

水田土壤の斑鉄の微細分析

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	小島, 道也
巻/号	42巻2号
掲載ページ	p. 69-73
発行年月	1971年2月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



水田土壤の斑鉄の微細分析

X線マイクロアナライザおよび微小焦点X線装置を利用して

小島 道也*

著者は水田土壤の斑鉄の生成機構を解明するため、川口とともにさきにわが国の水田土壤中の斑鉄の鉄鉱物を検討し、それがレピドロサイトを主とし、ゲータイトも含有することがあることを報告し¹⁾、さらにタイおよびマラヤの水田土壤の遊離鉄がゲータイトを主とすることを報告した²⁾。これらはいずれも普通に用いられるマクロ的手法によったものであるが、今回はミクロ的手法を用い、斑鉄の微小部位の量的および質的諸性質の調査分析を行ない、その生成機構にある程度の推定ができる結果をえたのでこれを報告する。

今回用いたミクロ的手法としてX線マイクロアナライザ(エレクトロンマイクロプローブX線アナライザ)および微小焦点X線発生装置を利用した。これらは極微小部分の含有元素の定性および定量分析、あるいは回折、陰影像などの情報をうるため近年開発された機器であって、すでに金属材料、岩石鉱物などをはじめとする工学、自然科学分野に広く利用されるようになってきており、土壤の研究にも外国ではすでに利用されだしているが³⁾、我国においてその利用報告は未だない。

さて水田斑鉄の沈積形態について山中⁴⁾は生物的沈積と化学的沈積に大別し、これらをそれぞれ5種の基本形態に分類している。また井利ら⁵⁾は斑鉄を膜状(F)、雲状(U)、管状(T)などにわけ、管状をさらにT-1~T-4の4つに細分して水田土壤の鉄の変化について検討している。

斑鉄の形状とその生成環境について調査研究を行ない、かつその結果を土壤調査、分類にとり入れたのは山崎⁶⁾である。山崎は斑鉄の形状を膜状、管状、暈管状、斑点状および斑状の5種にわけ、それぞれその生成する土層の酸化還元状態、生成時期、鉄の来歴を推定し、それらの斑鉄の分布を重要なメルクマールとして独自

の土壤分類を行なった。とくにそのなかで重要視されているのは、暈管状および管状斑鉄であって、前者の存在は土層の弱還元状態をしめすものであり、後者の存在は酸化状態の指標となると報告している。

そこで本研究においては、以上の諸研究を考慮し、とくに山崎のいう暈管状斑鉄と管状斑鉄について微細分析を行なった。なお斑鉄の形状の名称は人によってちがう(第1表参照)が、本報告では山崎の呼称にしたがう。

1. 試料

供試した試料は写真1に示した3点である。このうちNG6-1irは第1層に生じた新しい肉薄の暈管状斑鉄で色は淡黄褐色である。NG2-6irは下層に存在する古い肉厚の暈管状斑鉄で3層にわかれ、最内層は赤褐色

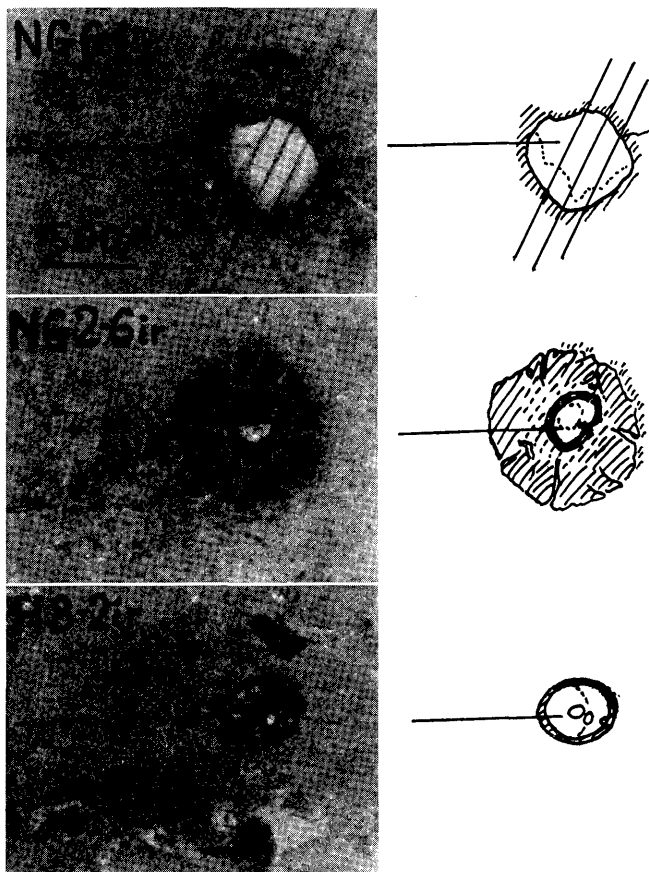


写真1 サンプルの拡大写真

* 千葉大学園芸学部(千葉県松戸市戸定648)本報は昭和45年4月土肥学会大会において発表した。

昭和45年7月8日受理
日本土壤肥料学雑誌 第42巻 第2号 p.69~73 (1971)

