

還元処理による2:1型層状ケイ酸塩鉱物中の鉄の変化

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
巻/号	457
掲載ページ	p. 318-320
発行年月	1974年7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



還元処理による 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物中の鉄の変化

川崎 弘*

1. はじめに

青灰、緑灰などの土色は土壤が還元状態にあることを示し、土壤の物理化学的ならびに生物学的性質に密接な関係があるものとして重要視されている。そのために、還元状態の土層、すなわちグライ層の存否および断面における位置は広く地下水型土壤、とくに水田土壤の分類基準として一般に用いられている¹⁻⁴⁾。したがって、グライ層の土色が生ずる機構、あるいはこれに関与する化学反応は重要な研究問題であると考えられる。松坂⁵⁾はグライ層を化学反応によって定義し、 $\alpha\cdot\alpha'$ -ジピリジル反応が即時鮮明な土層であると述べている。

このグライ層の土色の物質について、BLOOMFIELD⁶⁾は少なくともその一部は二価鉄-有機化合物と粘土の吸着複合体であると述べ、また、本村⁷⁾はグライ層の土色の発達は不溶解態の二価鉄の硫化物、リン酸塩、炭酸塩などが土壤粒子表面あるいは土壤孔隙内に沈積するために起こると報告している。

著者は干拓地土壤の粘土試料を調製している際、MEHRA and JACKSON 法⁸⁾による還元脱鉄処理をくりかえしても試料の還元土色にほとんど変化がないことに気づいた。このことは還元された粘土の色が 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物結晶格子中の二価鉄および 2:1 型層状珪酸塩鉱物の層間の二価鉄、あるいはその両者に起因するものと考えられる。この報告では各種土壤の細土と、土壤および鉱床粘土鉱物から分離調製した粘土を用いて、過酸化水素による酸化ならびにハイドロサルファイトナトリウムによる還元処理を行なった場合の細土および粘土の色の変化と、粘土の色と二価鉄、陽イオン交換容量、およびプロトンの含量などとの関係について考察する。

2. 供試土壤と実験方法

この実験に使用した試料は第 1 表のとおりである。

1) 試料の酸化および還元処理：試料の酸化は過酸化水素により、還元および脱鉄処理は MEHRA and JACKSON の方法⁸⁾により行なった。

2) 遊離態鉄の定量：過酸化水素による有機物の分解と MEHRA and JACKSON の方法による還元脱鉄処理を交互に 3 回くり返し、溶出された鉄は 1 l 容のメスフラスコに集め、チオシアン化カリウムによる比色法¹²⁾で

第 1 表 供 試 試 料

試 料	層位	地 地	地質・母材	粒径 (直径)	主な粘土鉱物
小石原土壤	B	森林	石英安山岩	<2mm	モンモリロナイト, カオリナイト ⁹⁾
耳納土壤	B	森林	結晶片岩	<2mm	クロライト, パーミ キュライト
久留米土壤	B	水田	沖 積	<2mm	モンモリロナイト, イライト
八郎潟土壤	G	水田	沖 積	<2mm	モンモリロナイト ¹⁰⁾
佐賀土壤	G	水田	沖 積	<2mm 2~0.2 μ <0.2 μ	モンモリロナイト ¹¹⁾
糸島パーミ キュライト	—	鉱床	—	2~0.2 μ	加水雲母
豊順ペント ナイト	—	鉱床	—	<0.2 μ	モンモリロナイト

定量した。

3) 粘土試料の調製：糸島パーミキュライトはメ
ノ一の乳鉢中で磨砕し、過酸化水素処理および脱鉄処理
を行なった後、カ性ソーダを加えて分散させ、静置法によ
り <2 μ フラクシオンを集めた。この粘土から遠心分離
法により <0.2 μ 部分を除き 2~0.2 μ 部分を調製し
て供試した。佐賀土壤からは常法¹³⁾により粘土を分離し、
超音波処理後、遠心分離法により 2~0.2 μ と <0.2 μ フ
ラクシオンに分けた。この 2~0.2 μ 粘土の一部は遊離
態鉄を含む試料として $\alpha\cdot\alpha'$ -ジピリジル反応試験に供し、
残りの粘土と <0.2 μ および前に分離した鉱床粘土は
ともに遊離態鉄をできるだけ除去するために次のような
処理を行なった。すなわち、過酸化水素および MEHRA
and JACKSON の方法による処理を交互に 3 回くり返し、
最後に還元した試料を 1 モル塩化ナトリウムで 2 回、次
に 80% エタノールで硝酸銀による塩化銀反応がなくなる
まで、その後アセトンで 3 回、ベンゼンで 2 回洗い、
室温で風乾した後密栓して保存した。豊順ペントナイト
は脱鉄処理後分散させ遠心分離法により <0.2 μ 部分
を集め 1 モル塩化ナトリウムで 2 回洗い、次に脱塩水で
洗い、粘土が分散するようになれば、一定濃度の懸濁液
となし保存した。

