

湛水土壤中に生成するシデライトとビビアナイトに対する
元素の親和性

東北大学大学院農学研究科

資源生物科学専攻

戸上 和樹

目次

第1章	緒言	1
第2章	シデライトに対する元素の親和性	5
第1節	背景と目的.....	5
第2節	試料と方法.....	6
第3節	結果と考察.....	9
	調査した土壌断面の特徴.....	10
	土壌理化学性の特徴.....	10
	採取したシデライトの鉱物学的特徴	11
	シデライトの形成と土壌理化学性の関係.....	12
	土壌とシデライトの元素濃度	27
	シデライトに対する元素の親和性.....	45
	希土類元素パターンによるシデライトの特徴の推定.....	47
	シデライトの大きさと元素の親和性の関係	49
第3章	ビビアナイトに対する元素の親和性	54
第1節	背景と目的.....	54
第2節	試料と方法.....	55
第3節	結果と考察.....	58
	供試土壌の理化学性.....	58

ふるい残留物の量.....	59
土壌の元素濃度	68
残留物の元素濃度.....	69
ビビアナイトの純度.....	69
第4章 総合考察	88
第1節 シデライトとビビアナイトに対する元素の親和性の検討.....	88
第2節 酸化還元で生成する Fe 鉱物に対する元素の親和性	90
引用文献	94

第 1 章 緒言

土壌の酸化還元は、土壌中の化学反応に関係する主要な因子の一つである。土壌の還元過程の初期は、土壌溶液中の酸素濃度が酸化還元に影響する。地下水位の上昇や灌漑水により土壌が湛水されると、大気から土壌への酸素の供給は制限される。土壌溶液中の酸素濃度は、根や微生物の呼吸、化学的な酸化反応により消費され、その消費速度により数時間から 2~3 日で枯渇する (Ponnamperuma 1972)。土壌中の酸素が枯渇すると、嫌気性の微生物の働きにより硝酸イオン (NO_3^-)、マンガン酸化物 ($\text{MnO}_2(\text{s})$)、非晶質、結晶質の Fe 酸化物、 Fe^{3+} と結合したリン酸塩鉱物、硫酸イオン (SO_4^{2-})、二酸化炭素 (CO_2) の還元が開始される (Patrick and Reddy 1978 ; Kyuma 2004)。土壌溶液中の酸素の消失後、最初に還元されるのは NO_3^- であり、還元により脱窒し大気中に放出される。硝酸イオンが希薄になると MnO_2 が還元され、 Mn^{2+} となり溶解する。さらに還元が進行すると Fe 酸化物が Fe(II)、 SO_4^{2-} が硫化物イオン (S^{2-}) となる (Schink 2006)。このように土壌が還元される過程で、還元される物質の順序はおおよそ決まっている。

土壌中の元素の中で、酸化還元により酸化数が増減するものは、Fe、Mn、硫黄(S)、窒素(N)、炭素(C)等がある。土壌に存在する元素の中で有機物に関する酸素や炭素を除くと、Fe はケイ素(Si)、アルミニウム(Al)に次いで多く存在する。土壌中で酸化還元される Mn、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} と比較し Fe の存在量は桁数が大きいため、Fe の酸化還元による形態変化が土壌の化学性に大きく影響する (Neubauer *et al.* 2007)。しかし、土壌中における Fe(III) の還元は無条件に進行せず、次の条件が必要となる。1) 有機物の存在、2) O_2 や硝酸塩、容易に還元されるマンガン酸化物等がないこと、3) 嫌気性細菌の存在やその成長に適した環境 (Breemen and Buurman 2002)。土壌の還元の発達は、酸素の供給の減少と微生物活性の両方に依存し、還元の強度は 2 つの因子のバランスにより決定される。Bartlett and James (1995) は、土壌の酸化・還元の強度により酸化還元の状態を Superoxic: フリーラジカルの Mn^{3+} イオンが存在する環境、Manoxic: 活性な Mn 酸化物が存在し、Cr(III) が酸化される環境、Suboxic: 活性 Mn が存在するが有機物による還元により Mn 酸化物の活性を制限している環境、

Redoxic: 最近酸化された Fe(III)を含む環境、Anoxic: 湛水条件で Fe^{2+} は存在するが、 NO_3^- は脱窒されている環境、Sulfidic: 強還元条件で硫化物の臭いがする環境の6つのカテゴリーに分類した。

このような酸化還元の強さを測定する方法としてネルンストの式に基づく酸化還元電位(Eh)が用いられる。Ehは、溶液中に1つの酸化還元物質が含まれる場合、酸化体と還元体の濃度比が1の時の標準酸化還元電位と濃度比の対数値に比例する項からなっており、酸化還元に関与する電子数が1である場合、酸化還元物質の濃度が10倍変化すると約59 mV変化する。Ehの大小により土壌の酸化還元状態が推測され、値が高いと酸化的、値が低いほど還元的であることを示す。しかし、多成分多相系である土壌においてEhを測定すると、酸化還元によくの物質が関与し混成電位を生じる。そのため、測定されたEhから熱力学的解析を定量的に行うことは困難である(Kyuma 2004)。それにも関わらず、土壌のEhは測定が容易であることもあり、酸化還元の指標として広く用いられている。

還元されたFe(II)のほとんどは交換態もしくは固体の形態であり、可動的なFe(II)イオン(Fe^{2+})は溶液中にわずかにしか存在しない(Breemen and Buurman 2002)。しかし、溶液中の Fe^{2+} は酸化的環境との境界近傍で集積し、地下水や灌漑水の変動に伴う特徴的な斑紋や結核を形成する(King *et al.* 1990; Kyuma 2004)。地下水位が高く常に還元的な環境では、シデライト、ビビアナイトのようなFe(II)鉱物、Fe(III)-Fe(II)混合鉱物のマグネタイト($\text{Fe(II)Fe(III)}_2\text{O}_4$)やgreen rust(Fe(OH)_2)が生成する(Borch *et al.* 2010)。Fe(II)がFe(III)に酸化されることで生成する斑紋は、土壌の基質と判別が容易であるため、土壌の断面形態を研究するペドロロジーの分野で多く研究されてきた(戸上ら 2004)。それに対し、Fe(II)鉱物については肉眼では容易に判別できないため、報告が少ないのが現状である。

土壌の酸化還元は作物に対する多量・微量元素の供給に影響する。土壌中の NO_3^- は還元により脱窒するため、畑状態から水田にすると窒素が不足する傾向となりやすい。還元により生じた Mn^{2+} や Fe^{2+} によりマンガンや鉄の過剰症になることもある。さらに土壌中の元素は作物を通じて人間に供給されるため、土壌中の元素の動態は、食品の安全性に大きな影響を与える。特に、水田土壌

は湛水され還元になることもあれば、中干しや落水で酸化的にもなる特徴をもち、元素の動態が大きく変化する。玄米中のヒ素(As)、カドミウム(Cd)濃度の国際基準値が設定(Codex Alimentarius Commission 2006, 2014)され、それら元素の土壌中の挙動が注目されている。Cd は酸化的環境より湛水され還元環境で栽培された水稲の方で吸収量が低いのに対し、As は酸化的環境になると玄米中濃度が低下する(Arao *et al.* 2009)。このような相反する状況についても土壌中の酸化還元による元素の動態を解明することにより、食品の安全性に対する有害元素のリスクを避ける可能性を探る必要がある。

還元状態にある土壌中の元素は、水とともに移動し地下水や河川に流出するため、その挙動を明らかにすることは地下水や河川の汚染対策にも重要となる。多くの微量金属が土壌の酸化還元により酸化数が増え、その易動性や可給性に影響するが、還元状態にある土壌中の元素の挙動は複雑である。その理由として、1)土壌は還元状態になると酸化状態で酸性、アルカリ性であっても中性に近くなる傾向にある。2)強還元状態では、金属は低い溶解度の硫化物として沈殿し、弱い強還元状態では炭酸塩として沈殿する。3)Fe(III)や Mn(IV)のオキシ水酸化物の還元溶解で、吸着や共沈した元素を放出し溶液中の濃度が増加する。4)還元で放出された Fe²⁺や Mn²⁺濃度の増加は、土壌の交換態の元素を置換する。以上のように土壌の酸化還元状態により土壌溶液組成と土壌固相の両方が影響を受けるため、影響を受けるのは酸化還元を行う元素だけに限らず、間接的に多くの元素の動態に影響する。このため、還元状態にある土壌中の元素の挙動は、酸化的な土壌と比較すると不明な点が多い。

土壌中の元素動態を明らかにするために、粘土や有機物、酸化鉄等の土壌の構成成分に対する元素の親和性の評価が行われてきた。土壌の酸化還元により生成するゲータイト等のオキシ水酸化物やマンガン酸化物に対するいくつかの微量重金属(As、Cd、Cu、Ni、Pb、Zn)の親和性は明らかになっている(McKenze 1980; Doyle and Otte 1997; YoungDo and Park 2010; Zhang *et al.* 2012)。一方、還元的環境で生成する Fe(II)鉱物や Fe(III)-Fe(II)混合鉱物と元素の親和性の検証は、空気に触れて酸化的になるため還元土壌中の元素の挙動を正確に判定することは困難である。このため、シデライトやビビアナイトのような還元土壌に特有の構成成分に対する元素動態についての知見は、酸化的な土壌の

構成成分と比較し極めて少ない。

還元的環境にある土壌中の元素の動態は、上記のようにペドロロジーや食品の安全性、環境問題に関係する。還元土壌における諸元素の動態に関して基礎的な知見を得るため、還元土壌中に生成した Fe(II) 鉱物であるシデライトとビビアナイトに対する元素の親和性を検証することとした。

第2章 シデライトに対する元素の親和性

第1節 背景と目的

土壌中のある成分が水とともに移動・集積し、濃縮し硬くなったものを結核という。還元条件にある水田下層にはシデライトの結核がしばしば認められる。シデライトは有機物が比較的多い暗青灰色のグライ層中に多く、地域的には日本海側の湿田地帯に広いが、東北や関東・東海地方にも存在が知られている(日本ペドロロジー学会、1997)。シデライトと同じ炭酸塩鉱物であるカルサイト(CaCO_3)、ドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)、マグネサイト(MgCO_3)等は土壌で形成される炭酸塩鉱物の多くを占め、主に降水量より蒸発散量が高いアルカリ性の乾燥地土壌においてよく認められる。その生成には、地下水により上昇する溶存カルシウムやマグネシウム濃度に加え土壌中の炭酸ガスの分圧が関与する(Plummer and Busenberg 1982)。石英やケイ酸塩鉱物と比較し容易に溶解するため、他の場所に集積しやすい性質をもつ。このように土壌中に生成したカルサイトは、土壌炭素のうち 7.8×10^{11} kg を占め(Schlesinger 1982)、地球規模の炭素サイクルに重要な役割を果たす可能性が指摘されている。一方、土壌中に微生物の分解により生じた CO_2 が多く存在することから、還元的環境で生成する Fe(II)の炭酸塩鉱物であるシデライトについても嫌氣的環境中の CO_2 の固定/放出に関係する可能性がある。

世界の土壌で多量に存在するカルサイトやマグネサイトに対する多量・微量元素の親和性が評価されている(Doner and Zavarin 1997)。還元状態で生成するシデライトは、乾燥地域で生成するカルサイト等の炭酸塩鉱物と元素の親和性が異なることが予想される。シデライトの生成過程では Fe と炭酸イオンの他にもバルクの土壌との間に様々な元素の濃縮と排除が考えられるが、シデライトに対する元素の親和性についての知見は極めて少ない。シデライトの生成メカニズムは明らかでないが、構成原子である Fe(II)が必要であることから、湛水土壌中で微生物により Fe(III)が Fe(II)に還元される条件にあることは必須条件と考えられる。加えて、Berner (1981)は強還元状態の Fe^{2+} は SO_4^{2-} が還元され S^{2-} が存在するようになるとパイライト(FeS_2)となり消費されるため、硫

化物が少なく Fe(II)がパイライトとならない環境でシデライトは形成されると推察している。このため、還元土壌で生成されたシデライトの元素組成は、強還元の硫化物イオンが多い土壌でなく、硫化物イオンが少ない弱い還元的な土壌環境を反映していると予想される。

しかしながら、土壌の湛水培養によりシデライトの生成は困難であるため、シデライトに対する元素の親和性は、実際の土壌で生成したシデライトと土壌の濃度を比較する必要がある。水田土壌のグライ層においてシデライトが見出されたため、本研究では土壌断面や土壌の理化学性を詳細に調査・検討するとともに元素濃度を測定し、シデライトに対する諸元素の親和性を明らかにすることを目的とした。

第2節 試料と方法

調査地点

調査地点は東北地方の北上川の河口から 60 km 上流にある支流の近く沖積低地の水田である。対象地域の標高は 33 m、気象庁の気象データによると年平均気温(2008~2012)は 11.4 °C、最も高い月平均気温は 24.1 °C(8月)、最も低い月平均気温は -0.7 °C(1月)、年平均降水量(2008~2012)は、1151 mm、最も高い月平均降水量は 142 mm(9月)、最も低い月平均降水量は 35 mm(1月)であった。上流にある非鉄金属鉱山の影響で土壌中の Zn、Cd、As、Pb 濃度は高い。

土壌調査は 2013 年 4 月に水田転換畑内の東西両端で 40m 程度離れた播種されなかった 2 地点において行った。この水田は、減反政策のため 2012 年は水稲でなくダイズ栽培が行われていた。土壌断面は、土壌断面記載のガイドライン(FAO 2006a)に基づいて記載した。主要な粘土鉱物はスメクタイトであり、土壌は WRB(FAO 2006b)で Gleyic-Stagnic Fluvisol に分類された。土壌サンプルと 100 ml 採土用円筒管によるサンプルは、土壌断面の層位ごとに採取した。採取した土壌は 2 つに区分し、一方は風乾細土(< 2 mm)、さらに微粉細土に調整した。もう一方は風乾させずに生土(< 4 mm)とし、実験まで 4°C 暗条件で保存した。土壌断面で採取した結核状のシデライトは、蒸留水で洗浄後風乾した。

土壌分析

100 ml 採土用円筒管に採取した試料の三相分布を三相計(DIK-M100, Daiki, Saitama, Japan)により測定し、さらに、同じ試料を用いて変水位法により飽和透水係数を測定した。pH(H₂O)の測定は生土を供試し、全炭素、全窒素、Fe_dの測定に微粉碎土、それ以外の項目に風乾細土を供試した。粒径組成は過酸化水素により有機物を分解、分散させた後、ピペット法と沈定法により求めた(International Society of Soil Science 1929)。pH(H₂O)、pH(KCl)はガラス電極法で測定した。CECはSchollenberger and Simon(1945)の方法を改良した方法により10% KClで交換侵出したNH₄⁺を定量した。交換性陽イオンはCECの測定時に酢安溶液(1 mol L⁻¹ and pH7.0)に溶出した陽イオンを原子吸光光度計(AA-6800; Shimadzu, Kyoto, Japan)により定量した。全炭素(T-C)および全窒素(T-N)はNCアナライザー(Sumigraph NC-80; Sumika Chemical Analysis Service, Tokyo, Japan)で測定した。ジチオナイト可溶鉄(Fe_d)は、ジチオナイトークエン酸ナトリウム(Mehra and Jackson 1960)、酸性シュウ酸塩可溶鉄(Fe_o)は、酸性シュウ酸アンモニウム溶液(pH3.0)を用いて抽出し、ICP発光分析装置(ICP-AES)(iCAP6300; Thermo Scientific, MA, USA)により定量した。

シデライトの電子顕微鏡写真、元素分析およびX線回折

採取したシデライトを微粉碎し微細形態を走査電子顕微鏡(SU-8000; Hitach, Tokyo, Japan)(SEM)により観察した。また、エネルギー分散型X線分析(EDX)により主な元素組成を得た。さらに、シデライト結核を微粉碎した粉末試料を、X線回折装置(Miniflex; Rigaku, Tokyo, Japan, Cupper K α radiation (CuK α), 30 kV, 15 mA)により、含まれる鉱物を同定した。

土壌とシデライトの元素濃度の分析

シデライトの溶解度積の対数値は-10.68 (Smith and Martell 1976)であるため、水にほとんど溶解しない。元素分析のために希酸を用いてシデライトを溶解させる必要がある。土壌中元素のTotalに近い濃度を得る方法として、王水を用いた溶解法がある(Chen and Ma 2001)。一方、土壌調査時のシデライトの確認には10%塩酸(HCl)に溶解時の発泡が指標となっている(FAO 2006a)。本

研究では、10% HCl を用い溶解した土壌とシデライトの元素濃度に加え、王水により土壌を分解した元素濃度(全濃度)についても測定した。10% HCl 溶解元素濃度の分析に、微粉細土または大きさにより 3 区分 (< 1 cm、2~1 cm、> 2 cm) したシデライトを粉末状にしたものに 10% HCl を 1:50 の固液比で溶解させ、遠心分離後ろ過した溶液を供試した。土壌中元素の全濃度の分析に、微粉細土壌と王水を 1:50 の固液比で加圧分解容器に入れ、150°C に加熱し湿式分解させた溶液をさらに超純水で 10 倍希釈し、ろ過した溶液を供試した。土壌とシデライトの 10% HCl 溶解液と王水による土壌の分解液は、分析に適した濃度に希釈した後、溶液中のリチウム(Li)、クロム(Cr)、コバルト(Co)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ストロンチウム(Sr)、イットリウム(Y)、モリブデン(Mo)、カドミウム(Cd)、スズ(Sn)、アンチモン(Sb)、バリウム(Ba)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホフニウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)、鉛(Pb)の濃度を ICP 質量分析装置(ICPM8500; Shimadzu, Kyoto, Japan)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)、リン(P)、硫黄(S)、カリウム(K)、カルシウム(Ca)、スカンジウム(Sc)、チタン(Ti)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ヒ素(As)の濃度を ICP-AES により計 40 元素を測定した。その際、As は水素化物発生装置(HYD-10; Thermo Scientific, MA, USA)を用いて ICP-AES に導入し測定した。土壌、シデライトの元素濃度は、溶液中濃度に固液比と希釈倍率、水分係数を乗じ乾物重当たりとした。疑似反復を防ぐため採取した土壌の元素濃度は 3 回繰り返しの平均値、シデライトの濃度は各大きさのシデライト 5 つをそれぞれ溶解し得られた濃度の各断面の平均値を用い、2 反復とした。土壌、シデライトの 10% HCl に対する溶解量は、遠心分離した未溶解物質を洗浄し、乾燥させた重量を前もって測定した供試量から差し引いて求めた。

元素動態の解析法

土壌とシデライト中の元素濃度を比較する際、無次元化により単位の影響を除去すると、土壌とシデライト間の元素の分配を比較することが容易になる。例えば、分配係数と類似したシデライトと土壌の単純な濃度比では、土壌とシ

デライトを特徴づける係数、例えば密度、酸に対する溶解率、相対的な濃縮や希釈の原因となる有機物や水分の含有率等を考慮する必要があるかもしれない。例えば、シデライトの密度が土壌の 10 倍高いとすると、分配係数では体積 1 cm³ のシデライトと 10 cm³ の土壌の比較になってしまい、元素の親和性を正確に判定することが困難である。このように土壌の濃度に対するシデライトの濃度の比である分配係数は無次元ではあるが、土壌、シデライトの特性値が大きく関与している。このため、分配係数では特性値の比を含んだ濃度比となり、純粋な濃度比の判別ができない。本研究では、土壌、シデライトの特性値の影響を除いた元素の親和性を検討するため、母材から土壌が生成される期間の元素動態を解析する方法(White 1995)をシデライトと土壌の関係に適用した。この方法は、基準とする層位の元素濃度に対する対象とする層位の濃度の比に加えて、断面内を移動しにくい元素の濃度比を検討するものである。対象元素(E)における土壌とシデライトの濃度比($E_{siderite}/E_{soil}$)をシデライト生成に不活性と考えられる基準元素の濃度比と係数 R_0 の積で次式のように表現できる。

$$\left(\frac{E_{siderite}}{E_{soil}}\right) = R_0 \left(\frac{Ti_{siderite}}{Ti_{soil}}\right) \quad (1)$$

基準元素には、土壌中で不活性と考えられるチタン(Ti)やジルコニウム(Zr)が一般的に用いられる(Stiles *et al.* 2003)。土壌断面内で完全に動かない元素は存在しないが、本研究では後述のとおり Ti を基準元素とした。土壌中の元素濃度は、シデライトの結核をサンプリングした Cr1、Cr2 層の平均値を用いた。また、 R_0 の算出により、元素濃度に掛けたり割るべき土壌やシデライトの係数が相殺されるため、それら係数の正確な測定値は不要になる。この無次元数 R_0 を指標として、土壌とシデライトの間における元素の親和性を調べた。各元素の R_0 に対するシデライトの大きさの効果の有意差検定(One way ANOVA)に、R Core Team (2013)の R(ver. 2.15.3)を用いた。

