交換体上での吸着イオンの濃度は、各イオンのモル分率等によって表される。

モル分率を用いた場合、選択係数は、反応(8.4)に対しては

$$K^V = \frac{N_B(A^+)}{N_A(B^+)} \quad (8.9)$$

(8.6)に対しては

$$K^V = \frac{N_B^2(A^{2+})}{N_A(B^+)^2} \quad (8.10)$$

となる。ここで N は吸着体上におけるそのイオンのモル分率である。モル分率とは、吸着陽イオンの全量に対する、あるイオンのモル比のことであり、吸着陽イオンが A と B の 2 種類だけの場合には

$$N_A = \frac{q_A}{q_A + q_B} \quad (8.11)$$

$$N_B = \frac{q_B}{q_A + q_B}$$

である。ここで q は吸着陽イオンの量 (mol/kg) である。交換体成分の濃度変数としてモル分率を用いて定義された選択係数は Vanselow の選択係数とよばれる。

交換体上でのイオンの濃度を表すために、電荷分率が用いられることもある。電荷分率とは、吸着陽イオンの全電荷に対するあるイオンの電荷の割合である。いま、吸着イオンが A^{2+} と B^+ である場合にはそれぞれの電荷分率は

$$E_A = \frac{2q_A}{2q_A + q_B} \quad (8.12)$$

$$E_B = \frac{q_B}{2q_A + q_B}$$

である。そして反応(8.6)に対する選択係数は

$$K^{GT} = \frac{E_B^2(A^{2+})}{E_A(B^+)^2} \quad (8.13)$$

となる。電荷分率を用いて定義された選択係数は Gaines-Thomas の選択係数とよばれる。

平衡定数は、一定温度、一定圧力の下では定数である。しかし、選択係数は（交換体成分について活量を用いないため）、必ずしも一定値とならない。ただし、層状ケイ酸塩鉱物における陽イオン交換反応においては、ナトリウムイオンおよび多くの 2 価陽イオンの関与する交換反応の Vanselow の選択係数の値は 1 に近く、しかも吸着陽イオン組成による変動幅は小さい。表 8.3 には、吸着カルシウムイオンが陽イオン M によって交換される反応の Vanselow の選択係数の特徴をまとめて示した。カルシウムイオンを基準にしたとき、ナトリウムイオンやアルカリ土類金属イオンおよび多くの 2 価の重金属イオンに対する選択係数は 1 に近い。

表 8.3 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物における Vanselow の選択係数の値と変動特性

カルシウムイオンと交換するイオン M	K^V の値と変動の特徴
Na^+	1 のオーダー、吸着割合変化に伴う変動は小さい
Mg^{2+}, Sr^{2+}	Mg^{2+} では 1 のオーダー (0.7 程度)、 Sr^{2+} ではやや大きい。吸着割合変化による変動は小さい
$Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}$ Pb^{2+}, Zn^{2+} 等	1 のオーダー
K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+	吸着割合の低いとき 1000~100。吸着割合増とともに急激に減少。鉱物種による差も大きい。

しかし、カリウム、アンモニウム、ルビジウム、セシウムイオンなどが関与する交換反応の選択係数は、吸着イオン組

成によって大きく変動する。その1例を図8.9に示した。これは4種の土による $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{K}^+$ 交換反応のVanselowの選択係数の自然対数値を、吸着カリウムイオンの電荷分率に対してプロットしたものである。吸着サイトにおけるカリウムイオンの吸着割合が小さいときには選択係数の自然対数値は5~7（選択係数の値は150~1100）に達するが、カリウムイオン吸着量が増加するとともに急減している。野外の土では、吸着カリウムイオンの電荷分率が0.1を超えることはまれであるので、野外の土では一般にカリウムイオンに対する選択性が非常に高い状態にあることになる。

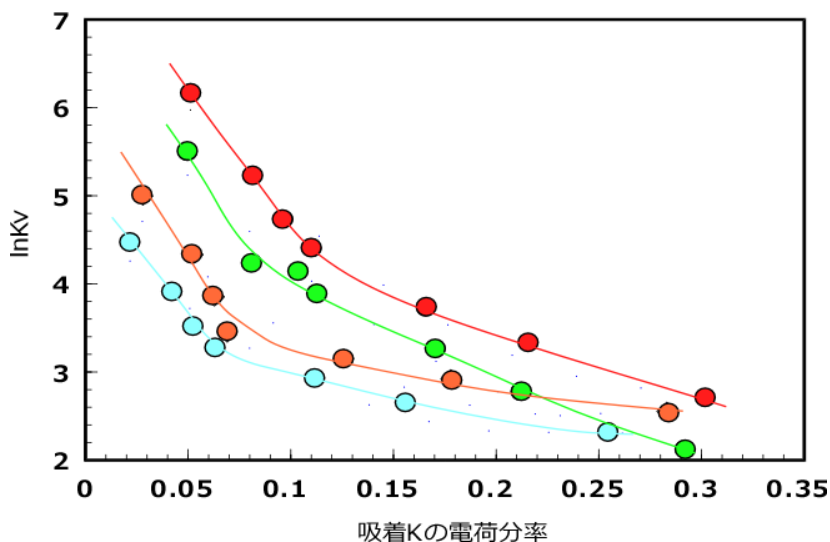


図 8.9 いくつかの土壌の $\text{Ca} \rightarrow \text{K}$ 交換反応の Vanselow の選択係数の自然対数と吸着カリウムイオンの電荷分率の関係。異なるシンボルは異なる土壌に対応。(Wada and Odahara, 1993)