第 1 表 試料の形状、採取地、土壤型および存在層位の諸性質

試料記号		NG 6—1ir	NG 2—6ir	H 8—2ir
斑鉄の形状	山 崎	暈管状	暈管状	管状
	山 中	糸根状(A-1)	脈状(A-2)	膜状(B-2)
	井 利	(暈)管状(T-2)	(暈)管状(T-4)	管状(T-1)
採 取 地	新潟県長岡市花井町	新潟県白根町能登	北海道妹背牛町下芽生	
土壤の型	施肥改善法	強グライ土壤	グライ土壤	灰色土壤
	山 崎	Gigi 型	Gigi 型	Aib 型
存在土層の	層 位	第 1 層 (0~17cm)	第 6 層 (46~65)	第 2 層 (14~22)
	層位名 (山崎)	Gi	Gi	B
	基 色	7.5 YR 5/1	10GY 4/1	7.5GY 4/1
	ジピリジール反応	G	G	G
	ベンチジン反応	無	無	—

の薄膜、中層は橙色、外層は茶褐色で、中層と外層の境界は漸移している。中—外層にわたって数カ所に放射状に亀裂が入っているが、これはどうしてできたものかよくわからない。H 8—2ir は茶褐色管状薄膜である。白黒写真ではややわかりにくい、試料は管をややなめに切断しており、また奥行が約 1mm 撮影されている。

以上 3 試料はそれぞれ新しい肉薄の暈管状斑鉄、古い肉厚の暈管状斑鉄、および第 2 層の管状斑鉄の代表として選定したもので、それらの形状、採取地、土壤型および存在土層の諸性質については第 1 表に表示した。

2. X線マイクロアナライザによる線分析

3 点の試料は採取した後そのままよく風乾し、それを松井⁷⁾の方法で樹脂で包埋固化した後、表面をよく研磨しカーボン蒸着を行なった後 X線マイクロアナライザによって斑鉄の中心部より外に向かって走査し、Fe, Al, Mn について線分析を行なった。写真 1 中の左方に水平に入っている線は走査した痕跡であって、その線分析の結果を第 1 図にしめす。その測定条件は次のとおりである。

加速電圧 25 kV, ビーム直径 20 μ f

Al — クリスタル KAP

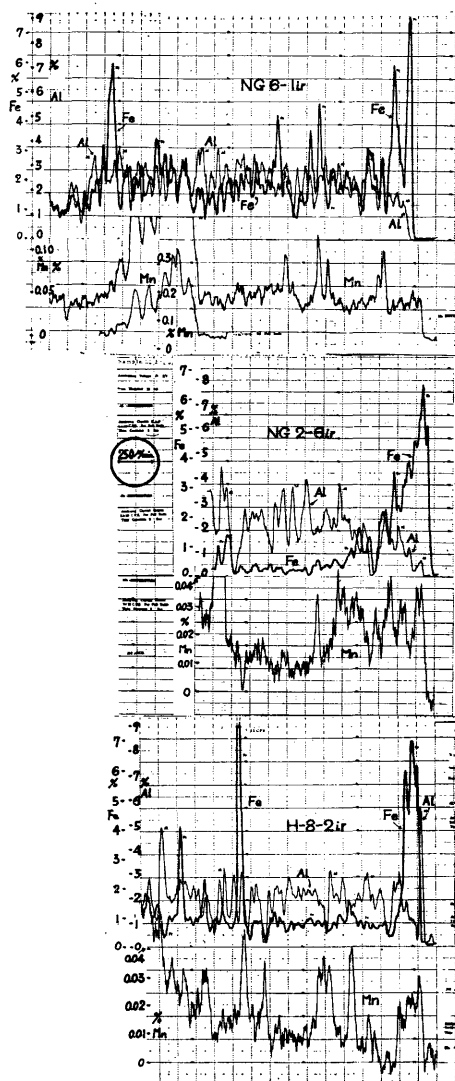
フルスケール 1 $\times 10^8$ C. P. S.