第3節 結果と考察

調査した土壌断面の特徴

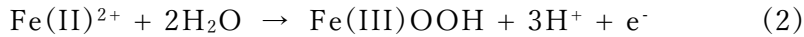
調査した水田土壌の断面写真を写真 1、断面形態を表 1 に示した。土壌断面 A と B は、深さ 60 cm まで Ag、Bg、Cr1、Cr2、Cr3 の 5 層に区分した。全層にかけて礫はほとんどなく、また土壌の再堆積や火山灰や泥炭の堆積等による明らかな層位の変化も認められなかった。地下水湿性の管状斑が表層から認められ、地下水位が一年を通じて高いことを示唆していた。土色が下層ほど灰色になり、また管状斑が下層ほど少なくシデライト結核や粉末が認められたことは、下層は年間を通じて還元状態にあることを示していた。表層では、過去の水稲の根に生成したと考えられる糸根状の斑鉄が多く、酸化的な田面水が亀裂等を通じて下層へ浸透して生成したと考えられる膜状斑が表層とその下の Bg 層で認められた。2 つの断面とも Bg 層は他の層と比較し硬く、過去の水稲作で使用した農業機械による圧密が原因と考えられた。2 断面の違いは断面 A と比較し断面 B の方で土色が僅かに明るく、断面 A の Ag 層がやや厚く、断面 B で層界がやや不明瞭となった以外は、2 断面ともほぼ同じ形態であった。シデライトは主に Cr1-Cr3 層で認められたが粉状の形態が多く、結核状のものは Cr1-Cr2 層のみで認められた(写真 2)。Ag、Bg 層で弱い土壌構造の発達ที่認められたが、それより下層では土壌構造が認められなかった。

土壌理化学性の特徴

土壌の物理性において、土壌の三相分布は、表層で気相率が上昇(図 2-1)、下層ほど飽和透水係数が低下する傾向が認められた(図 2-2)。これは、Ag、Bg 層のみで土壌構造の発達ที่認められたことと対応する。また、Bg 層の大きなエラーバーは土壌構造の入り方の違いによるとみられる。粒径組成(図 2-3)は、粗砂が 4.0~7.3%、細砂が 35.6~41.7%、シルトが 27.6~33.5%、粘土が 24.3~27.5% と断面内で大きな変化は認められなかった。土壌鉱物の組成等を検討しないと断言できないが、このことは調査した土壌断面の深さ 60 cm までは母材の不連続性がない可能性を示している。

圃場内の作付されていない箇所より土壌を採取したため、当年の化成肥料による土壌化学性への影響は低いと考えられる。pH(H₂O)は Ag、Bg 層で 5.2、Cr1-Cr3 層が 5.6-5.9 と表層で低下したが、pH(KCl)は全層にわたり 3.7~3.9

と変動は低かった(図 2-4)。Fe(II)が Fe(III)に酸化されると



の反応によりプロトンを放出する。pH(H₂O)の測定には、乾燥による Fe(II)の酸化による酸性化を避けるため風乾土でなく生土を用いた。しかし、pH(H₂O)の測定までに Fe(II)の酸化による酸性化を避けることができず、表層の pH(H₂O)がわずかに低下したと推察された。T-C は表層で 21.4 g kg⁻¹、下層 14~18 g kg⁻¹であり(図 2-5)、下層は表層の 65~84%を保っていた。下層の高い炭素含量は土壤の還元を促進していると考えられる。一方、T-Nは表層の Ag 層で 3.1%と高く、Bg から Cr3 層までが 1.0~1.6%で TC と同様に低下した(図 2-5)。しかし、表層に対する下層の比率は、32~51%と T-C と比較すると低い。栽培が行われていない箇所から土壤をサンプリングしたが、過去の水稲栽培における施肥により表層で窒素が高くなったと推察された。土壤断面内の CEC、塩基飽和度の変動は低かった(図 2-6)。交換性陽イオンも断面内の変動が低かった(図 2-7)が、交換態の K が表層で高かった。これも、T-N 含量と同様に表層への施肥が影響していると推察された。

採取したシデライトの鉱物学的特徴

シデライト結核は、採取直後は白い柔らかい塊であったが、時間経過により次第に硬く最終的に茶色に変化した(写真 2)。10%HCl 溶液にシデライト結核を入れると二酸化炭素の発泡が確認され、炭酸塩鉱物であることが確認された。以下の測定は着色の弱い採取後 1~2 週間以内に行った。SEM によりシデライト粉末の微細形態を観察した結果、試料中のシデライトは板状の粘土粒子に包まれた柱状または塊状の微細粒子の集合体であった(図 2-8a)。そして、EDX スペクトルより、柱状または塊状の微細粒子の主要金属元素は Fe で、少量の P、Ca、Mn も認められた(図 2-8b,c)。さらに、シデライトの X 線回折図は、主成分のシデライトと少量の石英の混在を示していた(図 2-9)。このことは、シデライトの採取から乾燥により色や硬さの変化が認められたものの、採取した結核の主成分がシデライトであることの証拠となる。

シデライトの形成と土壤理化学性の関係

湛水土壤の酸化還元に関与する元素の中でその量が多く、影響力が高い Fe の酸化還元、プロトンが関係するため、酸化還元に伴い土壤 pH も変化する。溶液中に含まれる Fe のすべての形態における化学量論的な関係を考慮し、標準酸化還元電位や平衡定数等の物理化学的データを用いて、Eh と pH による Fe の形態変化の図が作成されてきた。Kyuma (2004) は、Fe に加え CO₂ の物理化学的データを使用し pH-Eh ダイアグラムを作成し、Fe の安定な化学形やシデライトが生成する pH-Eh 領域を推定した。それによると Fe、CO₂ 濃度が一般的な土壤中の濃度と考えられる 10⁻³ M とした場合、シデライトが存在する土壤 pH 範囲は pH6.0~10.4、Eh の酸化側の境界は pH10.4 で -0.3 V、pH6.0 で 0.2 V である。当然ながら、Fe や CO₂ 濃度によりその範囲は異なるが、シデライトはアルカリ側と比較し、酸性側でより酸化的環境で存在可能となる。シデライトが認められた Cr1~Cr3 層における生土の pH(H₂O) は、5.6~5.9 の範囲で、シデライトの存在が予測される範囲よりやや酸性側であった(図 2-4)。土壤が強還元であるほど、空気と接触した時の酸化による変化は大きくなることから、採取前の還元状態である時の pH(H₂O) の値が測定値より高く、Kyuma (2004) によるシデライトの安定領域に含まれていた可能性がある。

シデライトは還元土壤のグライ層で必ずしも見出されるとは限らない。そのため、還元状態から酸化状態に変化し生成したゲータイト等の Fe 鉱物やマンガノ酸化物と比較し、Fe(II) 鉱物であるシデライトの生成に関する報告は少ない。Postma (1982) はシデライトが最も出来やすい環境は水中の Fe(II) 濃度が高く、炭酸イオンが Fe(II)²⁺ と結合し、シデライトの沈澱が起る有機物に富んだ還元的な汽水~淡水の堆積物中であるとしている。岩佐 (1959) は、シデライトが観察された土壤断面を検証し、シデライトは還元が強い鮮やかなグライ層には認められず、土壤の土性がおよそ埴土ないし埴壤土の範囲で、有機物が多いグライ層中に多いことを報告した。今回調査した土壤断面において、シデライトが認められた Cr1~Cr3 層は、炭素含量が 1% 以上で表層の炭素含量と比較し 65~84% を保っていた(図 2-5)。また、土性は CL~LiC でやや粘土含量が高かった(表 1) が、グライ層の土色も鮮やかでなかった。炭素含量、土性、土色の

条件は、岩佐（1959）の条件と完全ではないが、近い範囲で一致していた。以上のことは、調査した地域の土壌がシデライト生成に適した環境にあることを示唆している。

結核状でなく粉状のシデライトが確認された Cr3 層の風乾細土を 10%HCl に添加したところ、CO₂ と思われる弱い発泡が認められた。Cr3 層はシデライトの粉末が観察された。土壌サンプルの採取時にシデライトの粉末を除去したが、塩酸による発泡は Cr3 層に認識できない微細なシデライトが多く存在することを示唆している。図 2-10 において Cr3 層の Fe_o が Fe_d より高くなった。通常は Fe_o よりジチオナイトで還元溶解された Fe_d が高くなるが、土壌中の微細なシデライトが Fe_d 測定に影響を及ぼした可能性が考えられた。例えば、結晶性の高いシデライトが還元溶解されなかったため Fe_o が高くなったと推察された。このことは、シデライト生成に関係している可能性があるが、Cr3 層の Fe_d は標準偏差が大きいことから、さらに詳細に検討が必要である。

断面A



断面B



写真1 シデライトを採取した土壌断面

表 1 調査地点の断面記載

Soil profile	Soil horizons	Horizon boundary			Soil color [†]	Structure	Mottles and concretions [‡]	Soil texture [§]	Consistence of soil mass	Soil stickiness	Soil plasticity
		Depth (cm)	Distinctness	Topography							
A	Ag	0–14	Abrupt	Smooth	7.5Y5/1	Weak medium subangular blocky	Root-like(++) Tubular(±) Filmy(+++)	CL	Friable	Sticky	Plastic
	Bg	14–23	Abrupt	Smooth	7.5Y4/1	Weak medium subangular blocky	Tubular(++) Filmy(+++)	LiC	Firm	Sticky	Plastic
	Cr1	23–31	Abrupt	Smooth	7.5Y4/1	Massive	Tubular(++) Siderite(++)	LiC	Friable	Sticky	Plastic
	Cr2	31–45	Clear	Smooth	7.5Y4/1	Massive	Tubular(±) Siderite(++)	CL	Friable	Sticky	Plastic
	Cr3	45–60+			10GY5/1	Massive	Siderite powder(+)	LiC	Friable	Sticky	Plastic
B	Ag	0–11	Abrupt	Smooth	10YR4/4	Weak medium subangular blocky	Root-like(++) Tubular(±) Filmy(+++)	CL	Friable	Sticky	Plastic
	Bg	11–24	Clear	Smooth	7.5Y5/1	Weak medium subangular blocky	Tubular(++) Filmy(+++)	LiC	Firm	Sticky	Plastic
	Cr1	24–33	Clear	Smooth	7.5Y5/1	Massive	Tubular(++) Siderite(++)	LiC	Friable	Sticky	Plastic
	Cr2	33–44	Clear	Smooth	7.5Y4/1	Massive	Tubular(±) Siderite(++)	CL	Friable	Sticky	Plastic
	Cr3	44–60+			10Y4/1	Massive	Siderite powder(+)	LiC	Friable	Sticky	Plastic

CL: Clay loam, LiC: Light Clay, Fed: Dithionite extractable Fe, Feo: Oxalate extractable Fe.

[†]Based on Munsell color chart.

[‡]±:0–2%, +: 2–5%, ++: 5–15%, +++: 15–40%

[§]Soil texture was classified by Murano et al. 2015.

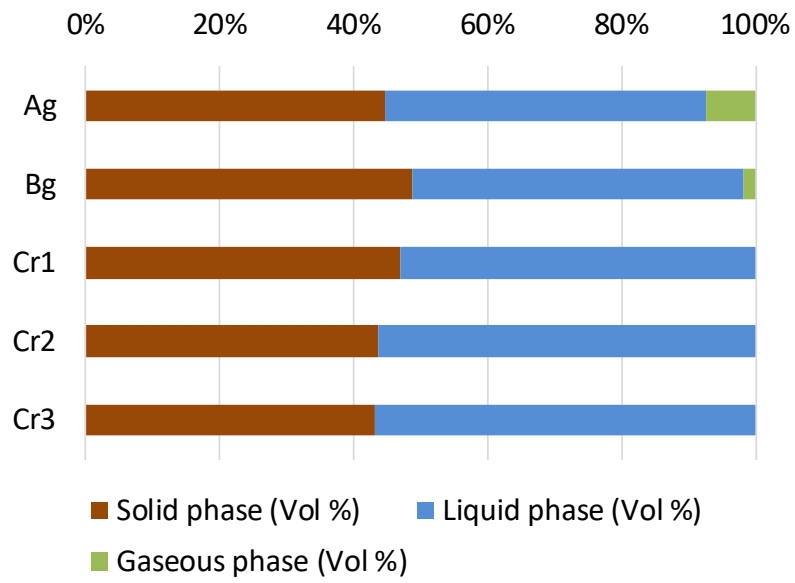


図 2-1 土壌断面の三相分布

縦軸は土壌層位を示す。

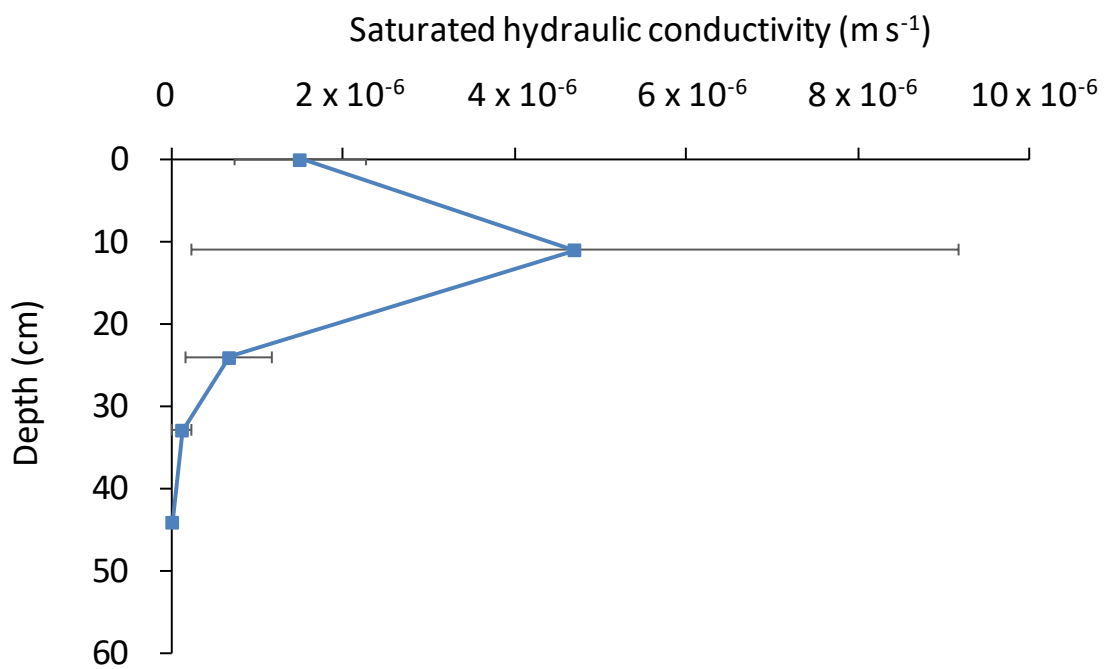


図 2-2 土壌断面の飽和透水係数
 プロットの位置（深さ）は各層位の上端である。
 エラーバーは標準偏差(n=2)

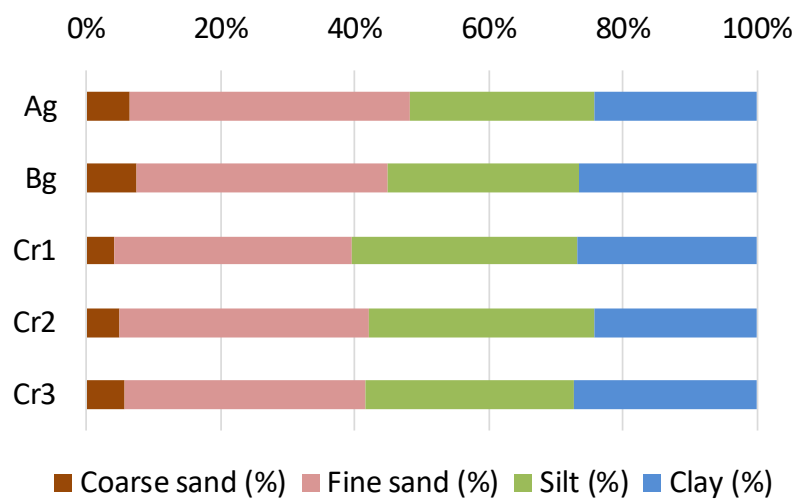


図 2-3 土壌断面の粒径組成
縦軸は土壌層位を示す

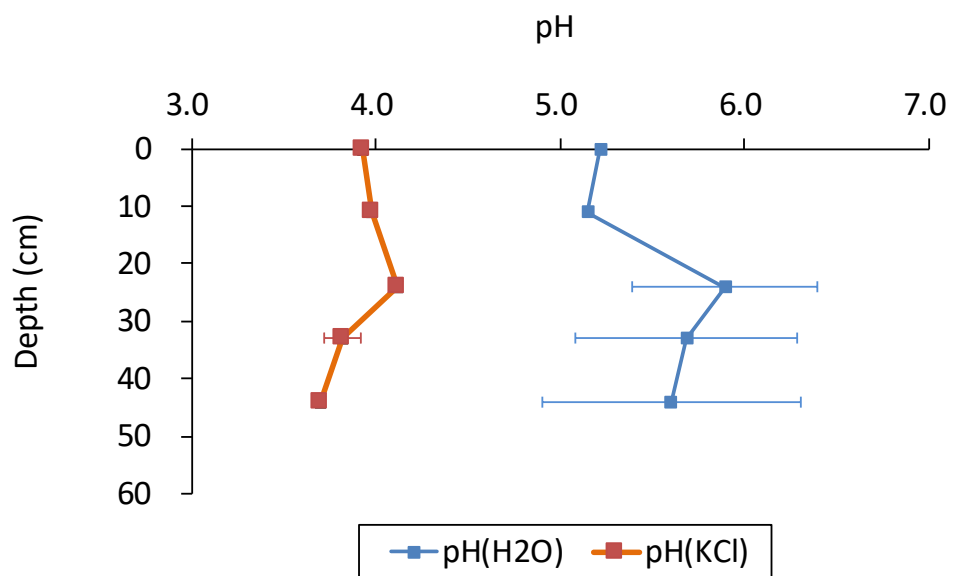


図 2-4 土壌断面内の pH 変化
エラーバーは標準偏差 (n=2)

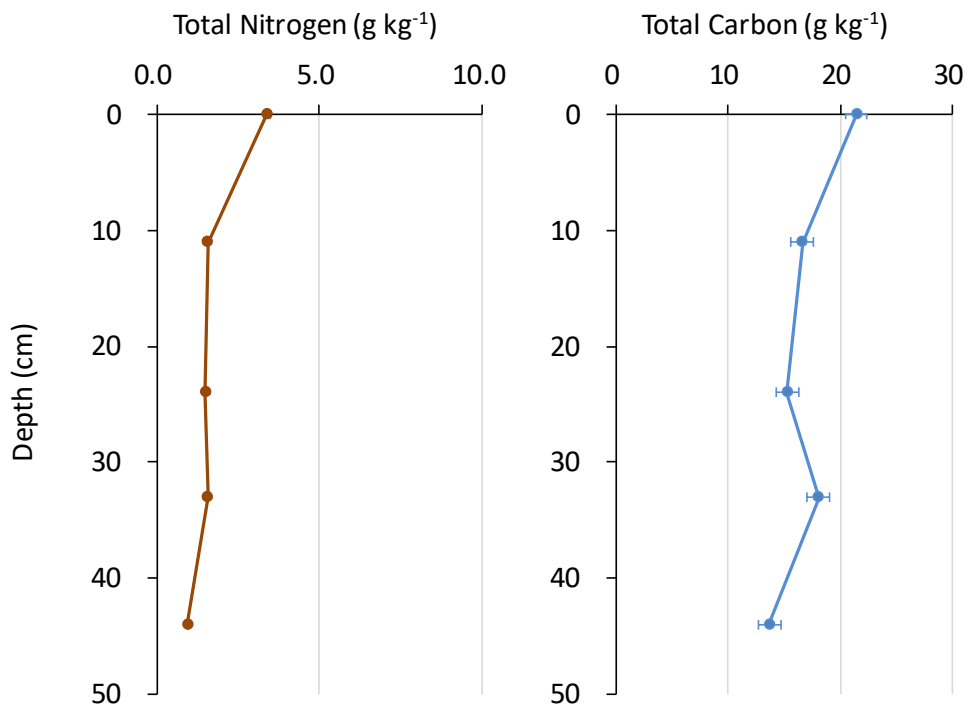


図 2-5 土壌断面内の全窒素、全炭素の変動
エラーバーは標準偏差(n=2)