8.3.3. 表面錯形成反応

アルカリ金属イオン, アルカリ土類金属イオン, アンモニウムイオン

鉱物表面のヒドロキシ基や腐植物質のカルボキシ基からのプロトンの解離によって生じた負電荷に陽イオンが吸着する反応（模式的には反応(8.3)）は表面錯形成反応とよばれる。反応(8.2)と(8.3)をひとまとめに書くと



となる。

酸化, 水酸化物鉱物表面のヒドロキシ基は両性であり, プロトンが解離して負に帯電することもあり, プロトンが付加して正に帯電することもある。実際の機構は図 8.6, 図 8.8 に近いものであるが, この反応は次式のように単純化して表すことができる。



プロトン負荷による陰イオンの吸着もまた, 表面錯形成反応とよばれる。

これらの反応の化学量論から予想できるように, 表面錯形成反応による陽イオン吸着は吸着体と接する水溶液の pH を高くすると (水素イオン濃度を低くすると) 右方向に進行する。pH が同じであれば, 水溶液の吸着イオン濃度を高くすると右方向に進行する。一方陰イオン吸着は, 溶液の pH を低くするほど, また吸着陰イオン濃度を高くするほど

ど右方向に進行する。

図 8.10 は、アロフェンを主成分とする火山灰由来土を濃度の異なる塩化アンモニウム溶液と平衡させ、その pH を 4~8 の間で調節しながら、アンモニウムイオンおよび塩化物イオンの吸着量を測定したものである。右上がりの曲線群がアンモニウムイオン吸着量を、左上がりの曲線群が塩化物イオン吸着量を示す。

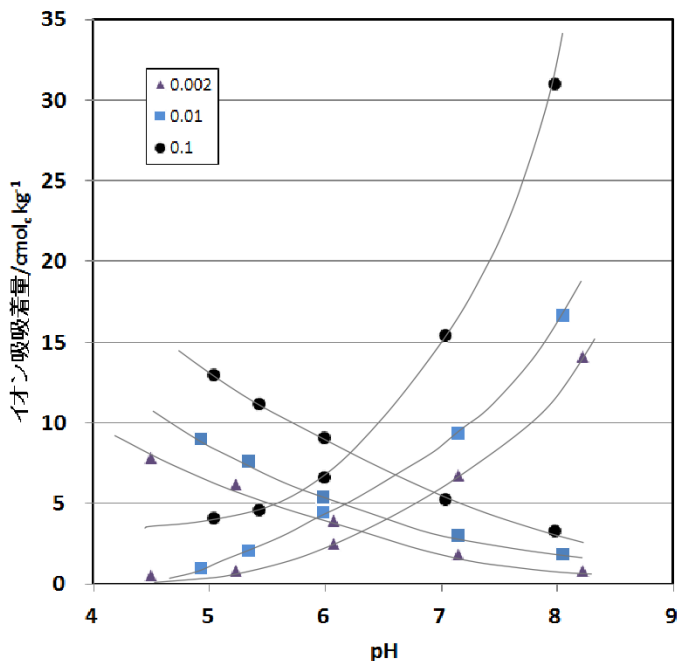


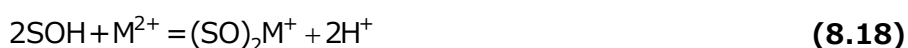
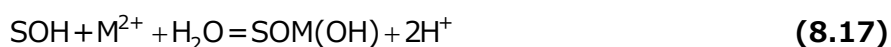
図 8.10 アロフェンを主成分とする火山灰由来の土によるアンモニウムイオンおよび塩化物イオン吸着の pH およびイオン濃度依存性（岡村穰提供データから作図）。図の凡例の数字はイオン濃度。単位は mol/L.

反応の化学量論から予想されるように、アンモニウムイオン吸着量は pH が高くなるとともに、また、同じ pH ではアンモニウムイオン濃度が高くなるとともに増加している。塩化物イオン吸着は pH が低下するとともに、また、塩化物イオン濃度が高くなるとともに増加している。

陽イオンのうち、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンおよびアンモニウムイオンは図 8.10 に示したような傾向を示す。また、陰イオンでは塩化物イオンをはじめとするハロゲン化物イオン、硝酸イオンは図 8.10 に示すような傾向を示す。

遷移金属イオン

銅イオン (Cu^{2+})、亜鉛イオン (Zn^{2+})、鉛イオン (Pb^{2+})、カドミウムイオン (Cd^{2+}) などの遷移金属イオンも表面錯形成反応によって吸着される。これらの 2 価金属イオンの場合には反応は



等の反応がありうる。いずれの場合も、化学量論からは、溶液の pH を高くすると反応は右方向に進むことが予想され、実際そのようになる。しかし、これらの遷移金属イオンは土の、解離したヒドロキシ基やカルボキシ基との親和性が、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンよりもはるかに大きいため、吸着量の pH 依存性が非常に強くなる。

図 8.11 は、火山灰由来土に銅、鉛、亜鉛の硝酸塩水溶液を加え、pH を調節して各イオンの吸着量を測定した結果である。これらのイオンは低い pH でも相当量が吸着されるが、pH を上げると急に吸着量が増加し、2~3 pH 単位の変化で、添加した金属イオンのほぼ全量が吸着されている。