タイムコンスタント 1 秒

Fe — クリスタル 水晶

フルスケール 1 $\times 10^8$ C. P. S.

タイムコンスタント 1 秒



第 1 図 線分析
(いずれも右端が斑鉄の中心部である)

Mn — クリスタル 水晶

フルスケール 3 $\times 10^6$ C. P. S. (NG 2—6ir
および H 8—2ir)

同 1 $\times 10^8$ C. P. S. (NG 6—1ir)

同 3 $\times 10^8$ C. P. S. (NG 6—1ir
の一部)

タイムコンスタント 3 秒

第 1 図中の % 目盛は pure の X線強度から直接換算したもので、何の補正もなされていないので、およその見当である。その結果次のようなことがいえると思う。

1) 暈管状斑鉄 (NG 6—1ir, NG 2—6ir) では内層部ほど鉄含量高く (最高約 7~8%), 外部に向かって漸減

しているが、管状斑鉄 (H8-2ir) ではその部位にのみ鉄含量が高く、一般に鉄含量は斑鉄の褐色に着色している部位に対応しており、基質の淡灰色部に比べて明らかに多い。

2) これに対しアルミニウムは明らかに斑鉄部分に集中していないで、むしろ逆の傾向にある。H8-2irの最内部に高い値の部分があるが、これは樹脂中であり、多分研磨材のアランダムが残留したのだから。

3) マンガン含量は全体として微量で、NG2-6irとH8-2irではとくに傾向は見られないが、NG6-1irでは鉄集積部よりやや距離をおいてマンガン集積部分があるようである。

3. X線陰影顕微鏡カメラ撮影像

前節の樹脂で固化した試料を削って厚さ約1mmの薄片とし、微小焦点X線発生装置で小さく絞ったビームを透過ターゲットにあて、ターゲットよりでた連続X線をこの薄片に放射し、X線陰影顕微鏡カメラで撮影して試

料内部を観察した。その撮影像は写真2である。

撮影条件

ターゲット：Cu, 20kV, 450 μ A,

露出：30分, フジソフテックスフィルム

鉄含量の多い程X線が透過し難く陰影が濃くなると考えられるが、この写真をみると前節における線分析の結果とよく符合している。とくに古い暈管状斑鉄であるNG2-6irでは斑鉄部と基質部とのコントラストが明瞭で、斑鉄部における鉄の集中が新しい斑鉄であるNG6-1irよりはなほだしいことをしめしている。なおNG6-1irでは斑鉄外周がリング状に色がやや淡くなっており、この部分の鉄濃度が低下しているようにみえる。この部分の鉄は斑鉄部に移行、集積したものと考えられる。

4. 微小部位のX線回折による鉄鉱物の同定

前節で用いた薄片試料の斑鉄部分に微小焦点X線装置を利用し、50 μ φのX線を照射し、マイクロラウエカメ

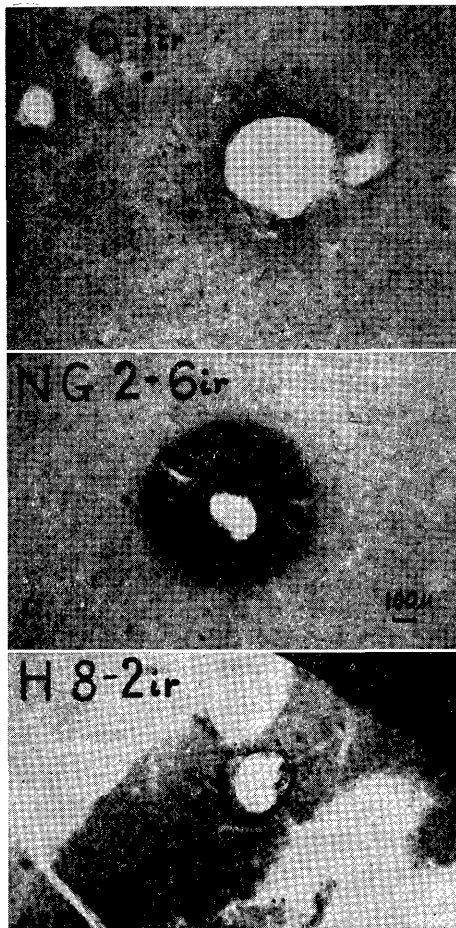
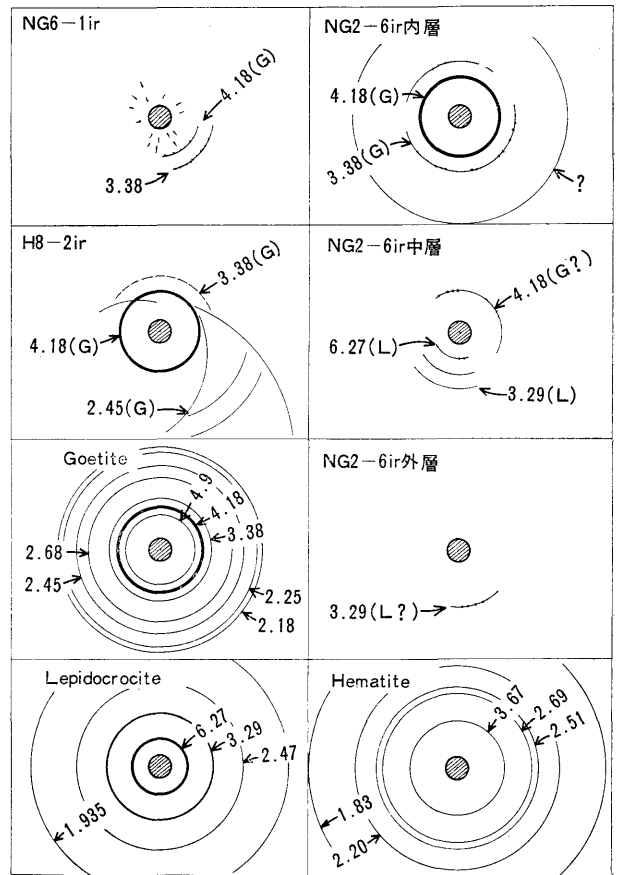