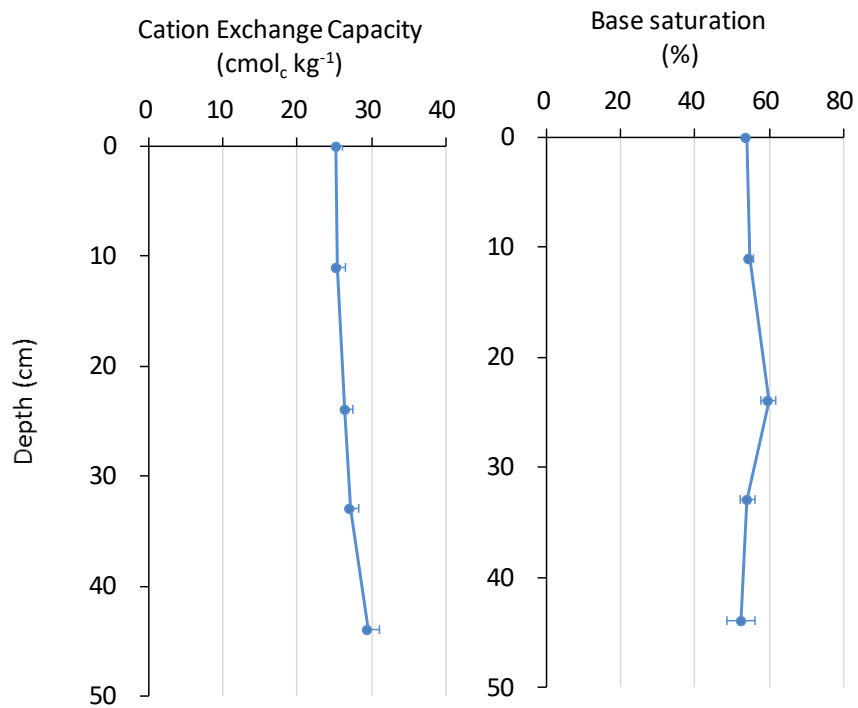


図 2-6 土壤断面内の交換性陽イオンと塩基飽和度の変動
エラーバーは標準偏差 (n=2)

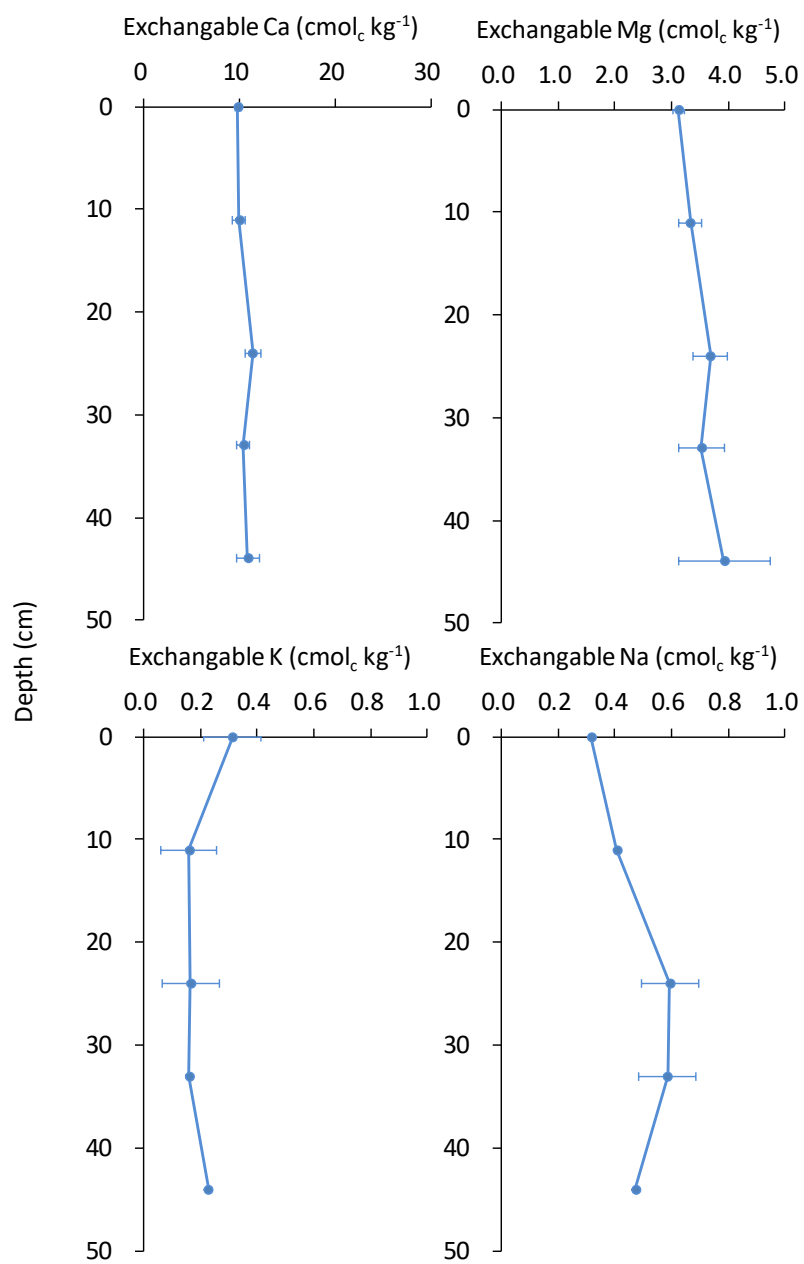


図 2-7 土壤断面内の交換性陽イオンの変動
エラーバーは標準偏差 (n=2)



写真2 採取したシデライト結核

風乾前は、白色で弾力がある塊であったが、風乾後は徐々に茶色になり、礫のように硬くなった。

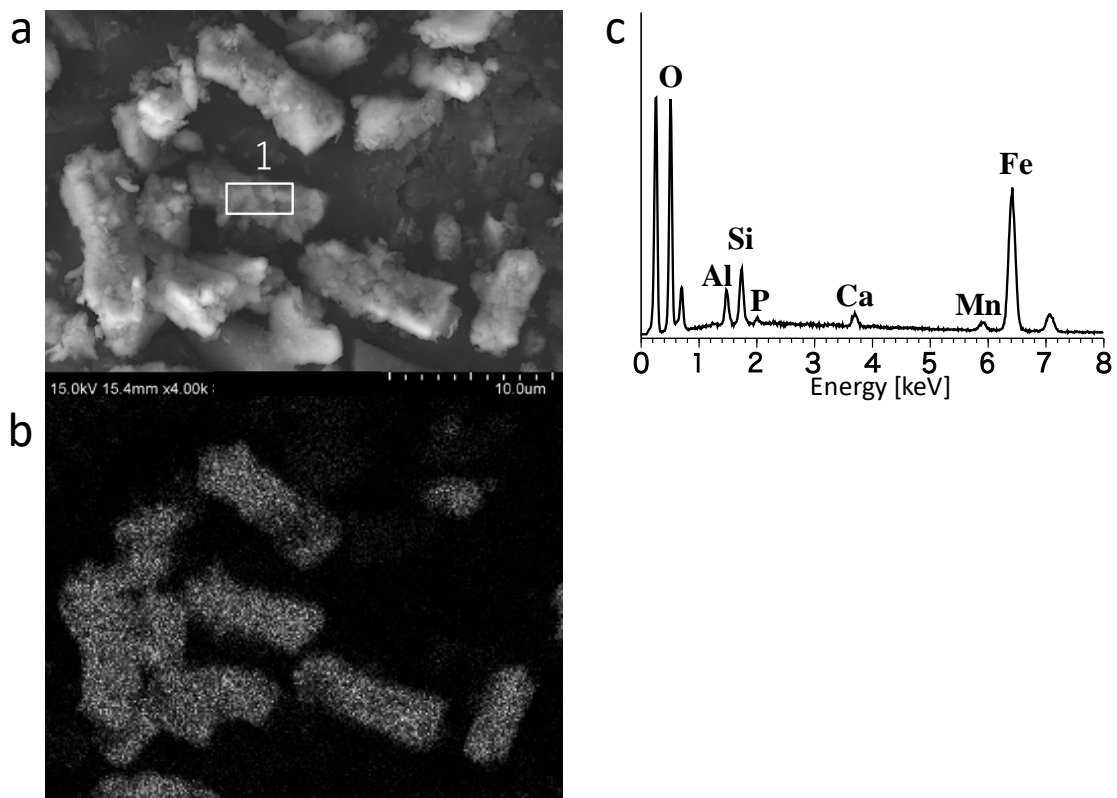


図 2-8 シデライトの電子顕微鏡写真(a)と EDX による Fe の濃度マップ (b)、領域 1 のエネルギー分散型 X 線分析スペクトル(c)

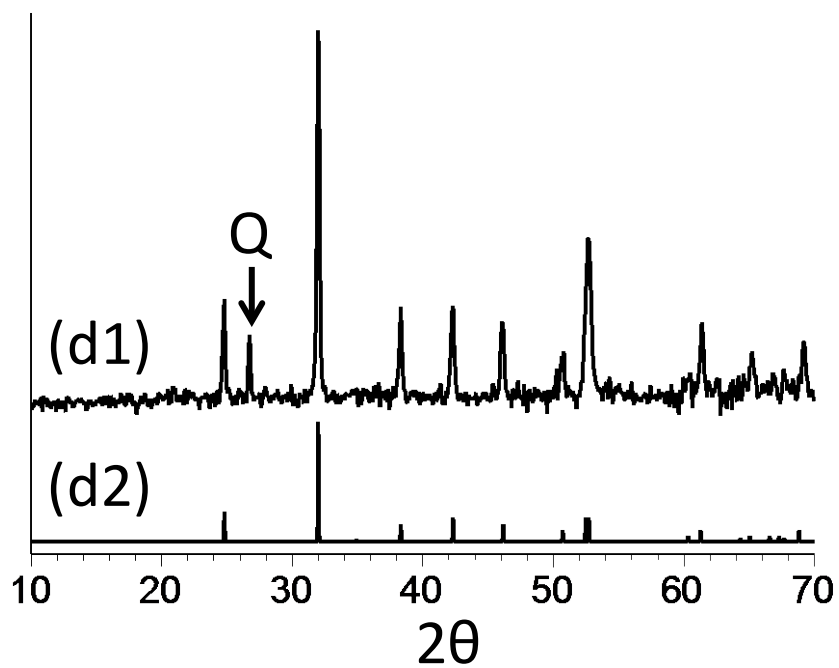


図 2-9 粉砕したシデライトの X 線回折図（ベースライン補正済み）と既報 (Brindley and Brown 1980) におけるシデライトの X 線粉末回折パターン

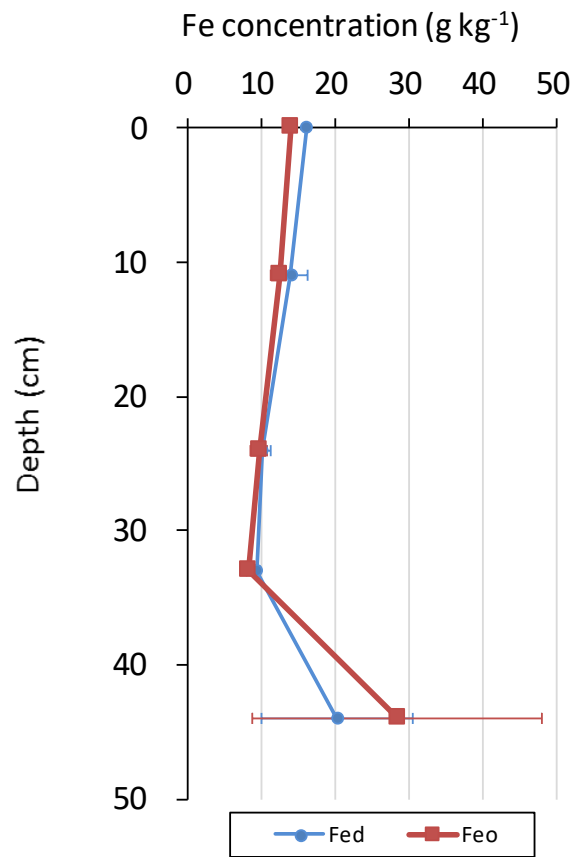


図 2-10 土壌断面内の Fe_o と Fe_d の変動
 エラーバーは標準偏差 (n=2)

土壌とシゲライトの元素濃度

土壌中で生成した物質における元素の親和性を検討するためには、生成した土壌中の元素含量に関する情報が必要である。土壌中の元素濃度を分析する方法は、主として3つに区分される。第一の方法は、X線や電子線を照射し発生する元素固有の蛍光X線や特性X線を検出し、対象とする物質がどの元素から構成されているかを観察するものである(Castaing 1961)。この方法は、非破壊であるため面倒な分解作業が必要ないという特徴がある。第二の方法は固体である土壌を湿式分解し液体にし、元素濃度を分析するものである。この分解に使用される試薬として、過塩素酸、硝酸、塩酸、硫酸やケイ酸鋳物を分解するフッ化水素酸等の酸が用いられる。土壌を湿式分解し全分析を行う際に生じる誤差として1)試薬や容器からの汚染、2)土壌マトリックスの不完全な溶解、3)試薬が原因の測定時の干渉(Kawasaki and Arai 1996)があり、厳密な意味での全分析はあり得ない。非破壊による分析と湿式分解による全分析は、基本的に物質中の全元素を測定するという意味では同じになる。第三の方法は、特定の抽出液を用いて、ある事項に関係する画分の濃度を測定する方法である(Peck and Soltanpour 1990)。例えば、土壌の理化学性の分析における交換性陽イオンや Fe_o 、 Fe_d 等の分析、土壌の形態別の重金属濃度の分析で使用される逐次抽出が挙げられる。非破壊分析のEDXでは検出下限が $100\sim 1000\text{ mg kg}^{-1}$ と高いため、微量元素を検出できない可能性がある。本研究では湿式分解による全分解に王水を利用した方法(Chen and Ma 2001)を用い、抽出法による方法には10% HCl 溶解による濃度を選択した。

土壌の全分解による元素濃度と10% HCl 溶解濃度が土壌断面内の傾向を調べた(図 2-10~図 2-14)。断面内の傾向は、4つに大きく区分された。第一は、断面内の濃度の変動が低いもので、 Mg 、 Al 、 K 、 Ti 等である。第二は断面が深くなるにつれて増加するもので、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Mo 等である。第三は深さにより減少するもので、 P 、 Cu 、 As 、 Sn 等である。第四は、断面中頃に極大になりその後減少するもので、 S 、 Zn 、 Cd 、 Pb 等である。それらの関係性を評価するにはさらに詳しいデータが必要であるが、変動が低い元素はケイ酸塩鋳物に含まれるもの、深くなると増加する元素は Fe や Mn に吸着しやすいもの、減少する元素は有機物と関係しやすいもの、断面の中部で極大を持つ元素は、

硫化物の溶解度が低いものが多い。しかし、調査した断面の上流にある鉱山の影響も考えられ、関係性を明らかにするためには慎重に検討する必要がある。

全濃度は、高い方から Al > Fe > Ca > Mg > K > Ti > Na > Si > P > S、10% HCl に溶解した元素濃度は、Fe > Al > Ca > S > Mg > Si > Zn > Na > K > P となった。2 つの濃度とも土壌内に多く存在する Al、Fe、Ca で高くなった。しかし、元素の順位を詳細にみると、10% HCl 溶解濃度と比較し全濃度で Al、Ti の順位が上昇、Si、S で下降し、全濃度と 10% HCl 溶解濃度の傾向は一致しなかった。土壌中元素の全濃度に対する 10% HCl 溶解濃度の比率は、全ての元素において 100% 以下で、10% HCl 溶解濃度が低くなった。このことは、全濃度は 10% HCl 溶解濃度と比較し、難溶性の鉱物に存在する元素を溶解していることを示している。

土壌の全濃度に対する 10% HCl 溶解濃度の比率を図 2-15 に示した。元素により溶解の傾向は異なり、Na、Mg、Al、K、Cr、Sn 等は 10% HCl 濃度が低く比率は 10% 以下と低いのに対し、Si、Y 含む希土類元素、Cd、Pb 等は 10% HCl 濃度が高く比率が 60% 以上と高く、Li、P、S、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、As、Sb 等の元素は中程度の比率となった。Li、Si、P、S、Sc は比率の幅が 20% 以上と広範囲であった。この原因として王水による土壌の溶解時に確認された白色の沈殿物がある。王水により土壌を分解した濃度は、土壌を完全に分解し得られた濃度でない(Chen and Ma 2001)。王水のように強力な酸による分解では、ケイ酸の沈殿が生じる。そのため、全濃度に対する 10% HCl 溶解濃度の比が Si で高く、全濃度における Si の順位が低下した。この沈殿により、他の元素がその沈殿に吸蔵されたり吸着することも考えられ、全濃度に対する 10% HCl 濃度が高い元素は、白い沈殿物の影響なのか、沈殿物に影響されていない濃度なのか判別できない。このことは、全濃度を用いて R_0 を計算するとシデライト生成における元素の濃縮・希釈効果が不明瞭になることを示している。

一方、10% HCl に溶解したシデライトの大きさ別の元素濃度を図 2-17~図 2-20 に示す。土壌の 10% HCl 溶解濃度と比較するとシデライト中濃度は、元素により傾向が異なった。シデライトの構成成分であるシデライトの Fe 濃度は土壌より 13 倍高くなった。同様に土壌より高い元素は、Si、P、Ca、Cr、Mn、Co、Y、Mo で、逆に低い元素は、Li、Na、Mg、Al、S、K、Ti、Cu、Zn、As、

Cd、Sn、Sb、Pbであった。この比率は、土壌とシデライトの10% HCl溶解濃度の分配係数であるため、密度や10% HClの溶解率がシデライトと土壌で異なると正確な元素の親和性を評価していないことに注意する必要がある。

土壌とシデライトの10% HClに対する溶解率を洗浄し乾燥した残存物の重量を溶解前の質量の差から求めた。10% HClの溶解割合は、土壌0.11~0.17(図2-21)に対し、シデライトで0.80と高く(図2-22)、10% HClはシデライト成分を多く溶解した。このことから10% HCl溶解法は、全濃度と比較しシデライト生成に関係する画分の溶解量が高く、シデライトと関係ない画分の溶解は比較的少ないと考えられる。

シデライトの10% HCl溶解濃度から、シデライトの純度の算出を試みた。シデライトの純度が100%とすると、 FeCO_3 の分子量115.8から10% HCl溶解濃度はFeで $(55.8/115.8) \times 100$ (%)となる。この場合は、供試した全量が溶解した場合であり、図2-22の10% HClに対するシデライトの溶解率0.76~0.82を乗じると、溶解したシデライトの純度が100%の場合、 $385,000 \sim 386,000 \text{ mg kg}^{-1}$ となることが予想される。しかし、実際のFeの濃度は $313,000 \sim 334,000 \text{ mg kg}^{-1}$ となり、溶解したシデライトの純度は81~86%と計算された。また、 $50,000 \sim 70,000 \text{ mg kg}^{-1}$ 程度低くなった分は、シデライトの不純物と考えられ、シデライトに含まれていたFe以外の元素と考えられる。しかし、分析された元素濃度を考慮しても $15,000 \sim 35,000 \text{ mg kg}^{-1}$ 分が不足する。この不足分は水分や粘土鉱物、溶解性の有機物を含む夾雑物が原因として考えられた。

シデライトの元素の親和性の検討に用いる溶解法の中で最も良い方法は、シデライトに関係する画分を選択的に溶解するものであるが、全ての元素において土壌中のシデライト生成に関係する画分のみを対象とした溶解法は開発されていない。そこで、本研究では、土壌においてもシデライトと同じ10% HCl溶解濃度を用い、元素の親和性を比較した。同じ溶解法を用いると(1)式による R_0 の算出において溶解法による未知の影響が相殺されることが期待される。

R_0 算出の基準元素である土壌中Tiは、土壌の酸化還元によりコロイドを介し土壌断面を移動する報告がある(Thompson 2006)。しかし、本研究で用いた断面内のTiの全濃度は $3380 \sim 3590 \text{ mg kg}^{-1}$ 、10% HCl溶解濃度は $62 \sim 72 \text{ mg kg}^{-1}$ であり、土壌断面内の変動が低かった。このことは、シデライトが発見された

地域は地下水位が高いため、コロイド粒子を介した Ti の移動の影響は少ないためと推察された。また、10%HCl 溶解する土壤の Ti 濃度は $62\sim 72 \text{ mg kg}^{-1}$ でシデライトの Ti 濃度は $48\sim 51 \text{ mg kg}^{-1}$ であり、その比率が $0.78\sim 0.82$ となった(図 2-23)。濃度比が 1 より低いことは、Ti がシデライトより土壤の方にやや親和性があることを示すが、濃度比 1 との差は $0.18\sim 0.22$ と大きく異なることはなかった。以上のことは、対象とした土壤断面では Ti の移動集積が少なく、シデライトの構成元素である Fe による希釈を考慮すると、シデライトに対する親和性も特異でないことを示す。本研究では Ti の土壤内の移動集積やシデライトに対する親和性が皆無ではないが、元素の親和性を検討する R_0 算出に Ti を基準元素として用いることとした。