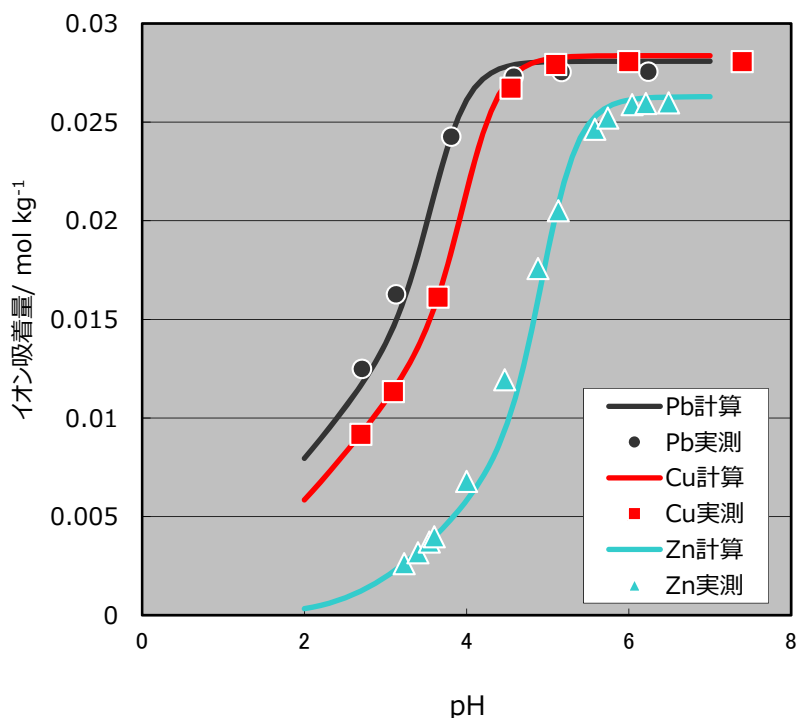


図 8.11 腐植物質含量の高いアロフェン質火山灰土による鉛、銅および亜鉛イオン吸着と溶液の pH の関係。各イオンの硝酸塩を鉛、銅では $0.028 \text{ mol kg}^{-1}$ 、亜鉛では $0.026 \text{ mol kg}^{-1}$ 添加し、水酸化ナトリウムを段階的に加えて平衡させ吸着量測定を行った。各プロットの最低 pH の点が水酸化ナトリウム無添加。(Darmawan and Wada, 2001 未発表)。図中実線は、理論モデルを用いて予測した各イオン吸着量と pH の関係。

遷移金属陽イオンは解離したヒドロキシ基やカルボキシ基には、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンよりもはるかに選択的に吸着される。このため、図 8.11 に示すような吸着曲線の形は、測定溶液に高濃度（たとえば $0.1 \sim 1 \text{ mol/L}$ ）の塩化カリウムなどが共存してもほとんど変わらない。

表 8.3 に示すように、層状ケイ酸塩鉱物における、遷移金属イオンとカルシウムイオンの間の陽イオン交換反応の選択係数はほぼ 1 に等しい。つまり、層状ケイ酸塩鉱物は遷移金属イオンを選択的に吸着しない。それゆえ、土の中の銅、亜鉛などの遷移金属イオンの大部分は、酸化、水酸化物鉱物や腐植物質表面で表面錯体として存在する。層状ケイ酸塩鉱物上に交換性陽イオンとして存在するものの割合はごく少ない。

8.4. 土の陰イオン吸着

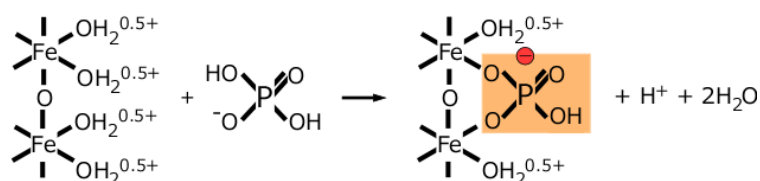
8.4.1. 塩化物イオン、硝酸イオンの表面錯形成反応

塩化物イオン，硝酸イオンなどの表面錯形成反応による吸着についてはすでに 8.3.3 で述べた。これらのイオンの吸着は溶液の pH やイオン濃度依存性は，図 8.10 に示すようなものである。層状ケイ酸塩鉱物含量が低く，酸化，水酸化物鉱物を主体とする土や，火山灰由来で，アロフェンやイモゴライトを主体とする土はこのような特性を示す。

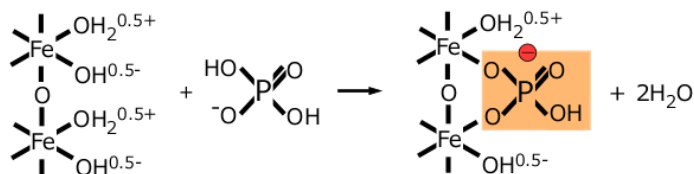
8.4.2. オキソ酸イオンの表面錯形成反応

陰イオンのうち，リン酸イオン，ヒ酸イオン，亜ヒ酸イオン，セレン酸イオンなどのオキソ酸のイオンも，酸化，水酸化物鉱物表面に吸着される。この反応もまた表面錯形成反応とよばれる。酸化，水酸化鉄鉱物におけるリン酸イオンの表面錯形成反応の例を図 8.12 に示す。この図からわかるように，酸化，水酸化物鉱物表面の金属イオンに配位した OH や OH₂ がリン酸イオンによって置換されている。結果として表面の鉄イオンにリン酸イオンが直接配位することになる。この反応は配位子置換反応とよばれることもある。