4) 粘土試料の全鉄および二価鉄の定量：調
製した還元風乾試料の一定量を取り、酸化および還元し
た試料について鉄の含量を測定した。酸化試料の場合に
は過酸化水素で十分酸化し、1 モル塩化ナトリウムで 2
回、さらに 1 回脱塩水で洗ったのち、三土・小山の方
法¹⁴⁾で全鉄および二価鉄の含量を測定した。また還元試
料については再度 MEHRA and JACKSON の方法で還元し、

* 九州農業試験場（福岡県筑後市和泉）
昭和 48 年 6 月 5 日受理
日本土壤肥科学雑誌 第 45 巻 第 7 号 p.318~320(1974)

1モル塩化ナトリウムで2回、さらに脱塩水で1回洗ったのち、酸化試料と同じ方法で全鉄および二価鉄を定量した。

5) プロトンの定量：鉄含量の測定の場合と同様にして調製した酸化および還元試料について飯村¹⁵⁾の方法にしたがってプロトン含量を測定した。

3. 結果および論議

1) 遊離態の鉄の除去による各土壌の酸化および還元土色の変化：酸化土壌の色は遊離態鉄の除去により小石原土壌、耳納土壌および久留米土壌では、それぞれ 5 YR 6/8 から 2.5 Y 8/2, 5 YR 6/8 から 2.5 Y 6/6, 5 YR 4/6 から 2.5 Y 5/6 に変化し、酸化状態の原土の色が遊離態鉄に起因していたことがうかがえる(第2表参照)。これに対して八郎潟および佐賀の干拓地土壌では遊離態鉄を除去しても、それらの酸化土壌の色(2.5 Y 5/6)はほとんど変化せず、土壌中の遊離態鉄は酸化状態の土壌の色に対してほとんど関係していないことがうかがえる。

第2表 供試土壌の遊離態鉄および全鉄含量
(乾土中%)

試料	全鉄	遊離態鉄	非遊離態鉄
小石原土壌	4.6	3.0	1.6
耳納土壌	5.3	2.0	3.3
久留米土壌	5.2	1.6	3.6
八郎潟土壌	4.0	1.7	2.3
佐賀土壌	4.7	0.7	4.0

一方、干拓地土壌の還元状態の土色は両試料とも遊離態鉄をできるだけ除去しても除去しない場合とほとんど相違なく、遊離態鉄はその還元状態の土色にはほとんど関係していないものと思われる。したがって、還元状態の土色には珪酸塩結晶格子中および 2:1 型層状ケイ酸塩層間の固定態の二価鉄のいずれか、あるいは両者が主として関与しているものと考えられる。

2) 還元粘土の $\alpha\text{-}\alpha'$ -ジピリジル反応：佐賀土壌から分離調製した粗粘土 (2~0.2 μ) について遊離態鉄を除去しないものおよびできるだけ除去したものを用い、0.2% $\alpha\text{-}\alpha'$ -ジピリジルの水溶液とその 10% 酢酸溶液¹⁶⁾に対する呈色反応を調べた。試料約 1g を 10ml 容ガラス製遠心分離管にとり、MEHRA and JACKSON 法により1回還元処理を行ない、遠心分離を行なったのち上澄液をすて、還元した試料にそれぞれの $\alpha\text{-}\alpha'$ -ジピリジル溶液を滴下した。遊離態鉄を除去しない試料はジピリジル水溶液を加えるとただちに鮮明な赤色を呈したが、除去したものでは青灰色から灰色に変化し、しばらくして薄紫色に変化した。これに対してジピリジルの酢