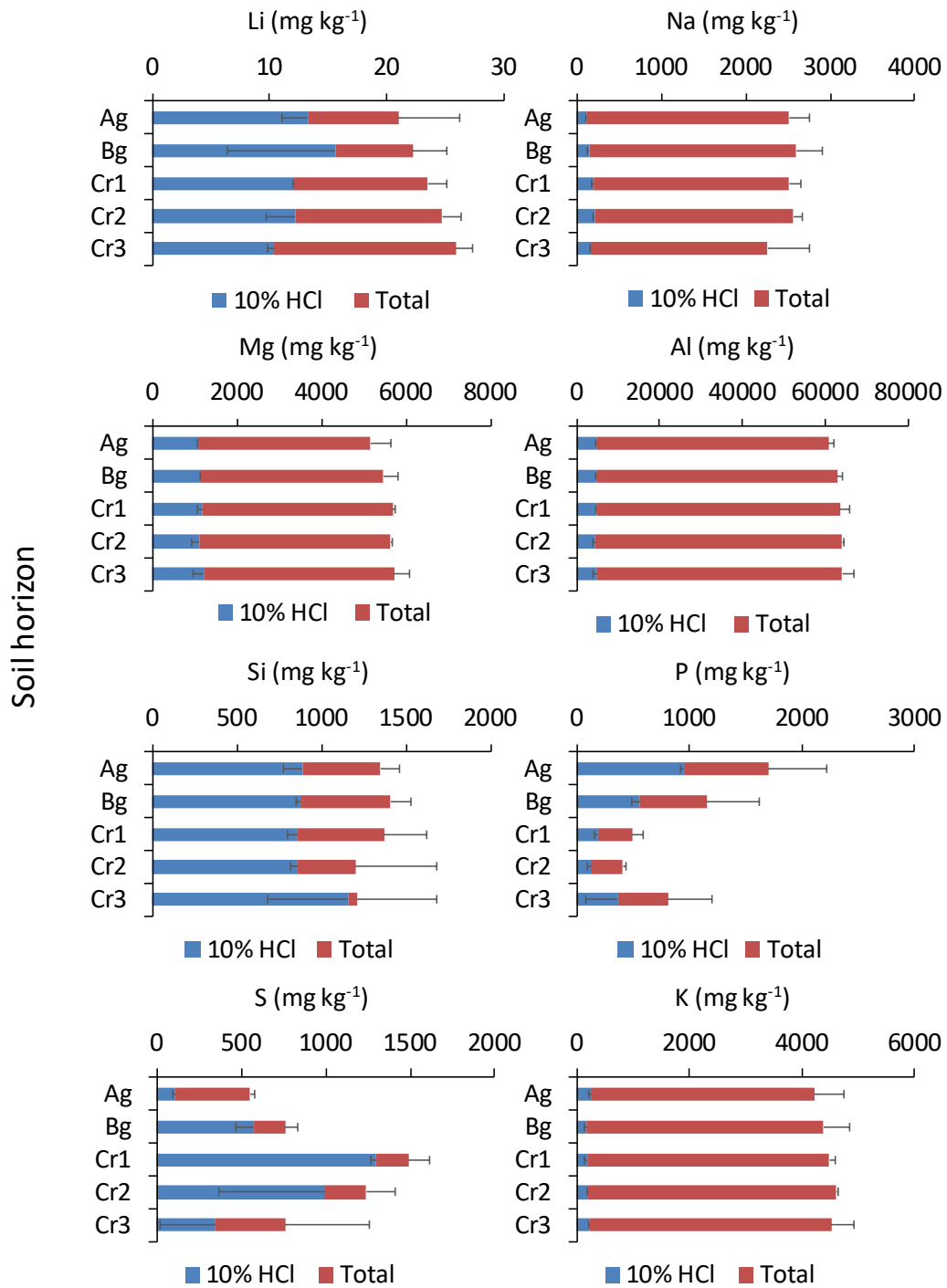


図 2-10 土壌断面内の全元素濃度と 10%HCl に溶解した元素濃度の変動
エラーバーは標準偏差 (n=2)

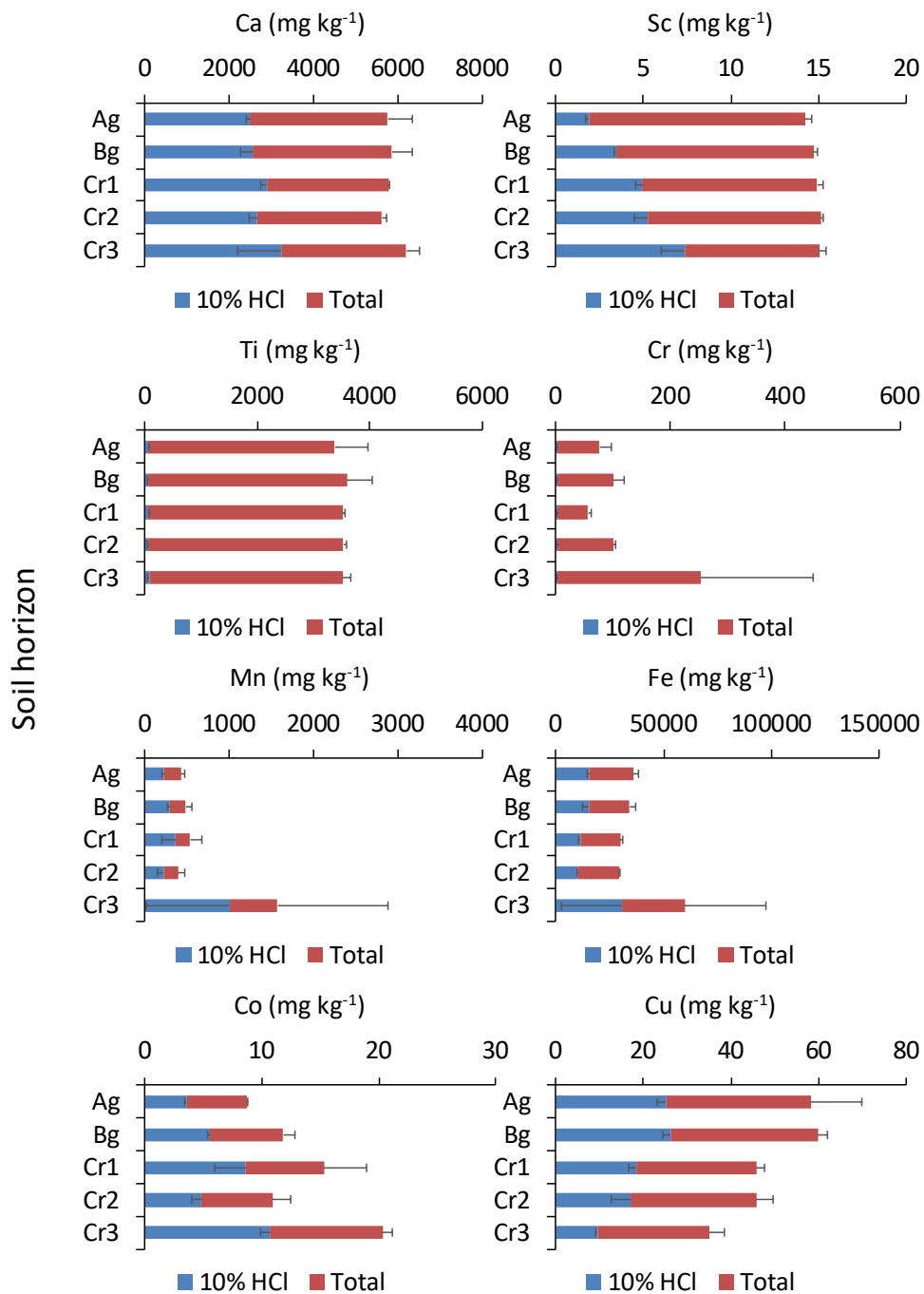


図 2-11 土壌断面内の全元素濃度と 10%HCl に溶解した元素濃度の変動
エラーバーは標準偏差 (n=2)

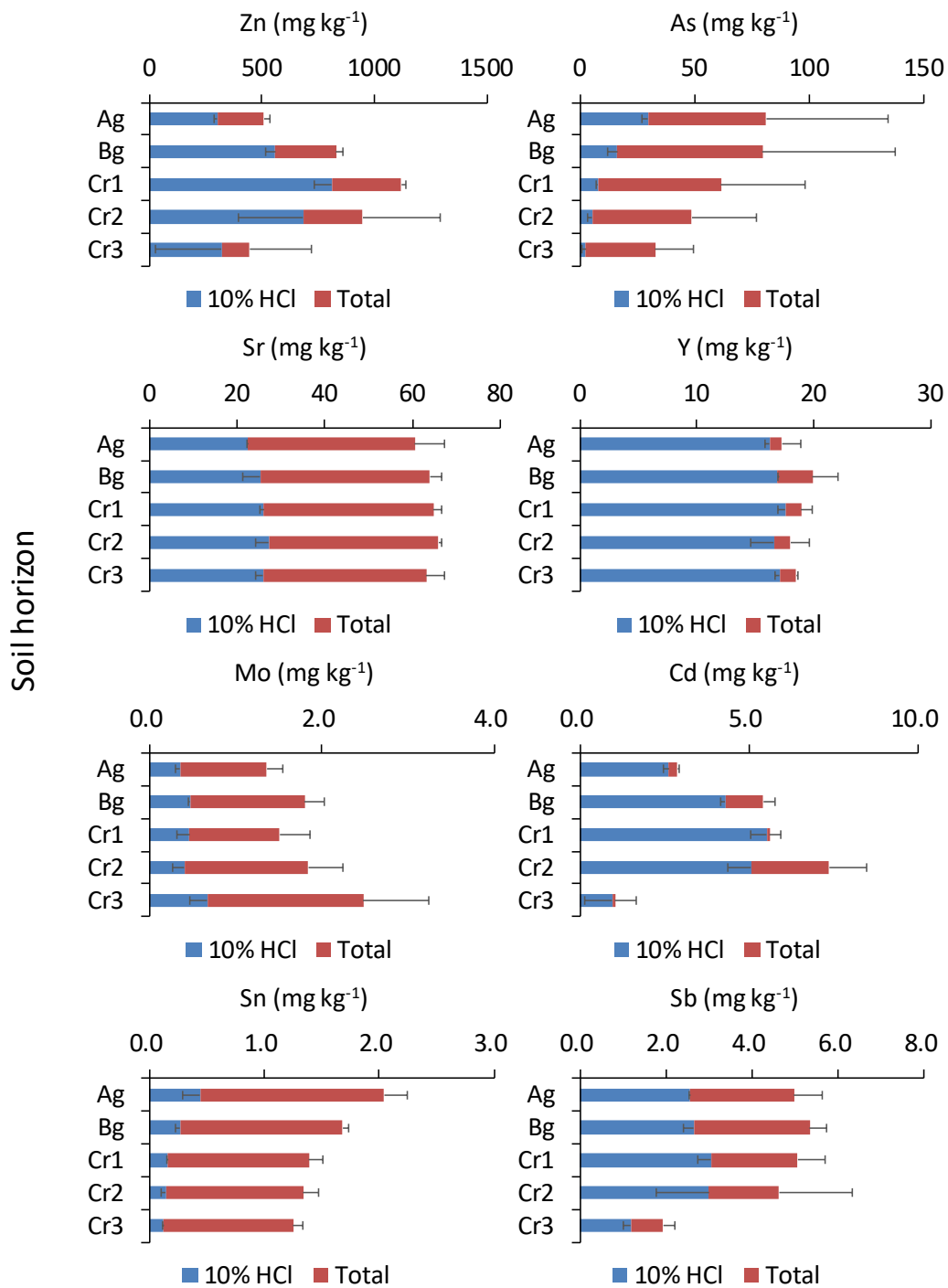


図 2-12 土壌断面内の全元素濃度と 10%HCl に溶解した元素濃度の変動
エラーバーは標準偏差 (n=2)

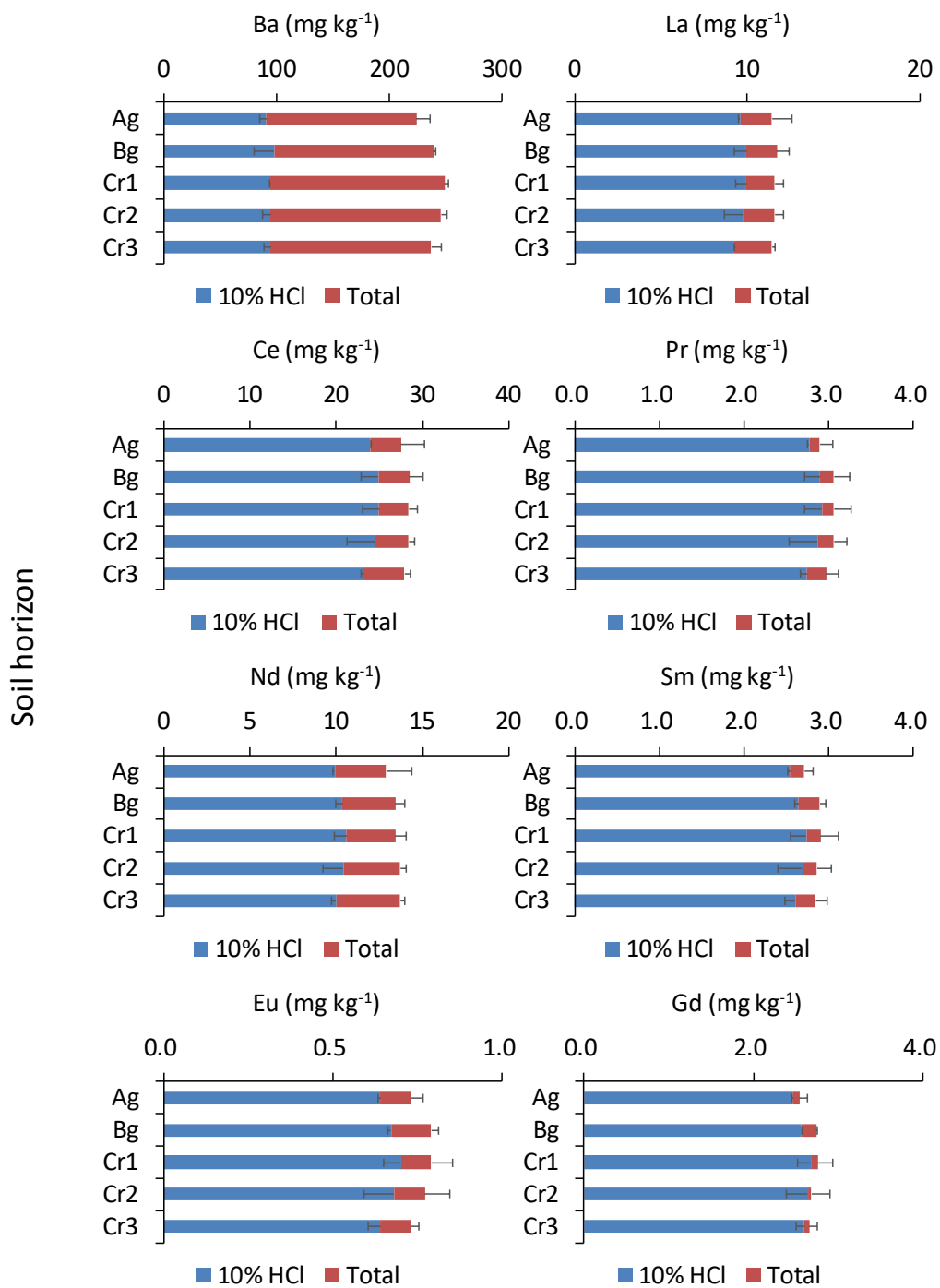


図 2-13 土壌断面内の全元素濃度と 10%HCl に溶解した元素濃度の変動
エラーバーは標準偏差 (n=2)

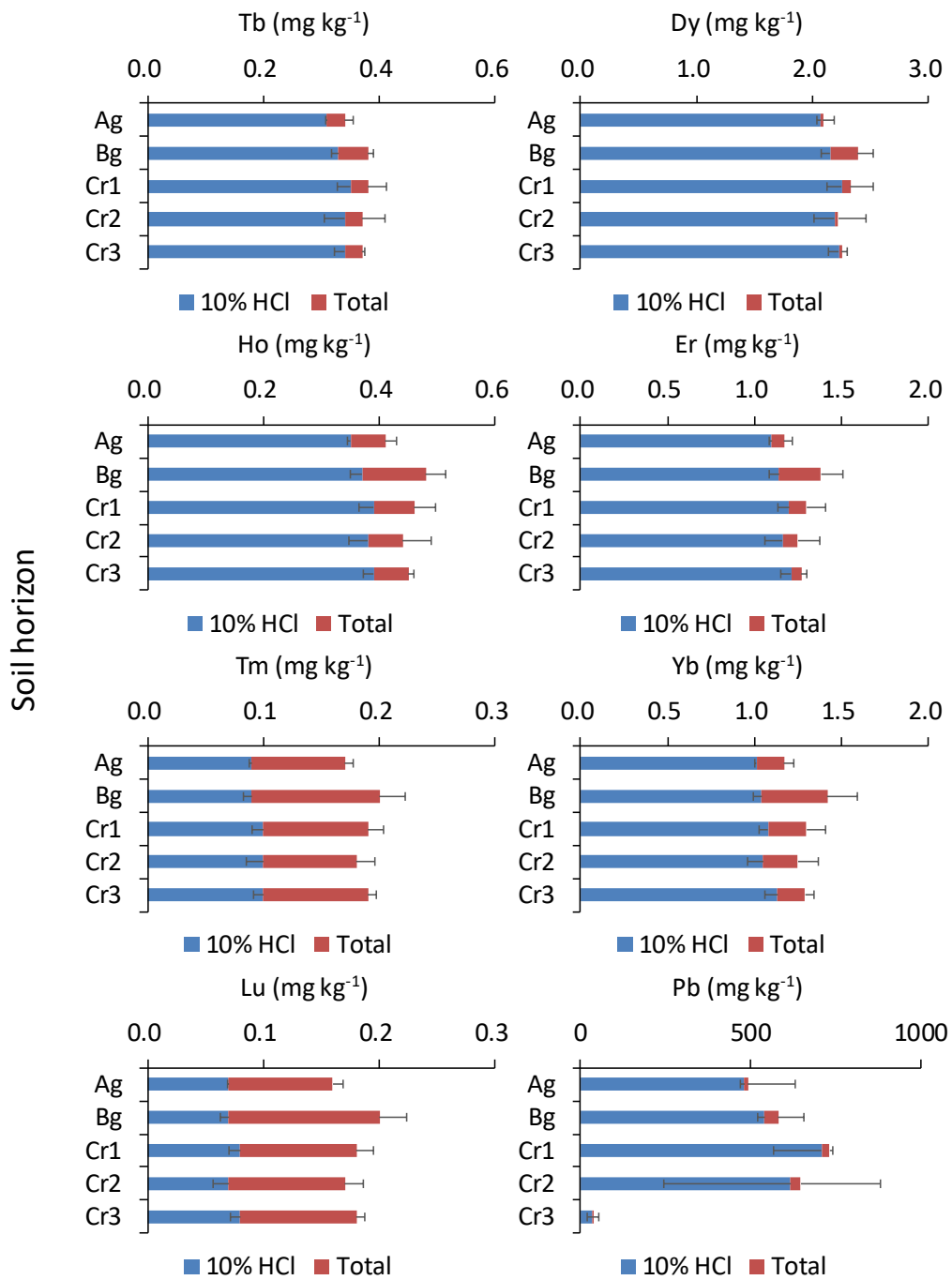


図 2-14 土壌断面内の全元素濃度と 10%HCl に溶解した元素濃度の変動
エラーバーは標準偏差 (n=2)