鉱物表面が正味正に帯電している場合



鉱物表面が中性の場合



鉱物表面が正味負に帯電している場合

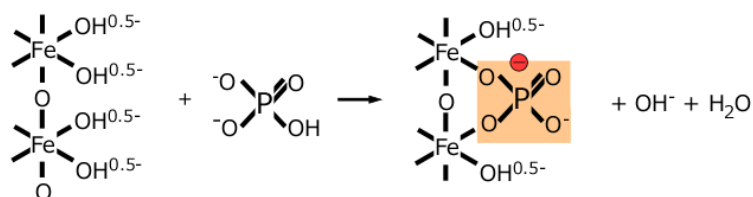


図 8.12 酸化，水酸化鉄鉱物表面におけるリン酸イオンの表面錯形成反応の模式図。この図では鉄イオンの間にある酸素イオンの電荷は満足されていないように見えるが，この酸素イオンはさらに 2 個の鉄イオンにも配位している。この図は平面表示なのでそれを省略している。

図 8.12 は，溶液の pH が低く，鉱物表面が，ヒドロキシ基へのプロトン負荷によって正味正に帯電しているとき（上），正味電荷がないとき（中），pH が高く表面が正味負に帯電している場合（下）の模式図である。pH によって反応するリン酸イオンの形態もかわるので，反応の化学量論は少し複雑になる。また，生成したリン酸イオンの表面錯体は，構造の全体にわたって分布する-1 の電荷をもつ。さらに，pH が高くなると P-OH の解離によりさらに負電荷を獲得する。この負電荷は何らかの陽イオンの吸着によってバランスされる。土がリン酸イオンを吸着すると，表面の負電荷量が増し，陽イオン吸着量が増すことは多くの土壌で観察されている。

図 8.13 は、土によるリン酸イオン吸着に対するリン酸イオン濃度と pH の影響を示す測定例である。溶液のリン酸イオン濃度をあるレベルに保ちながら pH を変化させた時の吸着量を示す。リン酸イオン濃度が高くなると吸着量は増加するが、リン酸イオン濃度が比較的低いときには pH の影響は小さい。これが、塩化物イオンや硝酸イオンなどの吸着と大きく異なる点である。ヒ酸、亜ヒ酸などの吸着でも同じような傾向が認められている。

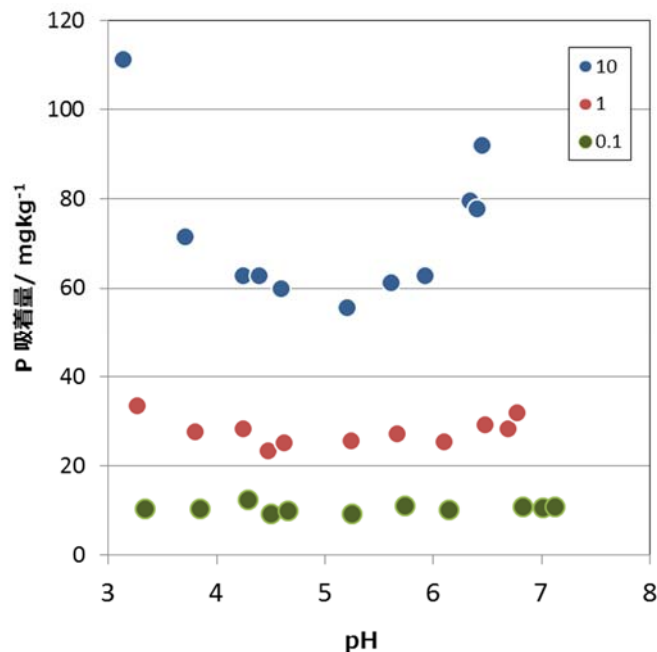


図 8.13 土壌によるリン酸イオン吸着の pH 依存性の例。リン酸イオン濃度を、リンとして 10, 1, 0.1 mg/L に保ちながら pH を変化させて吸着量を測定した結果。(Barrow, 1984)

硫酸イオンはオキソ酸イオンであるが、リン酸イオンやヒ酸イオンとは振る舞いが異なる。塩化物イオンや硝酸イオンとリン酸イオンの中間的なふるまいをすることが知られている。

8.5. 電荷を持たない分子の吸着

8.5.1. 電荷を持たない分子の吸着機構

日本の年平均降水量は 2000 mm を越える。控えめに、その 10 % が地面に浸透し、土の孔隙率が 0.4 と仮定するなら、土に吸着されない物質は 1 年あたり少なくとも 50 cm だけ下層へ洗脱されるはずである。農薬やダイオキシンなどの有機化合物の大部分は非イオン性であるが土に長期間残留することが知られている。この事実は、土がこれらの有機化合物を吸着することを示している。室内実験の結果によると、層状ケイ酸塩鉱物や酸化物鉱物は有機化合物をあまり吸着しない。有機化合物の吸着体として最も重要なものは腐植物質である。図 3.7 に示すように、腐植物質は高分子有機化合物である。土の中ではアルミニウムイオンなどの多価金属イオンと錯形成して不溶性の固体として存在しているが、その表面は鉱物表面のように密ではない。有機化合物は腐植分子の構造の網目に、疎水性相互作用によって侵入すると考えられる。つまり、図 8.1 (中) の吸着形態をとっていると考えられる。