写真2 X線陰影顕微鏡像



第2図 微小部位のX線回折 (原写真をトレースしたもの)

ラを用いて微小部位の回折像をえた。それらと標準試料の回折像とを比較して鉄鉱物の同定を行なった。分析した場所は写真 1 における X 線マイクロアナライザで走査した線上の斑鉄部分であって、とくに NG 2—6ir では内層、中層、外層の 3 つの部分について回折を行なった。標準試料としてはゲータイト (サンプル G-2)⁹⁾、レピドクロサイト (L-2)⁹⁾、ヘマタイト (H-1)¹⁰⁾ を使用した。

測定条件

透過法, ターゲット Co, フィルター Fe, 50 kV,
400 μ A, カメラ長 10 mm

コリメーター 50 μ φ (ただし標準試料は 100 μ φ)

露出 12 時間 (ただし標準試料は 2 時間)

回折像は第 2 図のとおりである。これをみると標準試料では明瞭な連続的デバイ環がでていのにに対し、サンプルではラウエ斑点状とか不連続なデバイ環が観測される。これはコリメーターの径が標準試料の時の半分であることも一つの原因であるかも知れぬが、サンプル中の粒子の方が大きいためとも考えられる。またデバイ環が一部しか検出されないものでは粒子の配向性も考えられる。ただし固化材の樹脂による吸収という可能性もある。

第 2 図より各試料の鉄鉱物の同定結果は次のようである。

NG 6—1ir——ゲータイト

NG 2—6ir $\left\{ \begin{array}{l} \text{内層—ゲータイト} \\ \text{中層—レピドクロサイトとゲータイト?} \\ \text{外層—レピドクロサイト?} \end{array} \right.$

H 8—2ir——ゲータイト

5. 考 察

NG 6—1ir は強グライ土壤第 1 層に存在するでき始めたばかりの新しい暈管状斑鉄で、暈管部の厚みはきわめてうすいが、実験結果ではそこにはすでに鉄が集積し、基質部分より鉄濃度が高くなっており、さらにその外周の鉄濃度がリング状に低下しているようにみえるところから、還元状態の基質土壤中において水稻根の酸化作用によってまず根の周縁部の土壤が酸化し、ついでそこに向って周囲より還元のため可溶化した鉄が根の吸水によって集中してくることによってできたのではないかと推察される。

NG 2—6ir は相当深い部分から採取した古い暈管状斑鉄であって、肉は厚く、分析結果では前者に比べて鉄の集積度は高く、基質部とのコントラストが強い。この斑鉄は顕微鏡でよくみると最内層は薄膜状で赤褐色であり、H 8—2ir の管状斑鉄と同質と考えられる。鉄鉱物