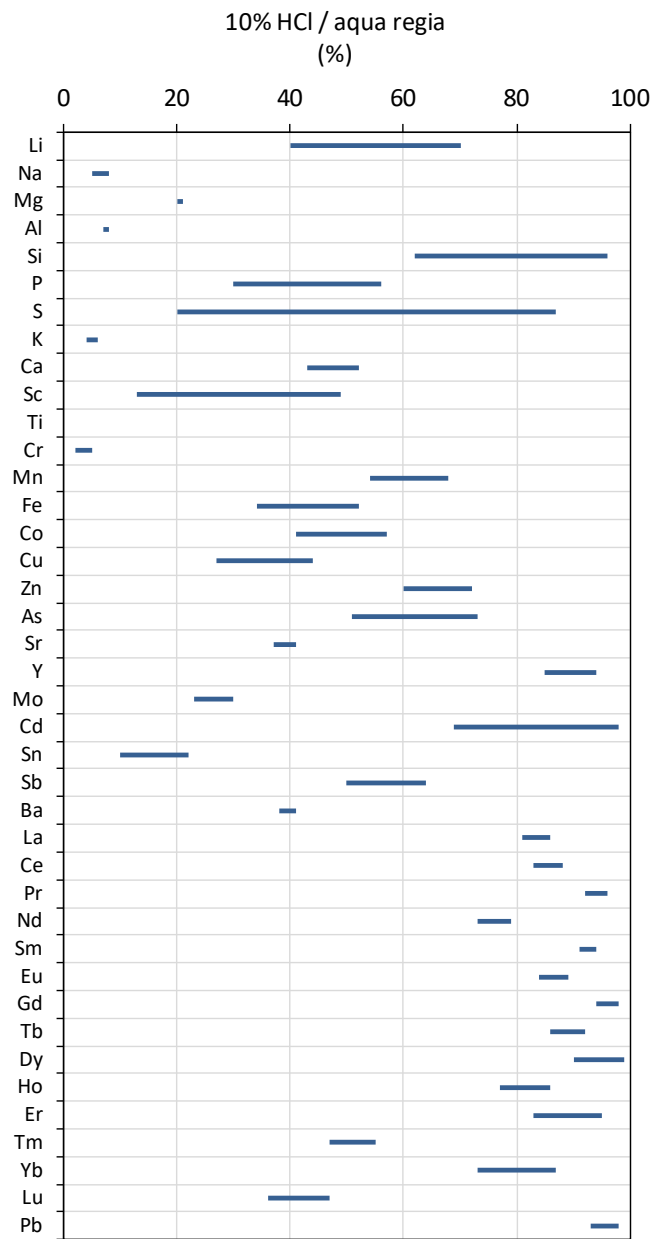


図 2-15 土壤の王水溶解量に対する 10% HCl による溶解量の溶解比

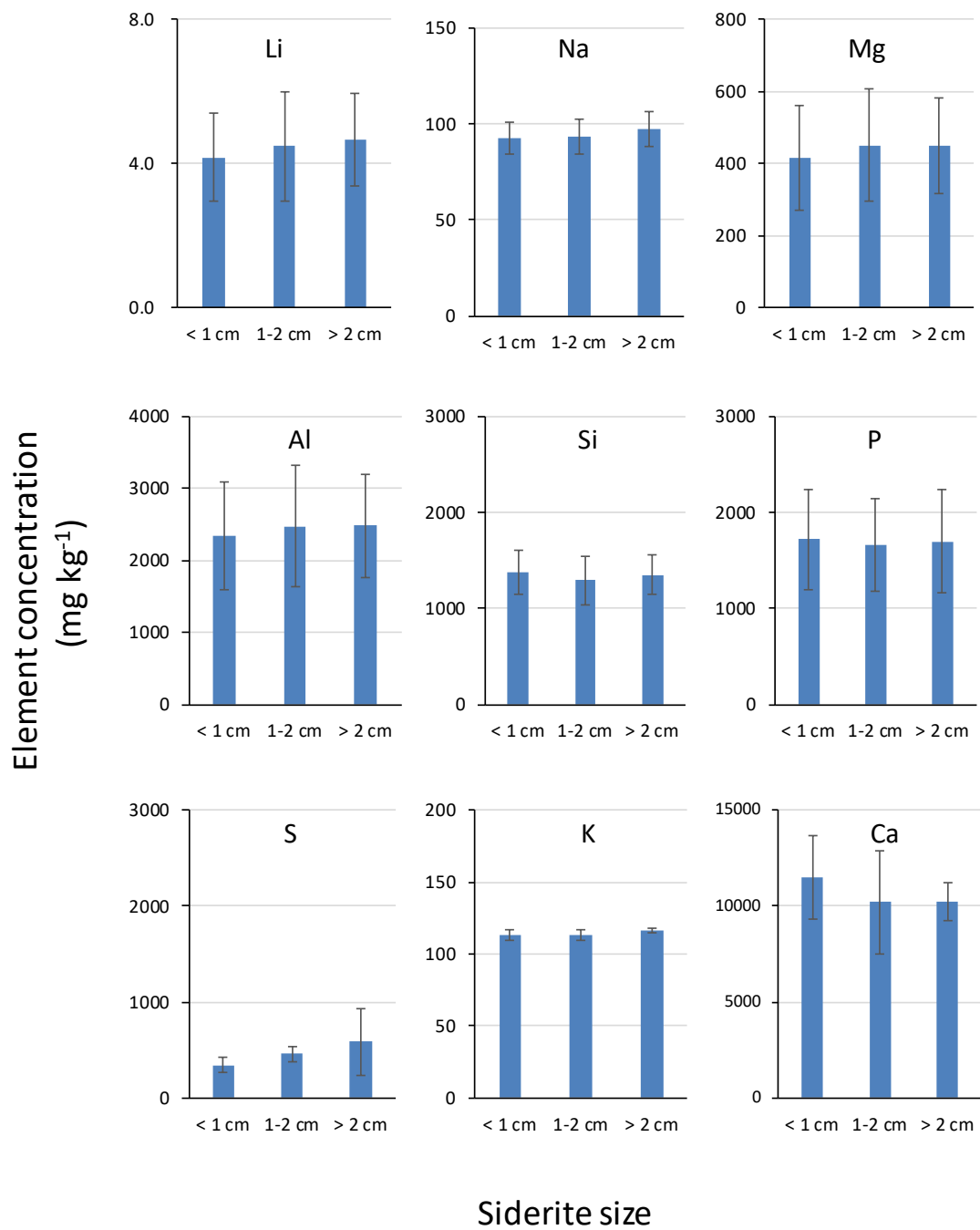


図 2-16 シデライトの大きさによる 10% HCl 可溶元素濃度の違い
エラーバーは標準偏差 (n=2)

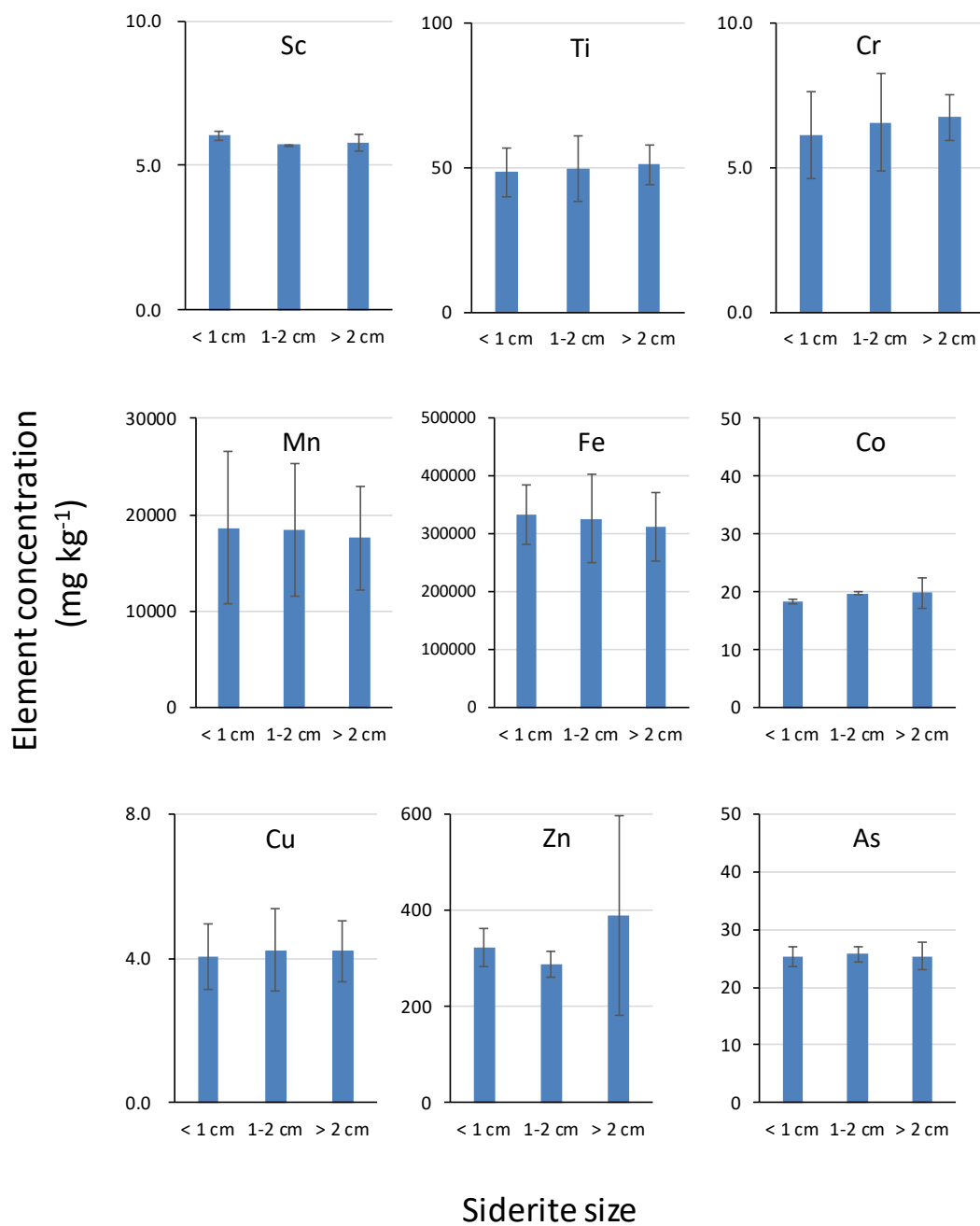


図 2-17 シデライトの大きさによる 10% HCl 可溶元素濃度の違い
エラーバーは標準偏差 (n=2)

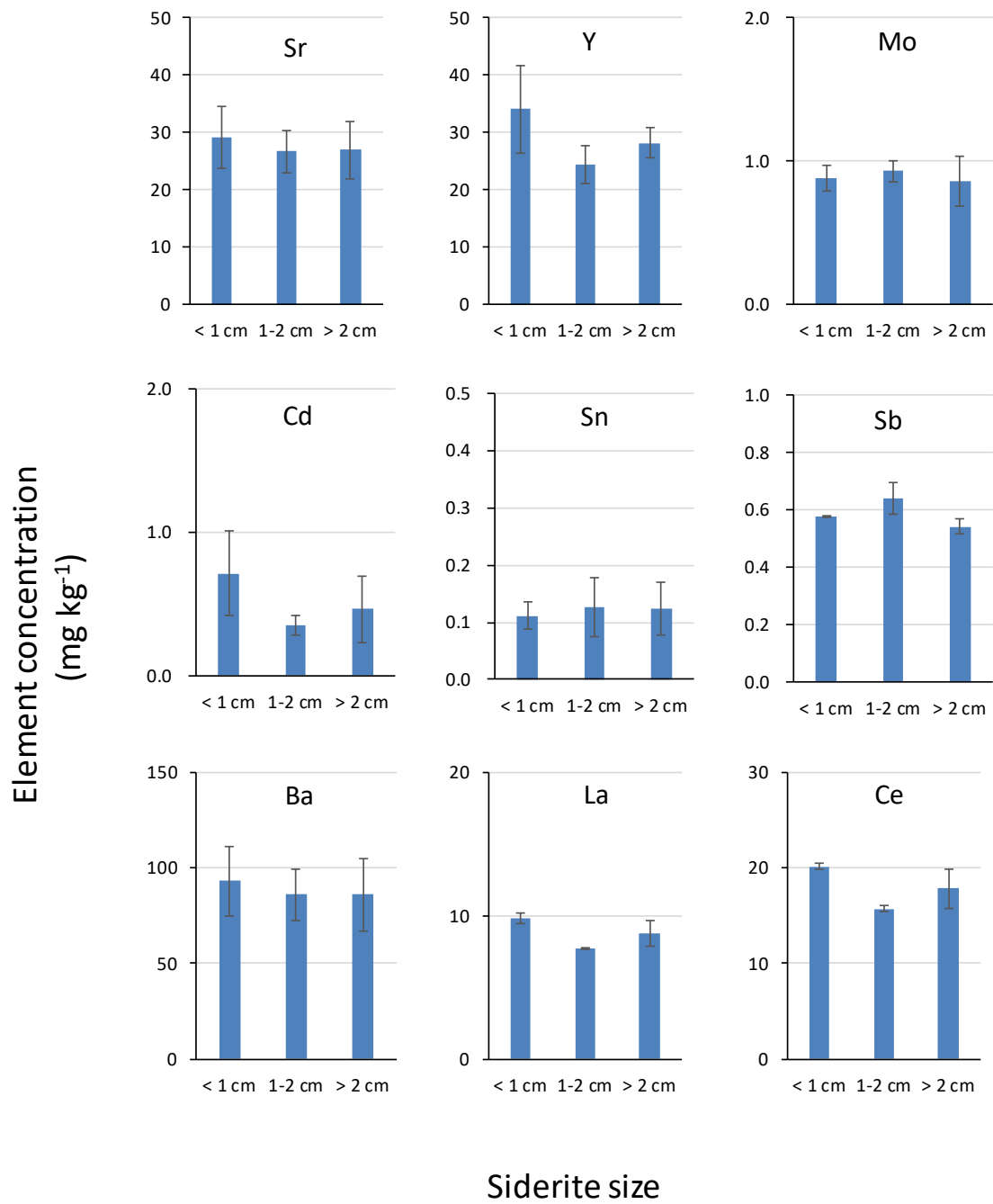


図 2-18 シデライトの大きさによる 10% HCl 可溶元素濃度の違い
エラーバーは標準偏差 (n=2)

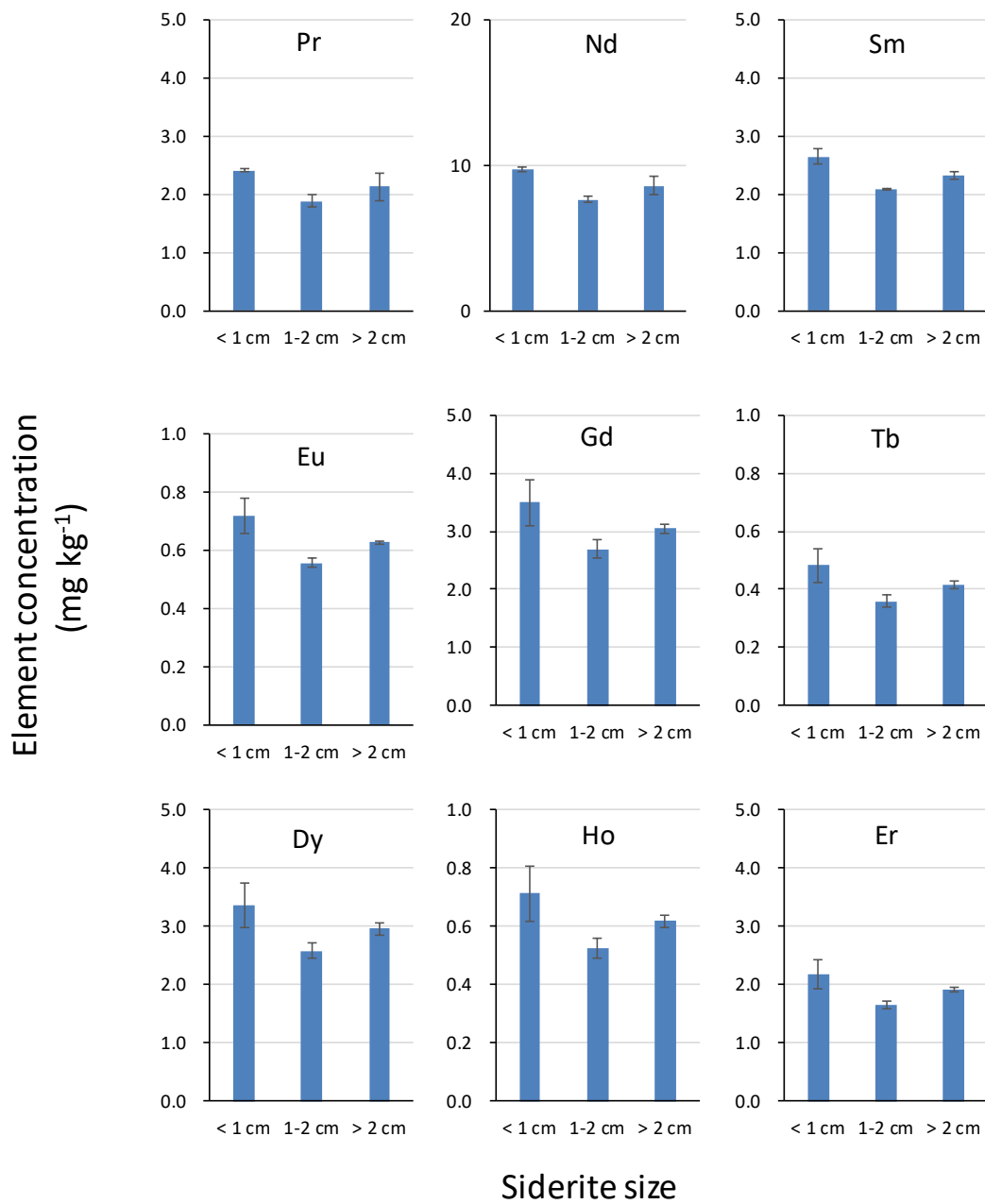


図 2-19 シデライトの大きさによる 10% HCl 可溶元素濃度の違い
エラーバーは標準偏差 (n=2)

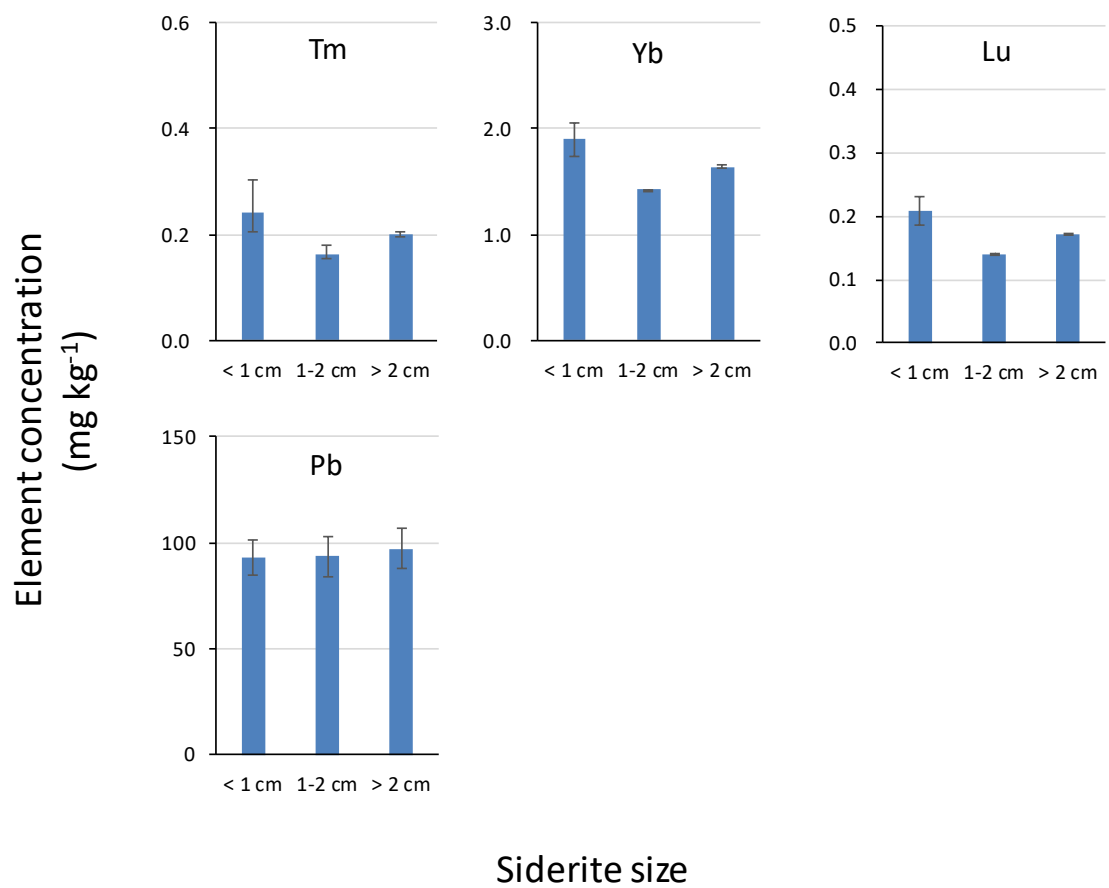


図 2-20 シデライトの大きさによる 10% HCl 可溶元素濃度の違い
 エラーバーは標準偏差 (n=2)

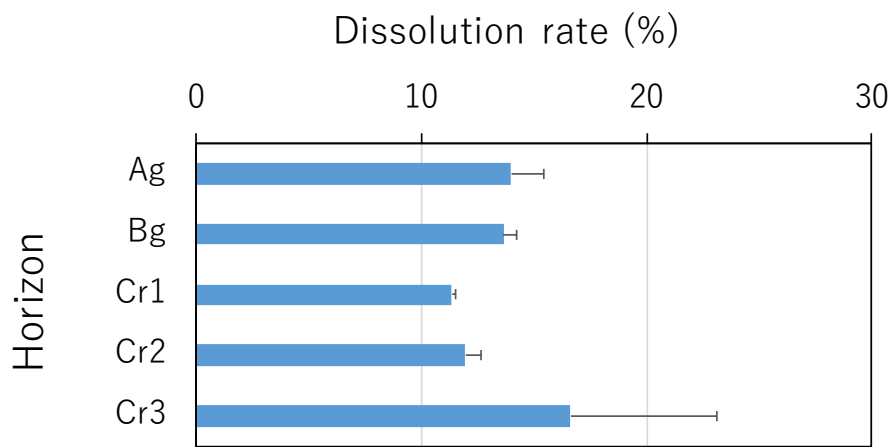


図 2-21 土壌の 10% HCl に対する溶解率
エラーバーは標準偏差 (n=2)