酸溶液では遊離態を含むものももちろんのこと、除去したものでただちに桃色をへて赤色の呈色反応を示した。このことは二価鉄- $\alpha\text{-}\alpha'$ -ジピリジル反応に対する適性 pH の影響があるにしても、2:1 型層状ケイ酸塩鉱物中の二価鉄が酸性によって溶出し、反応したためと考えられる。

3) 酸化還元反応にともなうプロトンの増減：

還元状態の土色がケイ酸塩中の二価鉄の含量に密接な関連があるとすれば、その二価鉄含量の増減と、陽イオン交換容量あるいはプロトンの結合および離脱によるプロトン含量の間に化学量論的關係があるものと考えられる。すなわち、還元あるいは酸化処理によって生ずる二価鉄の増減はケイ酸塩中の電荷の均衡をみだし、生じた電荷の不均衡による陽イオン交換容量の増減あるいはプロトンの結合または離脱による電荷の中和が起こると考えられる。BRINDLEY と YOUELL¹⁷⁾ は加熱処理による二価鉄 Chamosite の三価鉄 Chamosite への変化機構について研究し、電荷の不均衡が水酸基含量の減少によって是正されることを指摘した。

2:1 型層状ケイ酸塩鉱物中の鉄には二つの形態、すなわち層間固定態の鉄と八面体中の鉄が考えられる。まず、層間固定態の鉄が三価から二価へ還元される場合には陽電荷の不足分はほかの陽イオンの新たな吸着によって補充されると考えられる。すなわち、陽イオン交換容量の増加がみられる。つぎに、八面体中の鉄が三価から二価へ還元された場合には、その鉄のモル数に見合うだけの陽イオン交換容量の増加か、またはその鉄と一連の化学結合状態にある水酸基へのプロトンの吸着による $R(\text{Si, Al, Fe など})\cdot\text{OH}_2$ の生成が考えられる。しかし実験の結果は第3表に示されるように、酸化還元によって陽イオン交換容量にはほとんど変化なく、二価鉄の増加モル数にはほぼ見合うだけのプロトンの増加がみられた。それゆえ、還元処理による二価鉄の増加はケイ酸塩の八面体中において行なわれたと考えられる。

第3表 還元処理による陽イオン交換容量、二価鉄およびプロトン含量の変化
(単位：対乾物)

試料	陽イオン交換容量 me/100g	全鉄 %	二価鉄 me/100g	プロトン me/100g
糸島パーミキュライト 2~0.2 μ				
還元	22	10.9	26	54
酸化	24	—	15	42
差	-2		+11	+12
佐賀土壌 <0.2 μ				
還元	85	6.3	17	179
酸化	87	—	5	169
差	-2		+12	+10

4) モンモリロナイトによる鉄イオンの固定：層間に固定態の鉄が存在する 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物の試料を酸化および還元処理した場合、どのような化学変化が生ずるかを調べる目的でモンモリロナイトの層間に鉄イオンを固定させることを試みた。もし鉄イオンが層間に固定されればモンモリロナイトの陽イオン交換容量は固定された鉄化合物が帯びている電荷の量だけ減少し、また、粘土の C 軸方向の面間隔が増加すると考えられる。

この実験において、陽イオン交換容量の測定は次のように行なった。豊順ベントナイトから分離調製したモンモリロナイト 0.5 g を 100 ml 容ガラス製遠心分離管にとり、各種鉄塩溶液(第 4 表参照)で 4 回洗い、一夜室温に放置した。これを脱塩水で 3 回、つぎに pH 7.0 の 1 モル酢酸アンモニウム溶液で 2 回、さらに pH 7.0 の 1 モル塩化アンモニウム溶液で 2 回洗って、アンモニウムイオンで飽和したのち、過剰のアンモニウム塩を 80% エタノールで塩素による塩化銀反応がなくなるまで洗った。この試料をケルダール分解瓶にとり、カ性ソーダを加えて水蒸気蒸留し、揮散してくるアンモニアを硫酸に捕集して測定した。得られた結果は第 4 表に示すとおりである。

第 4 表 モンモリロナイトの陽イオン交換容量におよぼす鉄塩溶液とその pH の影響 (単位: 対乾物)

試 薬	pH	陽イオン交換容量 me/100 g
M NH ₄ Cl	7.0	83
M NaCl	3.5	83
M/2 FeSO ₄	2.5	84
M/2 FeSO ₄	1.0	79
M/3 FeCl ₃	1.0	67
M NaCl	1.0	73