も両者ともにゲータイトである。したがってこの試料は管状斑鉄と暈管状斑鉄の複合とみなしてもよいかもしれない。この種の複合斑鉄は一方向的に暈管状にのみ分類してよいかどうかは今後の調査研究にまたねばなるまい。またこの試料は相当古いものと考えられ、植物根が枯死、腐敗してからもこの斑鉄は生長し、外周に向かって鉄集積が継続したものとみられるが、その原動力は鉄の酸化沈殿による可溶鉄の濃度低下により濃度勾配が生じ、周囲より可溶性鉄が集中してくるのではなからうか。その酸化沈殿が純化学的なものか、生物作用によるものかは今の段階では判定でき難い。この作用が長年月にわたってつづき、大きく生長したものが高師小増であろう。

H 8—2ir は灰色土壤第 2 層にあった管状斑鉄である。山崎⁹⁾ は第 2 層の管状斑鉄の生成については、上層から Fe²⁺ として溶脱され移動してきたものがそこで Fe³⁺ となって沈積したものと考えているが、本サンプルについての実験ではそれに反するような結果はでなかった。

線分析の結果では供試した 3 試料ともアルミニウムは鉄と行動をともしないことが明らかである。したがって鉄の移動は還元可溶性によるもので、キレートによるものではないと考えられる。NG 6—1ir の外周における Mn の集積もそれを裏付ける。

鉄鉱物の同定の結果は、3 つの試料ともすべて根の空隙の内側の最も酸化をうけやすい部分がゲータイトになっており、暈管部分のやや酸化をうけにくい部分がレピドクロサイトになっているようにみえる。このようにゲータイトの方がレピドクロサイトより酸化的条件下でできるという傾向については既に報告がある^{11,12)}。前報¹⁾ では筆者は必ずしもそのような傾向は認められないと報告したが、斑鉄採取の方法に問題があったかもしれない。ただし、前回は今回もサンプル数が少ないので、この点についてはさらに検討の要がある。

謝 辞 本研究を行なうにあたり種々の御便宜と御指示をいただいた日本電子株式会社の井本元義、佐藤健二郎両氏および地質調査所の嶋崎吉彦氏に厚く感謝の意を表します。

要 約

水田土壤の斑鉄の実体とその生成機構を解明するため、とくに山崎の重視した暈管状および管状斑鉄について、X 線マイクロアナライザにより Fe, Al, Mn について線分析を行ない、また微小焦点 X 線装置を利用して X 線陰影顕微鏡カメラで試料内部を観察し、さらに微小部位の X 線回折を行なって鉄鉱物を同定した。その結果は次のとおりである。

1) 斑鉄の鉄含量はその褐色の着色部位に対応して高

く、基質の淡灰色部分に比べて明らかに多い。

2) 暈管状斑鉄では内層部ほど鉄含量が高く、外に向かって漸減しているが、管状斑鉄ではその部位にきわだって含量が高い。

3) 新しい暈管状斑鉄では斑鉄外周にリング状に鉄濃度の低下傾向がみられる。

4) アルミニウムの分布は鉄の分布とあまり関係がない。

5) マンガンは新しい暈管状斑鉄の場合、その外側にやや距離をおいて集積しているように観察される。

6) 斑鉄最内層の、酸化を直接的にうけやすい部位の鉄鉱物はゲータイトで、その外側の暈状部分ではレピトクロサイトを主とするようである。

以上の結果より暈管状斑鉄は還元状態の基質が植物根の周囲より酸化沈積し、さらにその場所に向かって還元可溶化した鉄が根の吸水により、後には濃度勾配により集中することによって生長するものと考えられる。これ

に対し本実験に用いた管状斑鉄は上層から溶脱してきた鉄溶液がそこで酸化沈積したものである。いずれの場合でも鉄の移動はキレートによるものでなく、還元可溶化によるものと思われる。

文 献

- 1) 小島道也・川口桂三郎：土肥誌, 39, 349 (1968)
- 2) 小島道也・川口桂三郎：土肥誌, 39, 505 (1968)
- 3) CESCAS, M. P., TYNER, E. H. and GRAY, L. J.: *Advan. Agron.*, 20, 153 (1968)
- 4) 山中金次郎：岐阜市農耕地土壌調査事業報告書, 108 (1955)
- 5) 井利 一・丸田 勇：土肥誌, 28, 483 (1958)
- 6) 山崎欣多：富山農試報特1号 (1960)
- 7) 松井 健：資源研彙報, 67, 10 (1966)
- 8) 小島道也：土肥誌, 30, 29 (1959)
- 9) 小島道也：土肥誌, 30, 67 (1959)
- 10) 小島道也：土肥誌, 30, 176 (1959)
- 11) BROWN, G.: *J. Soil Sci.*, 4, 220 (1953)
- 12) IWASA, Y.: 農技研報 B15, 187 (1965)