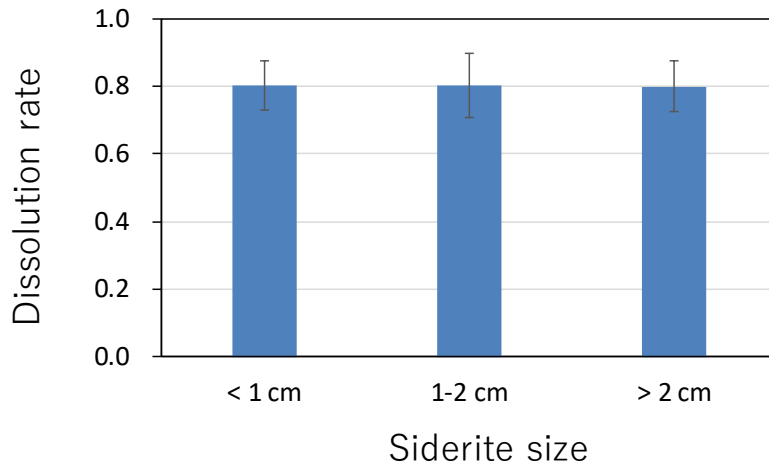


図 2-22 10% HCl に対するシデライトの大きさ別の溶解率
エラーバーは標準偏差 (n=2)

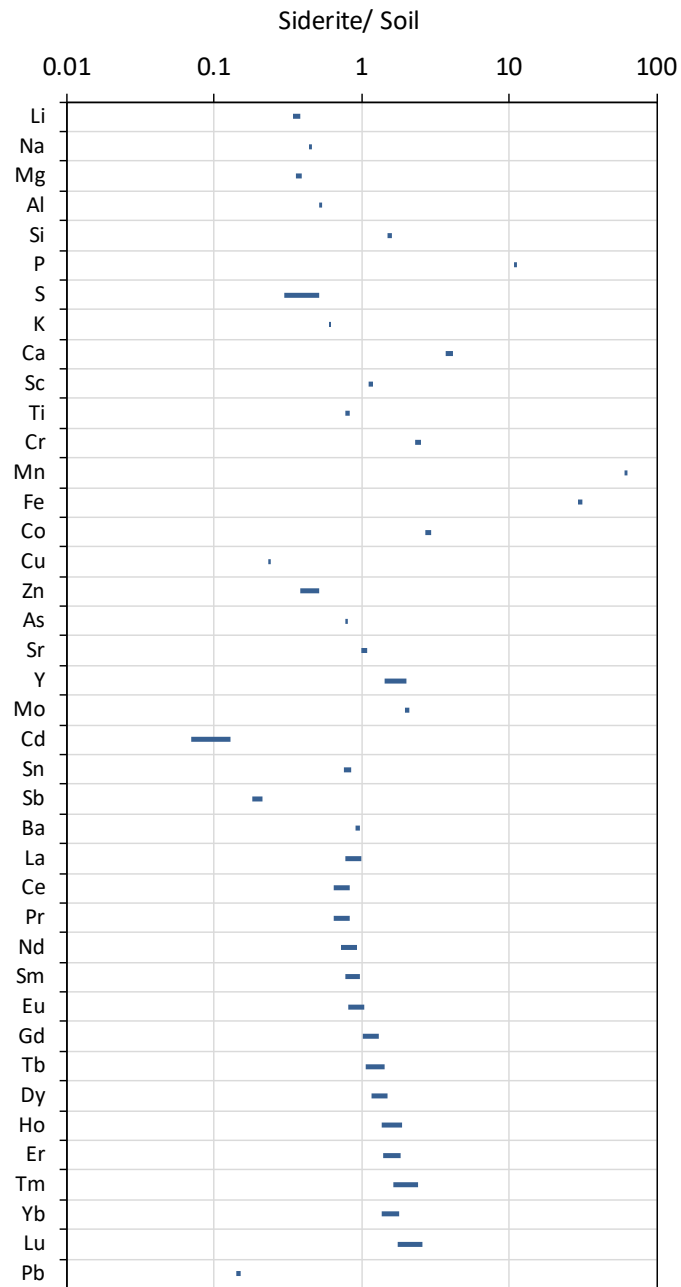


図 2-23 土壤中濃度に対するシデライト濃度の比

シデライトに対する元素の親和性

土壌とシデライトの 10%HCl 溶解濃度から各元素の R_0 を計算し、高い方から順に並べたものを図 2-24～図 2-26 に示した。この際、 R_0 が 1 の時は対象元素が土壌とシデライトの間の分配割合が Ti と等しく、1 より高い場合は土壌からシデライトに移行しやすく、1 より低い場合は移行しにくいことを示す。また、 R_0 が 0 の時は、対象とする元素がシデライトに移行しないことを示す。 R_0 が 1 より高く濃縮傾向を示したのは Mn (75~82) > Fe (35~40) > P (13~14) > Ca (4.4~5.6) > Co (3.4~3.6) > Cr (2.8~3.0) > Mo (2.3~2.6) > Y (1.9~2.4) > Si (1.8~2.1) > Sc (1.4~1.5) > Sr (1.2~1.4) > Ba (1.0~1.2)、ほぼ 1 で均等傾向を示したのは Sn (0.8~0.9)、As (0.8~0.9)、1 より低く排除傾向を示したのは K (0.76~0.78) > Al (0.63~0.65) > Zn (0.51~0.60) > S (0.39~0.59) > Na (0.55~0.56) > Mg (0.45~0.47) > Li (0.41~0.43) > Cu (0.29~0.29) > Sb (0.22~0.27) > Pb (0.19~0.20) > Cd (0.07~0.18)であった。

シデライトの構成元素である Fe の 10%HCl 溶解時の濃度は、シデライトの 31~33%を占め、最も高かったのに対し、Mn は 1.76~1.86%と Fe と比較し濃度は低かった。これに対して土壌中の Mn 濃度は 0.19~0.32%、Fe 濃度は 8.3~10.2%で土壌中の Mn 濃度は Fe より極めて低かった。しかし、 R_0 の値は、Fe より Mn の方が高く、Fe よりも Mn の方がシデライトに親和性があることを示していた。Mozley(1989)は、海成のシデライトは Mg や Ca により Fe(II) が置換されているが Mn の含量は少なく、非海成のシデライトの方が Mn を比較的多量に含むことを示した。シデライトの構成成分である Fe より Mn の R_0 が高いのは、本研究の調査地点が河口から 60 km 上流の淡水環境にあり、淡水条件下でシデライトが生成したためと推察された。

また、一般的に元素周期表で同族元素は、必ずしも全部でないが類似した性質をもつことが知られている。Li、Na、K のアルカリ金属はいずれも R_0 が 1 以下となりシデライトから排除される傾向であった。第 2 族元素をみると Ca、Sr、Ba は濃縮傾向であったのに対し、Mg は排除傾向となり第 2 族元素でも傾向が異なった。Romanek *et al.* (2009)は、Fe-Ca-Mg を含んだ溶液から炭酸塩を合成すると Calcite-Siderite の固溶体が生成し、Mg は結晶構造から排除される傾

向にあることを示した。このことは、本研究におけるシデライトの Mg に対する排除傾向を支持している。P も Mn、Fe に続き R_0 が 10 以上と高い濃縮傾向を示した。Postma (1982) は、堆積物中に発見したシデライトに同じ Fe(II) 鉱物であるビビアナイトを見出したことを報告している。P がシデライトに高い濃縮傾向を示したのは、シデライト中にビビアナイトも生成したためと推察された。EDX スペクトラルのピーク(図 2-8c)も P、Ca、Mn のシデライトに対する親和性が高いことを支持している。Al より Si の R_0 が高いのは、シデライト中にケイ酸鉱物、例えば Fe(III) の鉱物であるがヒシングライト等の鉱物が析出した可能性が考えられた。

Cr、Co、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Pb は Fe のオキシ水酸化物に親和性があることが報告されている (Norrish 1975; Reisenauer *et al.* 1962; Backes *et al.* 1995; Dixit and Hering 2003)。これらの元素のシデライトの親和性を示す R_0 は、Cr、Co、Mo で 2~4 と高く、Fe のオキシ水酸化物と同様にシデライトに対する親和性が認められた。一方、Sn、As、Zn、S、Cu、Sb、Pb、Cd の R_0 は 0.1~1.1 と低く、シデライトによる排除効果が高かった。一般的に、還元状態における鉱物に対する元素の親和性を評価することは、その元素に直接的な反応だけでなく、間接的な反応を考慮する必要がある。Kirk (2004) は、微生物による硫酸塩の還元により有害重金属が溶解度の低い硫化物となり沈殿する可能性を指摘した。硫酸イオンが硫化物イオンに還元される強還元条件では、Cd、Cu、Pb、Zn のような金属の生物利用性が、溶解度の低い硫化物の沈殿により減少することが知られている (Allen *et al.* 1993; Morse and Arakaki 1993; Brennan and Lindsay 1996)。ヒ素もまた、硫化物イオンと強い親和性があり (Ferguson and Gavis 1972)、溶解度は As_2S_3 、 $FeAsS$ の形成により制限される。Brennan and Lindsay (1996) は、硫化物の沈殿順序を Cd、Pb、Zn の汚染土で論証した。 $pe (= Eh (mV)/59.2)$ と pH の和である $pe+pH$ の値が大きいほど、還元 ($pe + pH$ が減少する) 過程で早く沈殿が安定化する。硫化物の沈殿の予想される順序は、CdS (グリーンノックイト, 4.85)、ZnS (スファレライト, 4.70)、PbS (ガレナ, 4.40)、 FeS_2 (パイライト, 4.35)、FeS (非晶質の FeS, 3.85) である。このシークエンスの重要な意味は、微量金属の硫化物がパイライトの生成前に沈殿するということである。本研究において Sn、As、Zn、S、Cu、Sb、Pb、Cd の R_0 が低かった

のは、パイライトの生成前にこれらの元素が溶解度の低い硫化物になり土壤中に沈殿したため、シデライトに取り込まれなかったためと推察された。

Goldschmidt(1923)は元素の化学的挙動の類似性に着目した元素の分類を行い、元素を atmophile elements(親気元素)、chalcophile elements(親銅元素)、lithophile elements(親石元素)、siderophile elements(親鉄元素)に分類した。シデライトで検証した元素では、親銅元素は S、Cu、Zn、As、Cd、Sn、Sb、Pb、親鉄元素は P、Fe、Co、Mo、親石元素は Li、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Cr、Mn、Sr、Y、Ba となる。分類された元素の種類で見ると親鉄元素のほとんどは濃縮傾向であった、硫化物イオンと結合し不溶性となりやすい親銅元素ではすべての元素で類似～希釈傾向となり、前述の硫化物の沈澱によりシデライトに取り込まれないという推察を支持している。また、親石元素は Mn、Ca、Cr を除き、 R_0 が 2 以下で多くの元素がやや濃縮～希釈傾向を示し、親鉄元素と親銅元素の中間的な傾向を示した。シデライトに対する元素の親和性を検討した結果、Goldschmidt(1923)の元素の分類によりある程度区分が可能であった。

希土類元素パターンによるシデライトの特徴の推定

周期表の III 族元素である Sc、Y は希土類元素(REE)に分類される。シデライトに対する親和性に関し Y の R_0 は 1.9-2.5、Sc は 1.5-1.6 の範囲で、類似した化学的性質にも関わらず、それぞれ 1.4 と 2.5 と異なった(図 2-25)。また、La から Lu にかけての土壌に対するシデライトの 10%HCl 濃度の比(図 2-23)は、La (0.78~1.00)、Ce (0.64~0.82)、Pr (0.65~0.83)、Nd (0.73~0.93)、Sm (0.77~0.98)、Eu (0.81~1.04)、Gd (1.01~1.31)、Tb (1.06~1.42)、Dy (1.16~1.51)、Ho (1.38~1.87)、Er (1.40~1.85)、Tm (1.64~2.41)、Yb (1.35~1.79)、Lu (1.75~2.60)と原子番号の大きい希土類元素の方が高い傾向となった。この違いは、シデライトの生成環境を反映しているかもしれない。農学の分野ではほとんど研究されていないが、化学や地球化学分野では基準となる物質と対象とする物質の希土類元素濃度の比を計算し、その対数値を原子番号順にプロットした希土類存在度パターンにより、対象物質中の希土類元素の存在形態や生成過程等が研究されている(Aide *et al.* 2012)。基準となる物質には隕石や大陸頁岩が使用されるが、その場合の希土類存在土パターンは隕石の生成や大陸の生成

時からの変化を反映する。本研究では土壤中においてシデライトが生成される変化に関する情報を得るために、基準物質としてシデライトが見出された層位の土壌を用い、希土類元素の濃度を希土類存在度パターンに変換することを試みた。

図 2-27 にシデライトと土壌の希土類元素存在度パターンを示す。各元素のプロットを連結させた結果、原子番号が大きくなるほど対数値が上昇し、正の傾きが認められた。本研究では土壌とシデライトの間で実際に行われた反応の過程を調査することは不可能であるため、既往の知見からシデライトと土壌中の希土類元素に関する考察を試みた。反応系である土壌と生成系であるシデライトの希土類元素が置かれる環境が同じであれば、傾きのない直線となるが、特有の環境になれば傾きをもつようになる。海水や河川水では、原子番号の小さい希土類元素(軽希土)の方が大きい希土類元素(重希土)より粒子に吸着しやすいことが示唆されている (De Baar *et al.* 1983; Elderfield *et al.* 1990; Goldstein and Jacobsen 1988; Sholkovithz 1992)。一方、炭酸イオンが存在する場合、軽希土と比較し重希土の方が、炭酸イオンと結合し安定になりやすい (Ohta and Kawabe 2000)。本研究の重希土ほど高く右上がりの傾向となった希土類元素存在度パターンは、希土類元素がシデライトに吸着するのではなく、炭酸イオンとともにシデライトに取り込まれた可能性を示唆している。

テトラド効果は、希土類元素存在度パターンにおいて希土類元素 4 つおきに上または下に凸の曲線になることである (Peppard *et al.* 1969; Kawabe *et al.* 1991)。本研究の希土類元素存在度パターンは下に凸のテトラド効果が観察された(図 2-27)。配位数や結晶構造により各元素の値が異なるが、テトラド効果の向きで対象とする物質中の希土類元素の化学的な結合環境を推測することが可能となる。下に凸のテトラド効果は、シデライト中の希土類元素が土壌と比較しイオン結合的であることを示す。シデライト中の希土類元素は炭酸イオンと配位結合して共有結合的であるが、10% HCl に溶解する希土類元素に対する Fe や Al の酸化物や有機物等の土壌中にある構成成分との共有結合の方がより強力と推測された。以上は既往の知見による考察であるが、希土類元素に関する新たな知見が得られれば、シデライトに対する希土類元素の情報がさらに得られる可能性がある。

シデライトの大きさと元素の親和性の関係

土壤中に生成される Fe-Mn 結核は一般的に大きさが大きいほど、年月が経過している。Taira *et al.* (1979) はマンガンノジュールの成長速度が (61 ± 9) mm/ 10^6 年であることを報告している。酸化環境の繰り返しにより生成した Fe-Mn 結核の大きさと元素の濃縮・希釈関係が明らかになっている。Aide (2005) は酸化と還元が繰り返されて生成した Fe-Mn 結核について、複数の酸化還元状態をもつ微量元素は大きな結核、一つだけの微量元素は小さな結核に濃縮される傾向を示した。大きな結核は酸化還元履歴が長く、複数の酸化還元状態をもつ元素が酸化還元の反応に参加したことが原因としている。

シデライトに対しても粒径が大きくなるには時間がかかることが予想され、Fe-Mn 結核と同様に元素によりシデライトの大きさが傾向が異なることが期待された。図 2-24~図 2-26 のシデライトの大きさ別 R_0 を各元素で分散分析 (One Way ANOVA) を行い、各元素の R_0 に対するシデライトの大きさの効果に関する有意差を検証したところ、有意差が認められなかった ($P > 0.05$)。シデライトの成長速度は明らかでないが、還元状態の中で長時間存在していると推察される大きな粒径のシデライトでも違いが認められないことは、元素がシデライトに吸着しにくいこと、もしくは吸着されてもその後の安定化により取り込まないことを示唆している。不純物の吸蔵は、次に形成される結晶の層により機械的に閉じ込められた時に生じ、吸蔵された不純物は物理的に除去することはできなくなる (Salutsky 1959)。また、表面積が広いコロイド状の結晶で吸蔵は一般的に行われる。シデライトの XRD のチャート (図 2-9) はピークが明瞭で非晶質特有のブロードなものでなかった。このため、不純物の吸蔵が少なくなったと推察された。

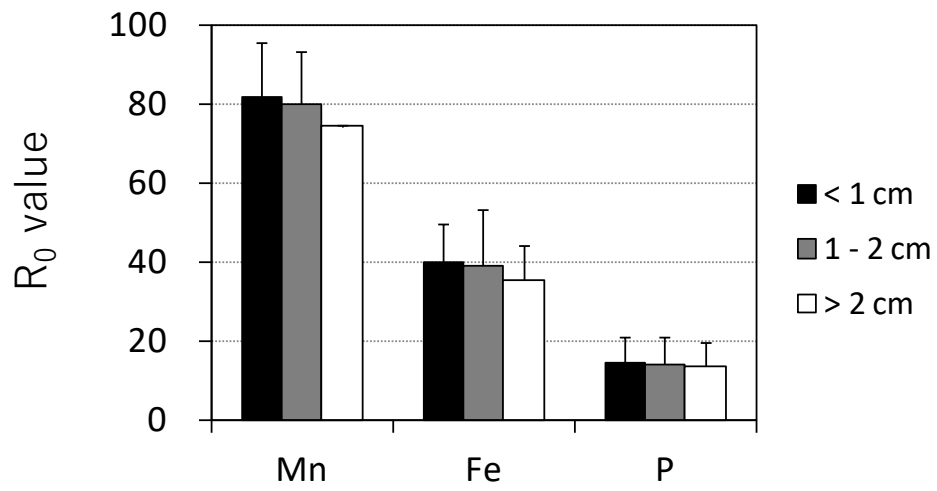


図 2-24 シデライトの大きさによる R₀ 値の比較
 エラーバーは標準偏差 (n=2)

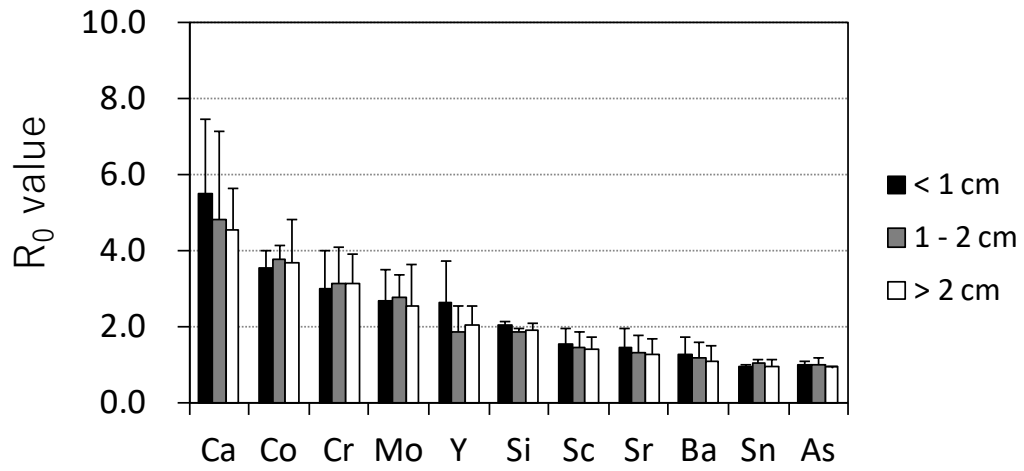


図 2-25 シデライトの大きさによる R₀ 値の比較
エラーバーは標準偏差 (n=2)

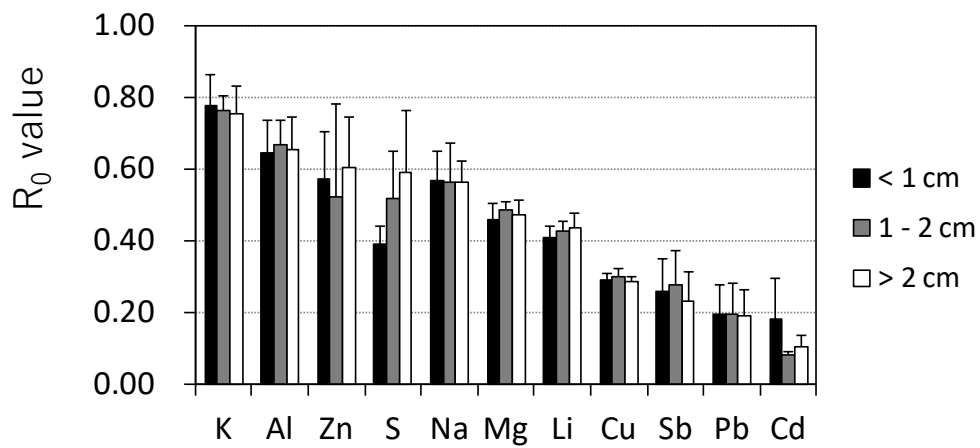


図 2-26 シデライトの大きさによる R₀ 値の比較
 エラーバーは標準偏差 (n=2)