本表によれば、生成物の陽イオン交換容量は用いた鉄イオンの原子価ならびに鉄塩の種類の違いによってはほとんど影響を受けず、pH すなわち活性水素イオンの濃度に最も強く影響され、pH が 1 の場合はいずれの試薬によっても減少している。それゆえに、この陽イオン交換容量の減少は鉄イオンの層間固定によるものではなく、強酸性による粘土鉱物の溶解か、または溶出されたアルミニウムイオンの層間への再吸着固定によるものと考えられる。

鉄イオンの層間固定を確かめるために次のような方法で試料を調製し、X線分析を行なった。モンモリロナイトを M/3 塩化第二鉄 (pH 1.0) と M/2 硫酸第一鉄 (pH 2.5) 溶液で十分洗い、つぎに脱塩水で 3 回洗う。各試料について一部はそのまま、また一部は pH を約 7 に調整し、これらの試料について X線分析を行なった。その

結果は鉄塩で処理してもモンモリロナイトの C 軸方向の面間隔にはほとんど変化なく、層間に水酸鉄はほとんど存在しないことがうかがえた。

これらの各種鉄塩溶液で処理して調製したモンモリロナイトの陽イオン交換容量の測定および X線分析の結果から判断すれば、鉄イオンはアルミニウムイオンとは著しく異なり、モンモリロナイトに容易には吸着固定されないものと推定される。

4. 結論および摘要

鉄を含むモンモリロナイトおよび加水雲母をハイドロサルファイトナトリウムで還元すれば、青灰色を示し、これは過酸化水素で酸化すれば黄灰色となる。このような還元および酸化による色の変化は遊離態鉄を十分に除去した試料においても認められ、還元状態の土色の少なくとも一部はケイ酸塩鉱物の結晶格子中の二価鉄によるものと推定される。還元処理による八面体中の三価鉄の二価鉄への還元に伴う格子内の陽電荷の不足はプロトンの新たな吸着によっておぎなわれ、酸化還元による陽イオン交換容量の消長はない。しかしこの実験における還元処理は極度に低い酸化還元電位 (-0.7 Volt, pH 7.3)⁹⁾ で行なったので、この結果をそのまま自然土壌のグライ層の土色の発達に関する化学反応に適用するには、なお検討を要すると思われる。

謝 辞 本報をとりまとめるにあたり、九州大学青峰重範教授にていねいなご指導をいただいた。ここに記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 内山修男: 水田土壌形態論, p. 91, 地球出版 (1949)
- 2) 菅野一郎: 九州農試叢報, 4, 261 (1956)
- 3) KAMOSHITA, Y.: Soils in Japan, p. 35, Natl. Inst. Agri. Sci. Tokyo, Japan, (1958)
- 4) 山崎欣多: 富山農試報告, 特 1, p. 50 (1960)
- 5) 松坂泰明: 農技研報 B, 20, 155 (1969)
- 6) BLOOMFIELD, C.: *J. Soil. Sci.*, 3, 169 (1952)
- 7) 本村 悟: 農技研報 B, 21, 1 (1969)
- 8) MEHRA, O.P. and JACKSON, M.L.: *Proc. 7th Natl. Conf. Clays and Clay Min.*, 317 (1961)
- 9) AOMINE, S. and KAWASAKI, H.: *Soil Sci. Plant Nutri. (Tokyo)*, 9, 18 (1963)
- 10) 秋田農試: 八郎潟中央干拓地土壌説明書, p. 13 (1970)
- 11) KANNO, I., HONJO, Y., ARIMURA, S., and TORUDOME, S.: *Soil Sci. Plant Nutri. (Tokyo)*, 10, 1 (1964)
- 12) JACKSON, M. L.: *Soil Chemical Analysis*, p. 169, Prentice Hall (1958)
- 13) 青峰重範・原田登五郎: 土壌肥料学実験ノート, p. 9, 養賢堂, (1960)
- 14) 三土正則, 小山正忠: 土肥誌, 34, 23 (1963)
- 15) IIMURA, K.: *Clay Sci.*, 2, 111 (1965)
- 16) 山崎欣多: 富山農試報告, 特 1, p. 6 (1960)
- 17) BRINDLEY, G. W. and YOEUELL, R.F.: *Miner. Magazine*, 30, 57 (1952)