有機化合物（有機物）の種類は上述の無機イオンの種類よりもはるかに多く、性質も多岐にわたっている。ここで

は有機化合物のうち、農薬を念頭において吸着特性を述べる。

農薬として用いられている有機物の種類も多様であるが、ピリジリウムイオンを骨格とする除草剤（パラコートやダイコート）のような例を除けば、水に対する溶解度が非極性有機溶媒に対する溶解度よりもはるかに小さくイオン化しにくいものが多い。これは大部分の農薬は細胞内に取り込まれてからその作用を発揮するようにデザインされており、脂質の二重層からなる細胞膜を通過するためには疎水性であることが好ましいからである。このため、極性表面をもつ粘土鉱物よりも、土壌の腐植物質（土壌有機物）の方が吸着体としては重要である。農薬の吸着に関する研究からの経験則によれば、有機炭素含量/粘土含量比が 30 程度以下の場合には、農薬の吸着に対しては有機物の寄与のほうが重要であると考えられる。

パラコートやダイコートのような例外もあるが、農薬にはイオン化しないものあるいは、酸性やアルカリ性ではイオン化するが、中性付近では中性分子として存在するものが多い。土壌有機物との相互作用はしたがって、London-van der Waals あるいは水素結合が主体と考えるとよい。また、いったん土壌有機物の表面に吸着した農薬分子は、時間とともに高分子鎖の中へ拡散していくこともあると考えられており、この場合は吸着というよりも土壌有機物という有機固相への溶解といったほうが適当である。

8.5.2. 土による無電荷有機化合物分子吸着に影響する要因

土による無電荷の有機化合物の吸着には、イオンの場合と異なり、溶液の pH や共存イオンはあまり大きく影響しない。一般に、吸着量は濃度とともに上昇する。たいていの場合、吸着量の濃度依存性は

$$q = k_f C^\alpha \quad (8.19)$$

という形の式で近似することができる。この形の式はフロインドリッヒの吸着等温式とよばれる。ここで k_f と α は定数である。 α の値はたいてい 1 以下であり、多くの化合物についての測定によれば 0.74~0.94 の範囲のことが多い (Nkedi-Kizza *et al.*, 1982)。フロインドリッヒ式は広い濃度範囲で成立するが、濃度範囲を制限すれば次のような単純な式も用いることができる。

$$q = k_d C \quad (8.20)$$

ここで k_d は分配係数と呼ばれる。(8.20)式は(8.19)式で $\alpha = 1$ としたものに相当する。

いま、農薬の吸着は土壌有機物のみによると仮定すれば、単位質量の土壌による吸着量よりも土壌有機物の有機態炭素単位質量あたりの吸着量を考えるほうが合理的である。これを q_{OC} であらわすと(8.20)式は、

$$q_{OC} = k_d^{OC} C \quad (8.21)$$

となる k_d^{OC} は土壌有機物と溶液の間の農薬の分配係数である。土壌の有機態炭素含量を f (kg kg^{-1}) とすれば、
いうまでもなく

$$q = f q_{OC} \quad (8.22)$$

である。また

$$k_d = f k_d^{OC} \quad (8.23)$$

である。したがって、 k_d^{OC} の値と土の有機体炭素含量が与えられれば、(8.20)~(8.23)式を用いて農薬の吸着特

性を表現することができる。

k_d^{OC} は経験定数であるので、実験的に定める必要がある。土壌や土壌有機物を用いた吸着実験を行うのがもちろん基本であるが、吸着実験によらず、より簡単にその値を推定する方法が工夫されてきた。そのなかでもっともよく用いられているのは、 k_d^{OC} と水-オクタノール間の分配係数 (k_{ow}) との相関を利用する方法である。塩素置換した炭化水素系、トリアジン系、カーバメート系、有機リン系、ウラシル系、フェノキシ酢酸系など多数の農薬の吸着データから、

$$\log k_d^{OC} = 1.029 \log k_{ow} - 0.18 \quad (8.24)$$

という経験式が得られている。経験式がよく適合するのは疎水性が強く、水に対する溶解度の低い化合物である。アミノ基やカルボキシ基のような解離基をもつ化合物は別の方法によらざるをえない。化合物の性質に応じて k_d^{OC} を求める方法も提案されている。

8.6. 吸着イオンの種類や存在状態が吸着体や土の性質に及ぼす影響

8.6.1. 吸着イオンの存在状態

8.1 において、一言で吸着といっても、吸着されているイオンや分子の微視的な存在状態は様々であることを述べた。そしてその違いが、吸着体や土の性質（たとえば集合体（団粒）の安定性や透水性など）に大きく影響する。イオンの場合、存在形態は吸着体の性質やイオンの種類によって異なるが、おおよその傾向は図 8.14 に模式的に示すとおりである。

土中の層状ケイ酸塩鉱物に吸着保持されている陽イオンの大部分はアルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンである。これらのイオンは、水溶液中では水和イオンとして存在しており、層状ケイ酸塩鉱物粒子の層間でも水和イオンとして存在する。水和水の量はアルカリ土類金属イオンの場合には陽イオン 1 個あたり水 6 分子である。しかし、ナトリウムイオンではそれよりも多い。この結果、吸着イオンに占めるナトリウムの割合が大きくなると、層状ケイ酸塩鉱物（特にスメクタイト）の層間隔は大きくなる傾向がある。