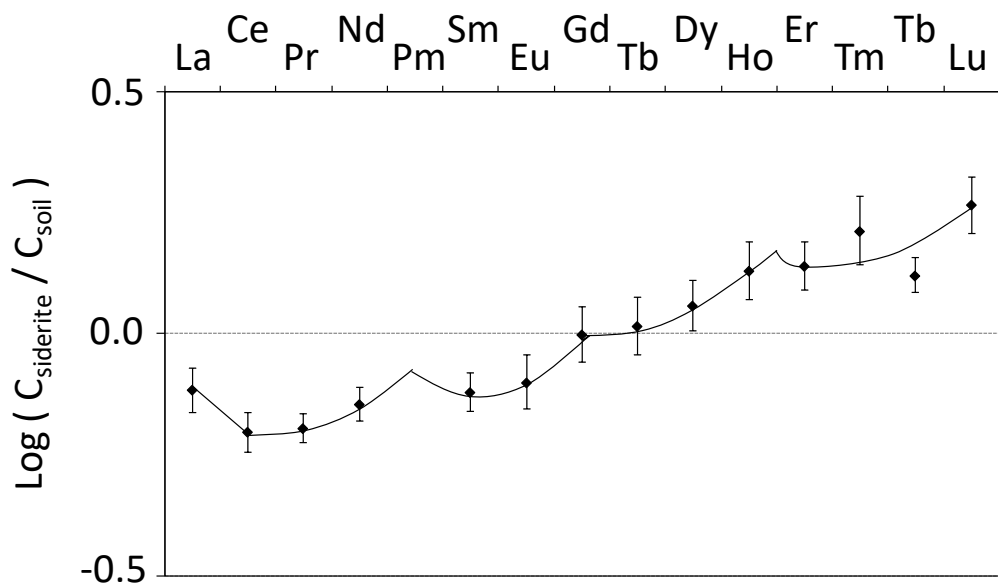


図 2-27 希土類元素の土壌とシデライトの分配
Pm は安定同位体が存在しないため、データ無し
エラーバーは標準偏差 (n=2)

第3章 ビビアナイトに対する元素の親和性

第1節 背景と目的

ビビアナイトの構成元素である P は、地殻に含まれる元素の中で 11 番目に富む (McKelvey, 1973)。P 自身は土壤中で酸化・還元を受けないため、酸化あるいは還元的環境においても化学的性質は変化しない。しかし、ビビアナイトのもう一方の構成元素である Fe(II) の生成には還元的環境が必要であるため、ビビアナイトの生成に関係する土壤溶液中の P は、還元に伴う 3 つの外部要因に影響される。第 1 は土壤の還元による pH 変化である。酸性土壤では還元時の pH 上昇に伴う Al と Fe のリン酸化合物の加水分解と OH⁻ による交換態 P の交換反応、アルカリ性の土壤では H₂CO₃ の生成による pH 低下に伴う Ca-P 鉱物の溶解により、P 濃度が上昇する。第 2 は土壤中の Fe³⁺-P 鉱物の還元溶解で、Fe²⁺ と P が溶液中に放出される。第 3 は結晶性の Fe のオキシ水酸化物の還元溶解後における表面の P に対する反応性の変化で、P の吸着容量と結合の強さが減少する。反対に、土壤の排水等により Fe(II) が再酸化されると表面積が大きい非晶質の Fe(OH)₂ が再沈殿し、P の吸着容量が増加する (Iyamuremye and Dick 1996)。このように、土壤溶液中の P の動態は酸化還元による土壤環境の変化に巻き込まれる形で変化するため複雑で、必ずしも一定のパターンとなるとは限らない。

もともと土壤中に存在するリン酸の量は作物生産のために十分でなく、農耕地にはリン酸資材(肥料、堆肥等)が一般的に施用されている。土壤の還元で溶液中濃度が増加した P が河川等に放出されると、富栄養化により生態系に影響を及ぼし環境問題となりうる。環境保全と食糧生産の適切なバランスを評価するために、環境中における P の動態を把握しておく必要がある。このため、P の溶解性や生物の利用性に対する酸化還元の影響が多く報告されている (Holford and Patrick 1979; Khalid *et al.* 1977; Nair *et al.* 1979; Sah and Mikkelsen 1986; Vadas and Sims 1999)。その中で、Heiberg *et al.* (2012) はビビアナイトが還元状態にある土壤中の P の挙動を説明すると考えた。通常、P 鉱物の生成は化学形態を同定するモデルや鉱物との平衡条件に基づき間接的に

推測される(Lindsya *et al.* 1979)。しかし、土壌中の P 鉱物は常に複数存在し、加えて土壌溶液と固相の P に対する性質が化学・生物的な反応により変化するため、ほとんどの土壌において溶液中の P 濃度は平衡にならない。土壌中に存在する P 鉱物の溶解に関する情報は、土壌溶液と平衡にある場合においてのみ土壌溶液中の P 濃度の予測に用いることができる。Sims and Pierzynski (2005) は、溶液中 P 濃度に対し P 鉱物の溶解と沈殿が遅いことも影響するとしている。さらに、酸化的环境になると P は Fe、Al の水酸化物等に吸着されやすい。ほとんどの土壌で P 鉱物は溶液中の P 濃度を制御する役割にも関わらず、P 鉱物の溶解に関する物理化学的データを使用した土壌溶液中 P 濃度の予測は、P 特有の非平衡状態や速度論的要因のためほとんど行われていない。特に還元的環境におけるビビアナイトの生成条件は不明な点が多く、解明すべき課題となっている。

土壌中に多くの P 鉱物が認められるが、酸化的环境と還元的環境で P の鉱物の種類が異なる。しかし、土壌溶液中の P 濃度が低いことから、一般的に P 鉱物は微細な形態で認められ、土壌中の特定の P 鉱物の同定は困難であった。そのため、リン鉱物に対する元素の親和性についての報告は極めて少ない。水田の水稲へのリンの可給性を評価や環境問題に対応するためにも、還元土壌中のリンの挙動を明らかにする必要がある。さらに、還元土壌中のビビアナイトの生成や酸化による溶解も土壌中の元素の動態に関与することが予想される。このようにして複雑な還元土壌中の P をはじめとする元素動態について基礎的知見を得るため、湛水土壌に生成したビビアナイトを異なるメッシュのふるいにより分離し、ビビアナイトに対する元素の親和性を検討した。

第2節 試料と方法

供試土壌

土壌の培養試験に、東北地方の青森、秋田、岩手、宮城、山形県内の水田 9 箇所から採取した表層土壌を供試した。土壌の種類は、低地土 7(Fluvisol 6, Anthrosol 2)、黒ボク土 2(Andosol 2)である(表 3-1)。水田から採取した土壌を風乾させた後、2 mm のふるいを通し風乾細土とした。

培養試験

風乾細土を 38 μm のふるいに通したものを培養試験に供試した。ガラス製培養容器の 1/3 程度になるよう充填し、それぞれ土壌の重量を測定した。脱塩水を培養容器の半分位まで加え、攪拌し土壌中の空気を除去した。その後、培養容器の空気を除去するように脱塩水を添加した後、ゴム栓で密封した。培養期間中に発生する CO_2 やメタン等のガスを放出するため、ゴム栓の穴に通したガラス管にゴム管を接続し、ピンチコックでゴム管の穴を開閉できるようにした。ピンチコックを閉じ、密封状態にした培養容器を 30°C の恒温器に入れ、培養を開始した。培養期間中、発生したガスを適宜放出させた。培養開始から 40 日後、培養容器を恒温器から取り出し、上澄み液を除去した。その後、土壌に土壌溶液採取装置 (Rhizon MOM; Rhizosphere Research Products, Wageningen, Netherlands) を差し込み、それに注射器を接続し減圧することを数回繰り返し、土壌溶液を採取した。

土壌溶液の採取後、培養容器中の土壌が残らないよう脱塩水で洗い出しながら 53 μm のふるいに移した。移した土壌を指でふるい上に広げながら、土壌が残らないよう十分洗浄した後、ふるいの裏から洗浄瓶を用い残留物を蒸発皿に採取した。水に沈まない不純物をデカンテーションで数回繰り返し除去した後、沈殿物を事前に重量を測定した秤量瓶に移した。採取したふるい残留物を風乾後、秤量瓶の重量を差し引きふるい残留物の重量を算出した。培養試験は各土壌 3 反復で行い、以降の土壌や残留物中の元素分析についても 3 反復で行った。

土壌と土壌溶液の分析

土壌の分析において、粒径組成、 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 、CEC、交換性陽イオン、全炭素、全窒素、 Fe_d の方法は、前章の土壌分析の項に示した。酸性シュウ酸塩可溶鉄 (Fe_o) は、風乾細土を酸性シュウ酸アンモニウム溶液 ($\text{pH}3.0$) により抽出し、ICP-AES (iCAP6300; Thermo Scientific, MA, USA) により定量した。リン酸保持量 (P Retention) の測定は Hand book of soil analysis (Pansu and Gautheyrou (2003) に従った。

培養後採取した土壌溶液の pH の測定は、 pH メータ (GST-5741C; 堀場製作

所,東京)により測定した。培養後土壌の 50 μm ふるい残留物を X 線回折 (Rint2200; Rigaku, Tokyo, Japan)により含まれる鉱物を同定した。

元素濃度の分析

元素の親和性は培養によりビビアナイトが得られないと検討できない。そのため、培養後のふるいの残留物の重量が高く、ビビアナイト含量が高いと予想された土壌の風乾細土を微粉碎し土壌中元素濃度の測定に供試した。微粉細土と 53 μm ふるい残留物の 20 mg それぞれに 0.1M HNO_3 を 20 ml を加え、一日放置し溶解させた。No.6 のろ紙 (ADVANTEC) を用いてろ過した後、ろ液を元素分析に供試した。溶液中の元素濃度は、ICP-MS により Li、Sc、Ti、V、Cr、Co、Cu、Rb、Sr、Y、Mo、Cd、Cs、Pb、ICP-AES により Na、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Mn、Fe を測定した。また、As は水素化物発生装置を使用し ICP-AES で測定した。ふるい残留物中の $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ に溶解した元素濃度 (mg kg^{-1}) は、測定した溶液中元素濃度に固液比、希釈倍率を乗じ、土壌中元素濃度の場合はさらに含水比を乗じ算出した。

解析

ふるい残留率は、ふるい残留物の重量を培養試験に供した土壌の重量で割って算出した。ふるい残留物に含まれるビビアナイトの純度は、簡易的に $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ に溶解した土壌とふるい残留物の P 濃度 (P_s 、 $P_r \text{ g kg}^{-1}$) もしくは Fe 濃度 (Fe_s 、 $\text{Fe}_r \text{ g kg}^{-1}$) より次の式から算出した。

$$\text{P 基準純度} = (P_r - P_s) / 123.5 \quad (3)$$

$$\text{Fe 基準純度} = (\text{Fe}_r - \text{Fe}_s) / 334.2 \quad (4)$$

ここで、分母の 123.5 と 334.2 は、ビビアナイト ($\text{Fe(II)}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (式量: 501.4 g mol^{-1}) 1 kg に含まれる P と Fe の重量 (g)、すなわち分母はビビアナイト 100% の P、Fe の濃度を示す。

土壌とビビアナイトの濃度の比である単純な分配係数を用いて元素の親和性を比較する場合、土壌とビビアナイトの密度が異なると正確な親和性を評価で

きないため、土壌とビビアナイトの単位体積当たりの濃度で比較することが望ましい。また、土壌とビビアナイトによる元素組成の影響を評価するためには、0.1 M 硝酸に対する溶解量の違いや有機物含量の違いによる構成成分に対する相対的な濃縮や希釈を考慮する必要があるかもしれない。シデライトの元素の親和性の検証と同様に無次元化によりそれらの影響をなくすと、比較が容易になる。そこで、ビビアナイトの元素の親和性の検証に、(1)式で示す White (1995)の方法を適応した。ここで、ビビアナイト生成に不活性と考えられ親和性の基準とする元素に後述のとおりジルコニウム(Zr)を用い、土壌中の元素濃度は 0.1 M HNO₃ 溶解濃度を用いた。シデライトに対する親和性の検証では基準元素として Ti を用いたが、ビビアナイトで Zr を用いた理由は、ふるい残留物中の不純物として土壌粒子が多く、還元土壌中で Ti はコロイドとともに土壌中を移動する可能性があるためである(Thompson 2006)。算出した R₀ の値により、土壌-ビビアナイト系の Zr を基準とした親和性を検証した。

第 3 節 結果と考察

供試土壌の理化学性

供試土壌の粒径組成を図 3-1 に示す。砂含量は低地土で 21~67%、黒ボク土 43~57%、シルト含量は低地土 24~44%、黒ボク土 25~37%、粘土含量は低地土 5~35%、黒ボク土 17~20%、土性は低地土 LiC~SL、黒ボク土 CL となった。pH(H₂O)は低地土 5.1~6.3、黒ボク土 5.1~5.3 の範囲(図 3-2)で、T-C は低地土 15.2~29.6 g kg⁻¹、黒ボク土 31.7~33.0 g kg⁻¹、全窒素含量は低地土 1.25~2.55 g kg⁻¹、黒ボク土 2.60~2.70 g kg⁻¹ となり、黒ボク土で高かった(図 3-3)。CEC は低地土 14.8~27.9 cmolc kg⁻¹、黒ボク土 24.6~38.3 cmolc kg⁻¹ となり黒ボク土で高く、BS は低地土 33~85%、黒ボク土 42~46%(図 3-4)、Fe_o は低地土 5.5~29.8 g kg⁻¹、黒ボク土 6.7~11.4 g kg⁻¹、Al_o は低地土 1.4~6.7 g kg⁻¹、黒ボク土 7.4~32.7 g kg⁻¹(図 3-5)、P retention は低地土 31.7~52.1%、黒ボク土 95.5~97.9%、トルオーグリン含量(Tr-P)は低地土 2.8~355 mg P₂O₅ kg⁻¹、黒ボク土 70.4~122 mg P₂O₅ kg⁻¹ の範囲であった(図 3-6)。黒ボク特徴を判別する Fe_o、Al_o、P retention は黒ボク土で高くなった。可給態リンの指標と

なる Tr-P は低地土で低濃度から高濃度まで広い範囲にある。

ふるい残留物の量

培養後土壌を 53 μm ふるいに通した結果、すべての土壌で残留物が得られた (図 3-7)。残留物を観察すると L2、L3、L7 では暗緑色の物質、その他は培養後土壌と同じ色の物質が残留した。培養試験に供試した土壌重量に対する残留率は、L2、L3、L7 で 0.6~1.4%と高いのに対し、残りは 0.04~0.25%と低かった。低地土では、供試した 7 土壌のうち 3 土壌で残留率が高く、黒ボク土ではすべて低かった。供試した黒ボク土は 2 と少ないが、黒ボク土はリン酸の保持能力が高く、土壌が還元状態になり溶液中に出てくるリン酸がアロフェン等に吸着され、ビビアナイトが生成しにくい条件となっていることが推察された。

残留物を溶解実験に供することが可能な程度に残留物の重量が多かった L2、L3、L5、L7 土壌の残留物と土壌を 0.1 mol L⁻¹ HNO₃ に溶解させ、元素の親和性を検証した。

表 3-1 培養試験に供試した土壌

Soil ID	Soil type
L1	Stagnic Fluvisols
L2	Gleyic Fluvisols
L3	Gleyic Fluvisols
L4	Gleyic Fluvisols
L5	Gleyic Fluvisols
L6	Fluvic Hydragric Anthrosols
L7	Gleyic Fluvisols
A1	Aluandic Andosols
A2	Silandic Andosols