例外はイライトであり、イライト粒子の層間にはカリウムイオンのみが存在する。カリウムイオンはイオン半径が大きいため、水和構造が不安定であるので、裸のイオンとして両側の層にぴったりとはさまれて存在する。

単位層が何枚か積層してできている鉱物粒子の外表面では、吸着イオンは水和イオンとして表面に密着しているものと、表面からある程度離れて熱運動しているものがある。また一部のイオンは鉱物表面側が脱水和して表面に密着するものもある。

酸化、水酸化鉄鉱物や水酸化アルミニウム鉱物、そして層状ケイ酸塩鉱物の縁辺部のヒドロキシ基が露出している表面では、ヒドロキシ基からのプロトンの解離によって負電荷が生ずる。アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンの場合には、脱水和して酸素に密着、水和イオンとして密着、ある程度離れて熱運動のいずれの形態もとる。それに対して、銅、亜鉛、鉛などの重金属イオンの大部分は裸のイオンとして酸素に密着する。

ヒドロキシ基へのプロトン付加によって正に帯電した部位には、塩化物イオンや硝酸イオンが裸のイオンとして、あるいは弱く水和したイオンとして保持される。

リン酸イオン、ヒ酸イオンなどのオキソ酸イオンは表面のヒドロキシ基を置換して、鉱物表面の鉄、アルミニウムイオンなどに直接配位する。オキソ酸イオンでも硫酸イオンやセレン酸イオンはむしろ塩化物イオンや硝酸イオンのように振る舞う。

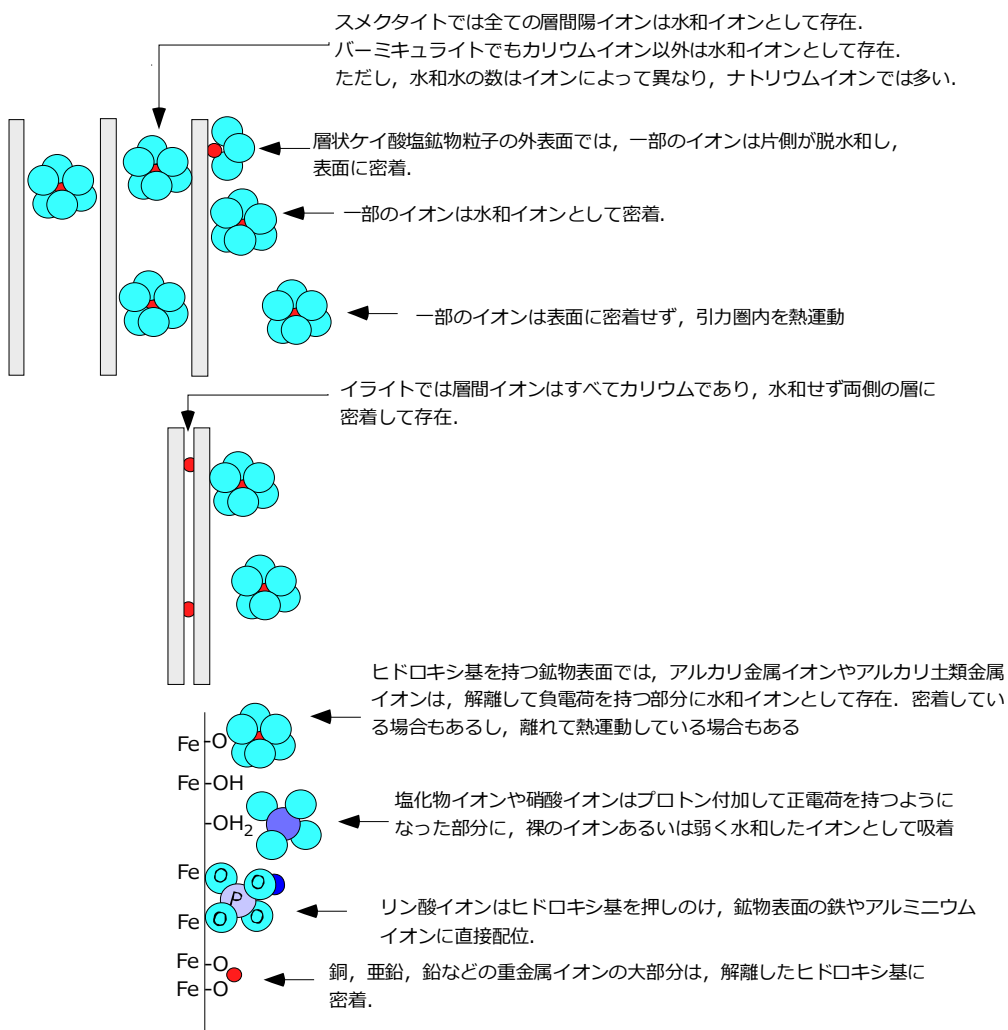


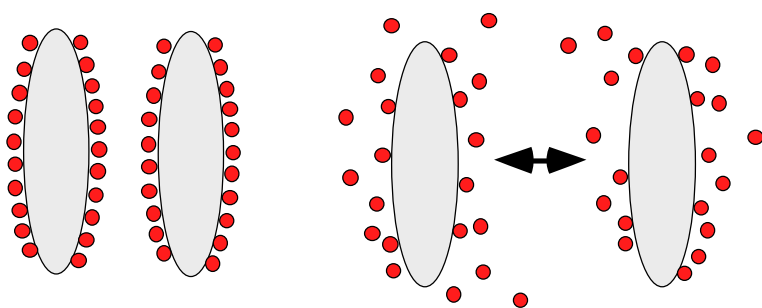
図 8.14 二次鉱物表面における吸着イオンの存在形態。

8.6.2. 吸着イオンの、鉱物粒子および鉱物粒子集合体の安定性に対する影響

土に含まれる微細な二次鉱物粒子は、それぞれが単独で存在するのではなく、凝集して大小さまざまな集合体を形成して存在している（6.8.2 参照）。この集合体の形成で大きな役割を果たしているのは分子間力（ファンデアワールス力）と静電気力である。分子間力はどのような物質の間にも働く強い引力であるが、粒子間距離の 6 乗に反比例して減衰する。鉱物粒子の表面が負電荷を持ち、その電荷に密着して陽イオンが吸着されている場合には、その粒子は全体として電氣的に中性であり、粒子同士が接近すると分子間力によって凝集する（図 8.15 左）。しかし、もし吸着陽イオンが鉱物表面に密着しておらず、表面から離れて熱運動しているような場合（図 8.15 右）には、粒子同士がある程度接近すると表面の負電荷同志の静電的斥力が働くようになり、分子間力が作用するような近距離まで接近できない。その結果として鉱物粒子同士が凝集して集合体を作りにくくなる。

どの陽イオンも、鉱物表面から離れて吸着するという形態をとりうるが、ナトリウムイオンの場合にその傾向が強い（リチウムイオンはさらにその傾向が強いが土にはほとんど含まれないのでここでは取り上げない）。このような理由で、土の鉱物に吸着している陽イオンに占めるナトリウムイオンの割合が高くなると、二次鉱物粒子（特に層状ケイ酸塩鉱物粒

子)の集合体は不安定になる。たとえば雨滴の衝撃などによって個々の鉱物粒子がバラバラになりやすくなり、流水とともに流出 (=水による土壌侵食)しやすくなる。



鉱物粒子の電荷は吸着イオンで中和されており斥力は働かない

鉱物粒子の電荷は吸着イオンで中和されているが近距離では斥力が働く

図 8.15 粒子表面の吸着イオンの分布と粒子間相互作用。

吸着イオンの種類は、鉱物粒子の集合体である土粒子の安定性だけでなく、鉱物粒子そのものの安定性にも大きく影響することがある。このことが当てはまるのは、スメクタイトグループの層状ケイ酸塩である。スメクタイトの1粒子では、厚さ1 nmの単位層が積層している。吸着イオンがマグネシウムイオンやカルシウムイオンの場合、これらのイオンは水分子6個が配位した6水和イオンとして安定に存在するので、スメクタイトの層間でもその状態で存在する(図8.16左)。その結果、単位層間は水和イオンの直径0.4 nmずつ離れて積層する。

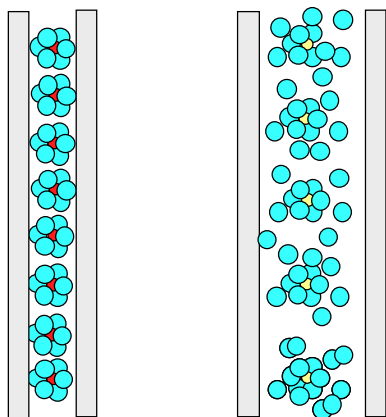


図 8.16 吸着イオンの種類によるスメクタイトの単位層の積み重なり方の違いを示す模式図。左：アルカリ土類金属イオンの場合、右：ナトリウムイオンの場合。単位層は2枚だけ描いてある。また、単位層の厚さに対して層間イオンは大きく描いてある。実際には単位層自体の厚さが1 nm、6水和イオンの直径は約0.4 nm。

一方、吸着イオンがナトリウムイオンである場合には、ナトリウムイオンの水和水の数(水和水)はマグネシウムイオンやカルシウムイオンよりも多いため、水和ナトリウムイオンはかさばっており、その分層間隔は大きくなる。この傾向はスメクタイト粒子周囲の塩濃度にも依存し、塩濃度が低いほど層間のナトリウムイオンの水和水量は大きくなり、極端な場合にはスメクタイトの単位層がばらばらになる(1枚の単位層=1粒子になる)こともある。

自然界の土では、スメクタイトの吸着陽イオンがすべてナトリウムイオンとなることはほとんどないが、吸着イオンに占めるナトリウムイオンの割合(電荷割合)が40%を超えると上に述べたような傾向が顕著になる。ばらばらになった単位層

は水に分散して浸透水とともに下方に移動し、微細孔隙の目詰まりを引き起こす。その結果土の透水性は極端に低下する。

8.7. 問題

- 1) 土壌 5.00 g (乾土) を振とう容器にとり、カドミウム濃度 15.0 mg/L の塩化カドミウム溶液を添加して平衡させたのち上澄みのカドミウム濃度を測定したら 0.0250 mg/L であった。土壌によるカドミウム吸着量を mg/kg 単位で計算しなさい。
- 2) 土壌の固相も溶液も常に電氣的に中性でなければならない。問題 1)において、もしカドミウムイオンだけが吸着されたのであれば、両相の電氣的な中性条件は破れてしまう。これらの場合、どのようにして電氣的な中性条件が保たれていたのか、推論しなさい。
- 3) 陽イオン交換反応とはどのような反応か説明しなさい。
- 4) 含水比が 25%の土の間隙水に 0.01 mol/L の硝酸カルシウムが溶存した。この土を風乾し、酢酸アンモニウム抽出法によって交換性カルシウムイオンを定量したところ 15 cmol_c/kg であった。この測定値に対する、溶存カルシウムの寄与率を計算しなさい。
- 5) 次の表は Ca-K 交換実験によって得られた実験データである。この表のデータから Ca-K 交換反応の Vanselow の選択係数を計算し、その自然対数を、吸着カリウムの電荷分率に対してプロットしなさい。

平衡溶液中イオン濃度/ mol L ⁻¹		イオン吸着量/ mol kg ⁻¹	
Ca	K	Ca	K
0.00981	0.000391	0.0605	0.00654
0.00952	0.00106	0.0571	0.00978
0.00953	0.00102	0.0577	0.00995
0.00926	0.00153	0.0571	0.0142
0.00894	0.00202	0.0558	0.0145
0.00706	0.00401	0.0515	0.02
0.005	0.00601	0.0472	0.026
0.00503	0.0105	0.045	0.0388

- 6) Si₈(Al_{3.34}Mg_{0.66})O₂₀(OH)₄ という組成式を持つスメクタイトを 25%含む土壌がある。この土壌はこのスメクタイト以外にはイオン吸着能を有する物質を含んでいない。またこの土壌の間隙水の塩濃度は無視できるほど低かった。この土壌が保持している交換性陽イオンは Ca, Mg, K でありその比率は電荷割合で 80%, 15%, 5%であった。またこの土壌の含水比は 25%であった。次の問いに答えなさい。
 - この土壌の交換性陽イオン含量を cmol_c/kg 単位で計算しなさい。
 - この土壌（湿潤土、含水比 25%）1.00 kg に 13.2 g の硫酸アンモニウムを添加して平衡させたところ、アンモニウムイオンの 90%が吸着された。平衡後の土壌溶液のアンモニウムイオン濃度を計算しなさい。
 - アンモニウムイオンと土壌が保持していた交換性陽イオンとの陽イオン交換平衡において、溶液中の陽イオンの mol_c/L 単位での濃度比と mol_c/kg 単位での吸着イオン量比が同じであると仮定して、平衡溶液のイオン濃度と吸着イオン量を計算しなさい。
- 7) 乾土 10.0 g に 1 mmol/L のリン酸塩水溶液を添加して平衡させたあと、溶液中のリン酸イオン濃度を測定した

ところ 0.1 mmol/L であった。このときの土によるリン酸イオン吸着量を mmol/kg 単位で計算しなさい。

- 8) 肥料として土に加えられるリンの作物による利用率は、窒素やカリウムと比較して低い。その理由を説明しなさい。
- 9) 図 8.10 に示すような陽イオンおよび陰イオン吸着特性を示す土においても、実際には硝酸イオンや塩化物イオンはほとんど保持されてないことが多い。その理由を推測しなさい。
- 10) 陽イオン吸着体として層状ケイ酸塩鉱物と腐植物質を含む土がある。この土の含水比は 25% であり、間隙水の pH は 5 で、溶存イオン濃度は無視できるほど低かった。この土に含まれる腐植物質のアンモニウムイオン吸着特性は、図 8.10 の右上がりの曲線群のとおりであった。またこの土は塩化物イオンは吸着しない。この土に 10 mmol/kg の塩化アンモニウムを添加した。このとき、添加後の土壤溶液組成の変化について説明しなさい。また、土の合計陽イオン吸着量の変化について説明しなさい。
- 11) 土の陽イオン吸着基の種類とその特性をまとめた次の一覧表を完成しなさい。

吸着サイト	有する物質	性質（イオンに対する選択性等）
同型置換部位		
Si-OH		
M-OH (M=Al, Fe, Mn)		
COOH		
芳香環の積層部		

- 12) 土の陰イオン吸着機構について説明しなさい。
- 13) 粘土画分が 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物で占められている土壌とアロフェンで占められている土壌の物質吸着特性の差を説明しなさい。

8.8. 引用文献

- Barrow, N. J. (1984) Modelling the effect of pH on phosphate sorption by soils. *J. Soil Sci.* 35, 283-297.
- 久馬一剛ら (1984) 新土壌学, 朝倉書店, 東京.
- Momma, K. and Izumi, F. (2011) VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 44, 1272-1276.
- Okamura, Y. and Wada, K. (1983) Electric charge characteristics of horizons of Ando (B) and Red-Yellow (B) soils and weathered pumices. *J. Soil Sci.* 34, 287-295.
- Nkedi-Kizza, P., Rao, P. S. C. and Johnso, J. W. (1982) Adsorption of diuron and 2,4,5-T on soil particle size separates. *L. J. Environ. Qual.* 12, 195-197.
- Wada, S. -I. and Odahara, K. (1993) Potassium-calcium exchange in five Ap soils from paddy fields and its effect on potassium concentration in soil solution. *Soil Sci. Plant Nutr.* 39, 129-138.