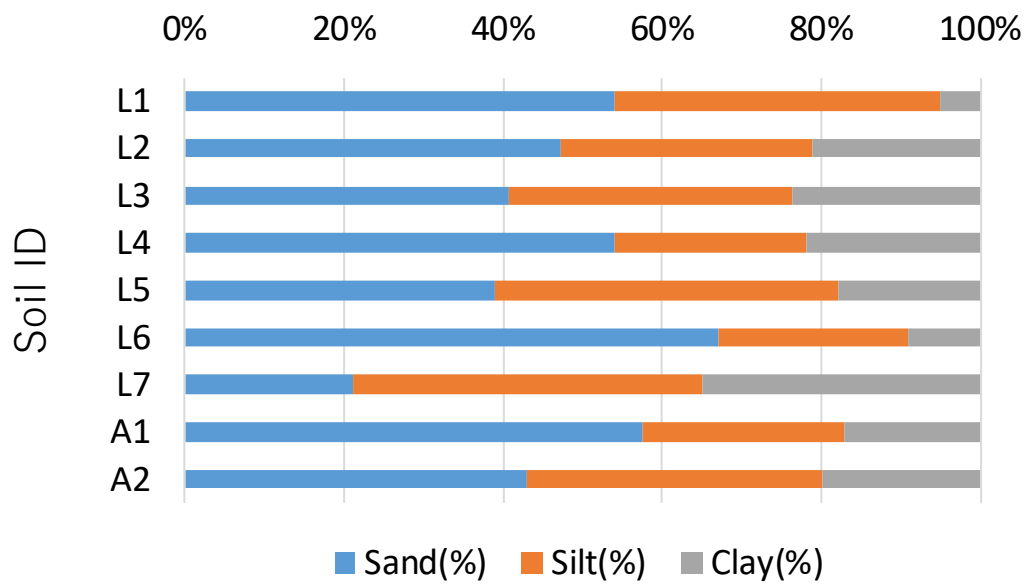


図 3-1 供試土壌の粒径組成
 縦軸の Soil ID は表 3-1 を参照

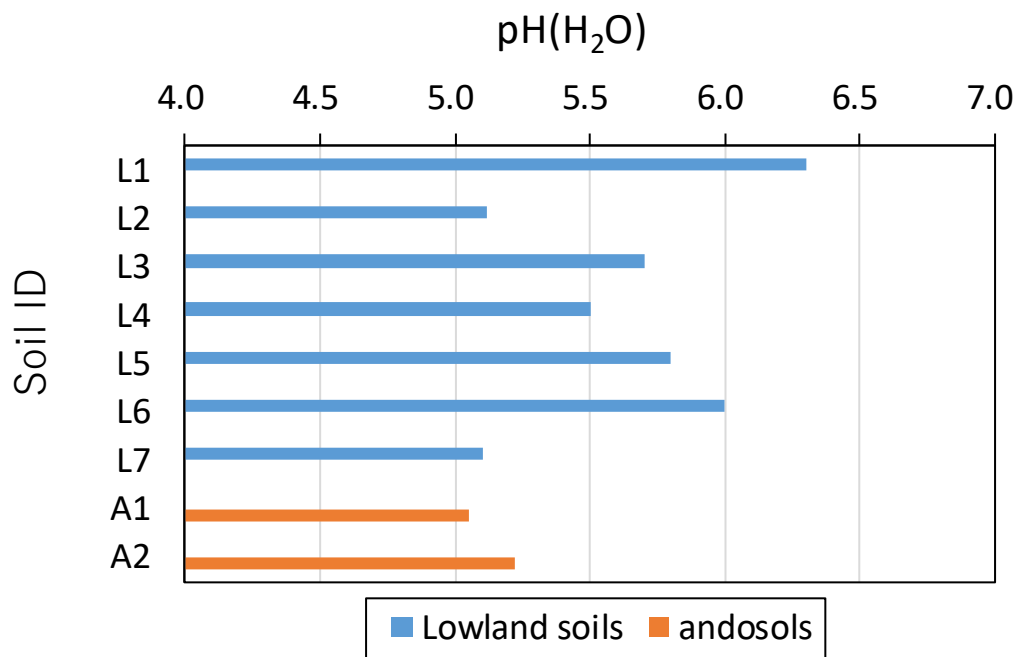


図 3-2 供試土壌の pH
縦軸の Soil ID は表 3-1 を参照

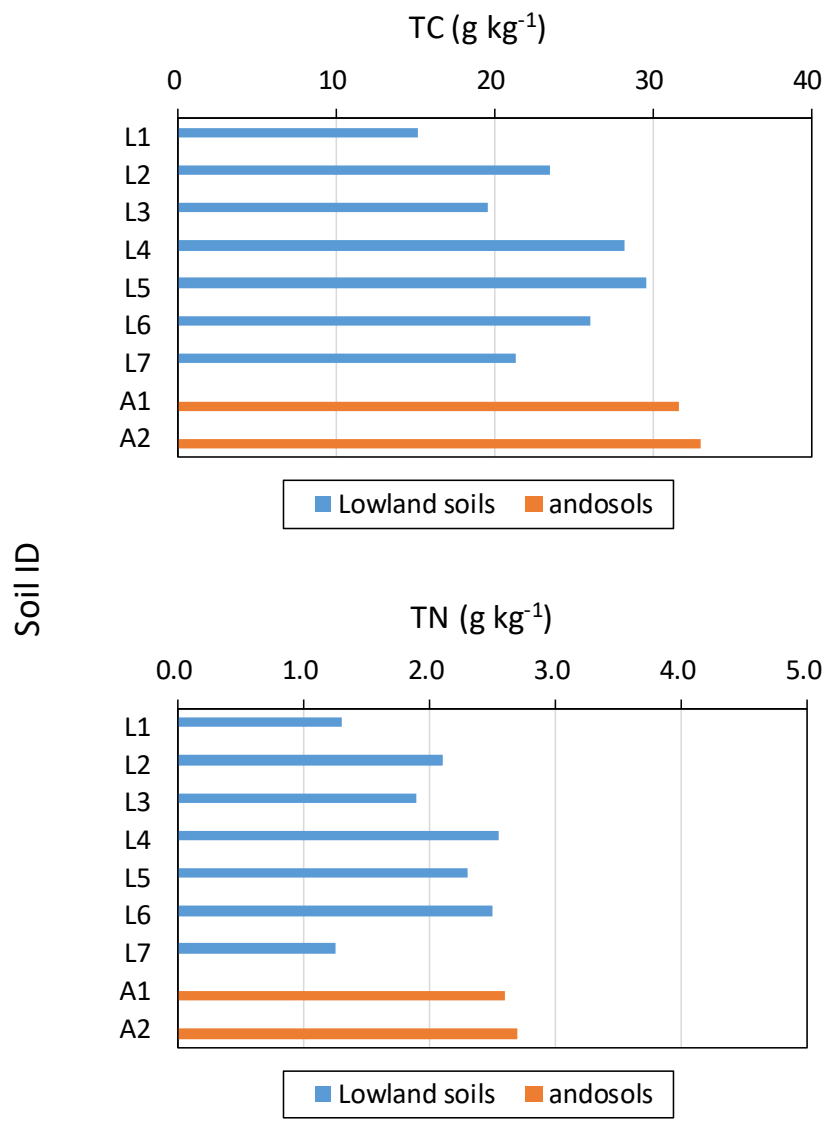


図 3-3 供試土壌の炭素、窒素含量
縦軸の Soil ID は表 3-1 を参照

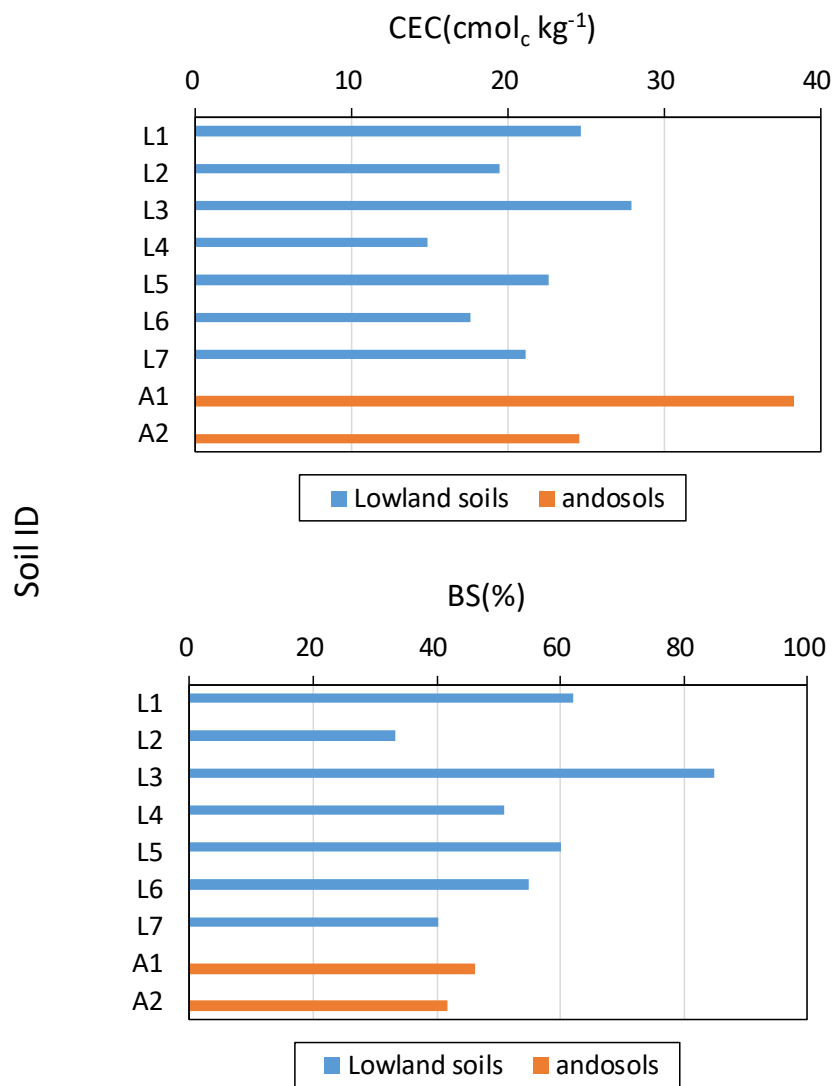


図 3-4 供試土壌の CEC と塩基飽和度
縦軸の Soil ID は表 3-1 を参照

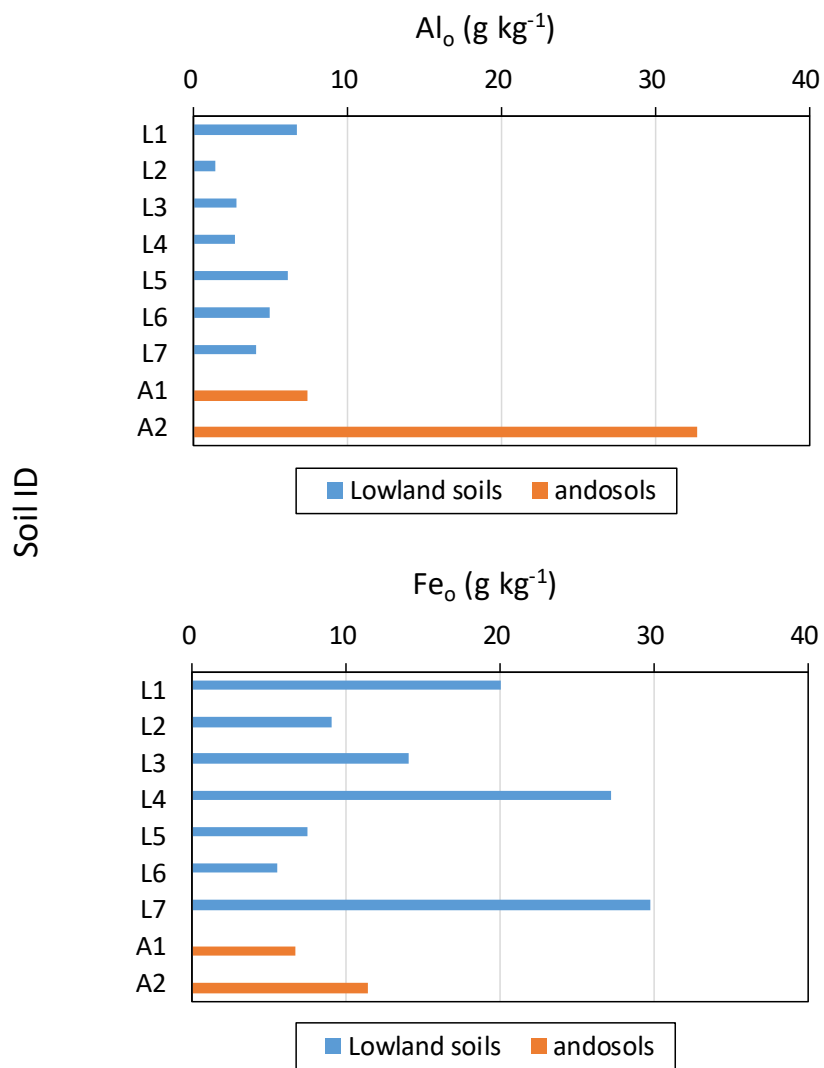


図 3-5 供試土壌の Al_o と Fe_o 。
縦軸の Soil ID は表 3-1 を参照

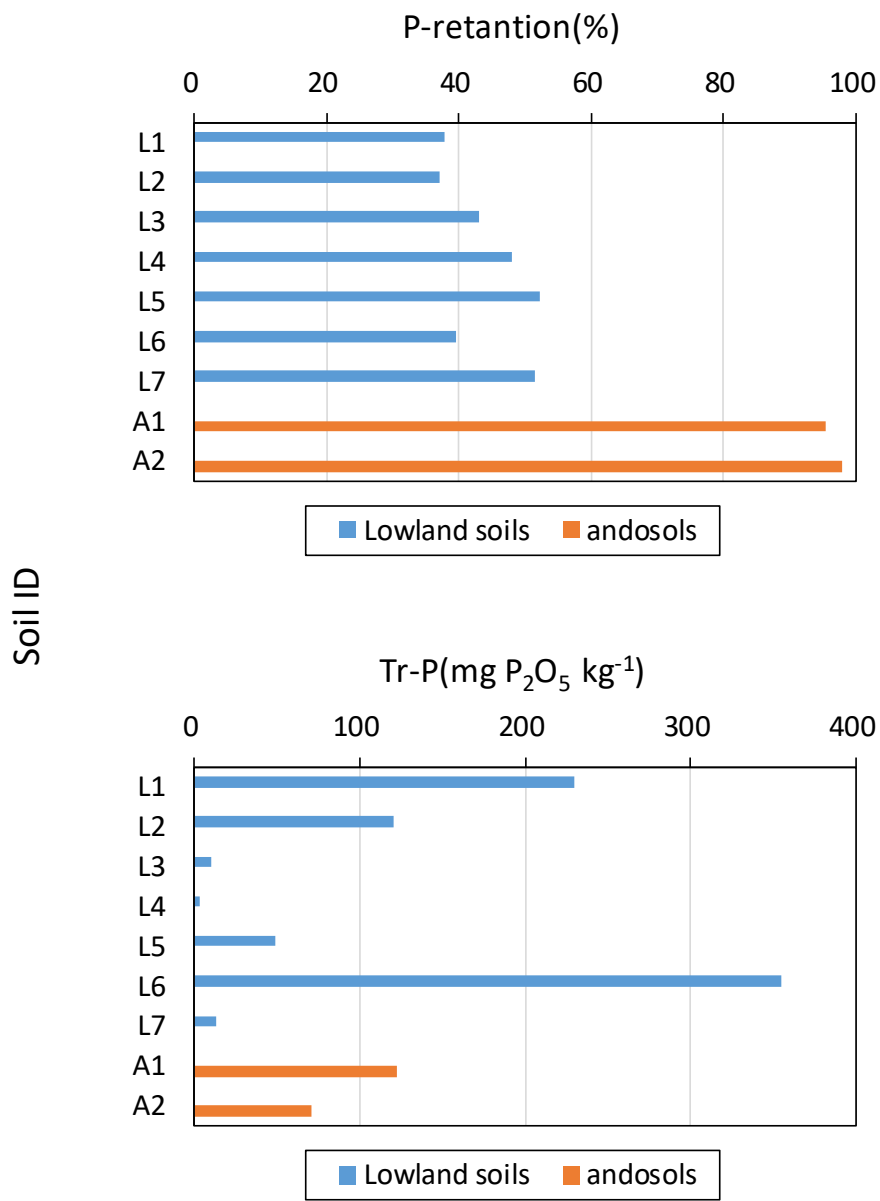


図 3-6 供試土壌のリン酸保持量(P-retention)とトルオーグリン含量(Tr-P)
縦軸の Soil ID は表 3-1 を参照

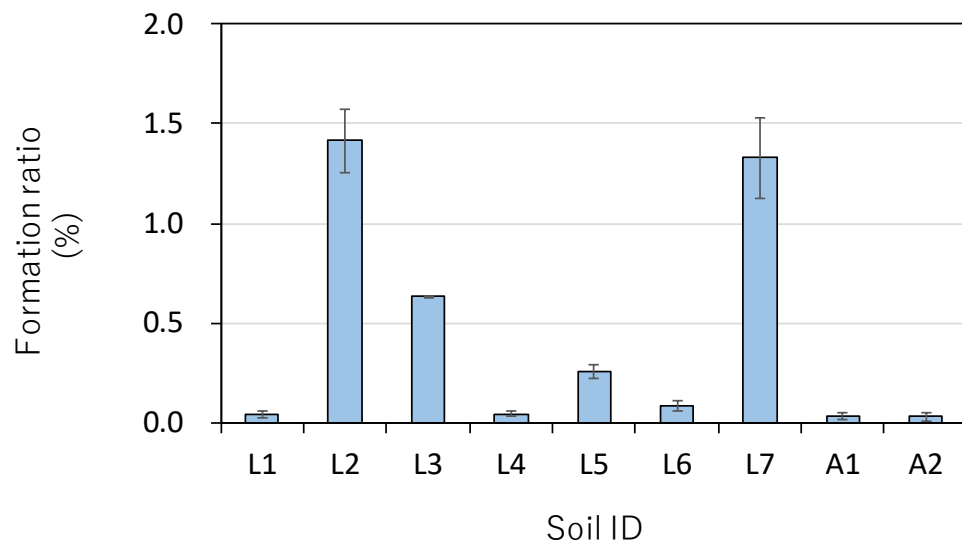


図 3-7 培養後の 53 μm のふるい上の残留物の割合

土壌の元素濃度

王水を用いて土壌を分解した Total 濃度と 0.1 M HNO₃ 溶解濃度を図 3-8~図 3-10 に示した。4 土壌の元素濃度の平均値は Total 濃度で Al > Fe > Mg > Ca > K > P > Ti > Na、0.1 M HNO₃ 溶解濃度で Fe > Al > Ca > Si > P > Mg > K > Mn の順となった。0.1 M HNO₃ 溶解濃度と前章におけるシデライトの 10% HCl 溶解濃度の順位を比較すると Si と P の順位が上がり、S が大きく減少した。0.1 M HNO₃ 溶解濃度は 10% HCl と比較し、Si、P、Mn の溶解を促進することが示唆された。また、Total 濃度と 0.1 M HNO₃ 溶解濃度を比較すると、Total 濃度では Al、K、Ti、Na の順位が高く、0.1 M HNO₃ 溶解濃度では Fe、Ca、Si、Mn の順位が高くなった。

土壌による濃度の傾向を調べるため、L2、L3、L5、L7 の 4 土壌における各元素濃度の平均値と標準偏差を求め、平均±標準偏差を超えた元素を各土壌で調べた。L2 土壌では、Total 濃度で 10 元素(Si、Sc、V、Cr、Co、Cu、Sr、Zr、Ba、Pb)、0.1 M HNO₃ 溶解濃度で 6 元素(Li、Si、Cr、Mn、Sr、Cs)が超えていた。L3 土壌では Total で 9 元素(Al、P、S、Ti、Zn、As、Y、Cd、Pb)、0.1 M HNO₃ 溶解濃度で 11 元素(Mg、Si、S、K、Ca、Sc、Zn、As、Rb、Cd、Pb)、L5 土壌では Total 濃度で 6 元素(Na、P、S、Ti、Cu、Cs)、0.1 M HNO₃ 溶解濃度で 12 元素(Al、P、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Rb、Y、Zr、Ba)、L7 土壌では Total 濃度で 11 元素(Li、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Co、Rb、Y、Zr、Mo)、0.1 M HNO₃ 溶解濃度で 7 元素(Na、V、Mn、Fe、Co、Zr、Mo)が平均±標準偏差を超えていた。多量元素の Al は、L3 土壌の Total 濃度で最大であったが、0.1 M HNO₃ 溶解濃度は 3 位と低く、Total 濃度の傾向と 0.1 M HNO₃ 溶解濃度の傾向は一致するとは限らなかった。これらの元素濃度は、土壌の母材の濃度や現在まで受けてきた環境が影響する。特に鉱山の影響を受けていた L3 土壌では Total と 0.1 M HNO₃ 溶解濃度の両方で Zn、As、Cd、Pb 濃度が高かった。ケイ素では Total 濃度より 0.1 M HNO₃ 溶解濃度の方が 30 倍程度高く、他の元素と逆の傾向となった。Chen and Ma (2001)は王水により土壌を分解した濃度は、土壌を完全に分解し得られた濃度でないことを報告している。王水のように強力な酸による分解では、ケイ酸の沈殿が生じる。そのため、Total 濃度より 0.1 M HNO₃ 溶解濃度の方が高くなった。Total 濃度に対する 0.1 M HNO₃

溶解濃度(図 3-8~3-10)の比で 10%以下となる元素は Li、Ti、Rb、Zr、Cs、10~20%が Al、S、K、Sc、V、Mo、20~50%が Fe、Co、Zn、As、Sr、Ba、50%以上が Si、P、Ca、Cu、Y、Cd、Pb となった。溶解に供試した土壌は、標準偏差の 2 倍以上異なる元素をもつ土壌はなく、極端に異なるものでないと考えられた。前章のシデライトの時と同様に Al、K、Ti 等の難溶性鉱物に含まれる元素は Total と比較し 0.1 M HNO₃ 溶解濃度の方で低く、王水による Total 濃度は、ビビアナイト生成に関係しない画分まで溶解していると考えられた。そのため、土壌の 0.1 M HNO₃ 溶解濃度をビビアナイトの元素の親和性の比較に用いることとした。

残留物の元素濃度

湛水保温培養後における 53 μm の篩上の残留物の 0.1 M HNO₃ 溶解濃度を図 3-11~図 3-13 に示した。L3 土壌の残留物中 Li 濃度は検出下限以下であったため、測定できなかった。4 つの土壌の残留物の 0.1 M HNO₃ 溶解濃度の平均値の順位は、Fe > P > Al > Mn > Ca > Si となった。この順位は、土壌の 0.1 M HNO₃ 溶解濃度の順位と比較し、P と Mn が上昇していた。土壌間の元素のばらつきを調べるため、4 土壌で各元素の平均値と標準偏差を計算し、平均値±標準偏差から外れる土壌を調べた。L2 土壌の残留物では 5 元素(Mg、S、Rb、Cs、Pb)、L3 土壌の残留物では 4 元素(K、Zn、As、Rb)、L5 土壌の残留物では 17 元素(Al、Si、P、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Sr、Y、Zr、Mo、Ba)、L7 土壌の残留物では 3 元素(Na、Y、Mo)で標準偏差から外れていた。L5 土壌で外れる元素が 17 元素と最も多く、他の 3 土壌と異なる傾向を示した。また、ビビアナイトの構成元素である Fe と P は L5 土壌の残留物で著しく低い。これらのことは、L5 土壌の残留物が他と異なる可能性を示している。

ビビアナイトの純度

L2、L3、L7 土壌では、ビビアナイト構成成分である Fe と P 濃度が土壌よりも残留物の方で、それぞれ 6.8~14.9、37~67.5 倍高かった(図 3-9、図 3-12)。一方、L5 土壌から得られた残留物の Fe と P 濃度は、土壌と比較しそれぞれ 0.9、1.3 倍と変化は低かった。(3)(4)式を用いて土壌と残留物の Fe、P 濃度よ

り計算した純度は、L5 土壌で 0%となったのに対し、L2、L3、L7 土壌では 30～50%と高かった(図 3-14)。このことは、L2、L3、L7 土壌のふるい残留物中に、Fe と P を主成分とするビビアナイトが生成している可能性を示唆している。しかし、ビビアナイトの純度を比較すると、P 濃度からより Fe 濃度から計算した純度が高くなった。この原因の一つとして、培養後残留物には、還元の影響を受けた土壌粒子中の Fe が $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ に溶出したため、高くなったことが考えられる。しかし、これが原因とすると、残留物が土壌のみから構成されていても Fe から計算された純度が P で計算された純度と比較し高くなるはずである。しかし、L5 土壌において計算された純度は、Fe と P でほぼ同じであった。このことは、前述の仮定と矛盾する。考えられるもう一つの原因は、ビビアナイト以外の Fe(II)鉱物がビビアナイトとともに生成したことが考えられる。Postma(1982)は、堆積物中のシデライト中にビビアナイトも含まれていることを示した。炭酸イオン等のリン酸以外のアニオンを構成成分とする Fe(II)鉱物がビビアナイトとともに生成した結果、 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ に溶出する Fe が P より多くなり、Fe 濃度から計算された純度の方が高くなったと推察された。

ふるい残留物の SEM 画像(図 3-15)をみると、残留物中のビビアナイトは板状構造の集合体であり、粘土鉱物を含む土壌鉱物と集合体を形成していた。ふるい残留物中の P 濃度から計算したビビアナイトの純度は 30～50%であり、ビビアナイト以外の物質が 50～70%含まれていることを示す。また、L7 土壌のふるい残留物の X 線回折の結果を図 3-16 に示す。 2θ が 13.2° 付近他にビビアナイトと同じピークが認められ、残留物にビビアナイトが含まれていた。加えて、 26.7° 付近に石英の明瞭なピークが観察され、ビビアナイトの不純物として含まれていることが明らかになった。

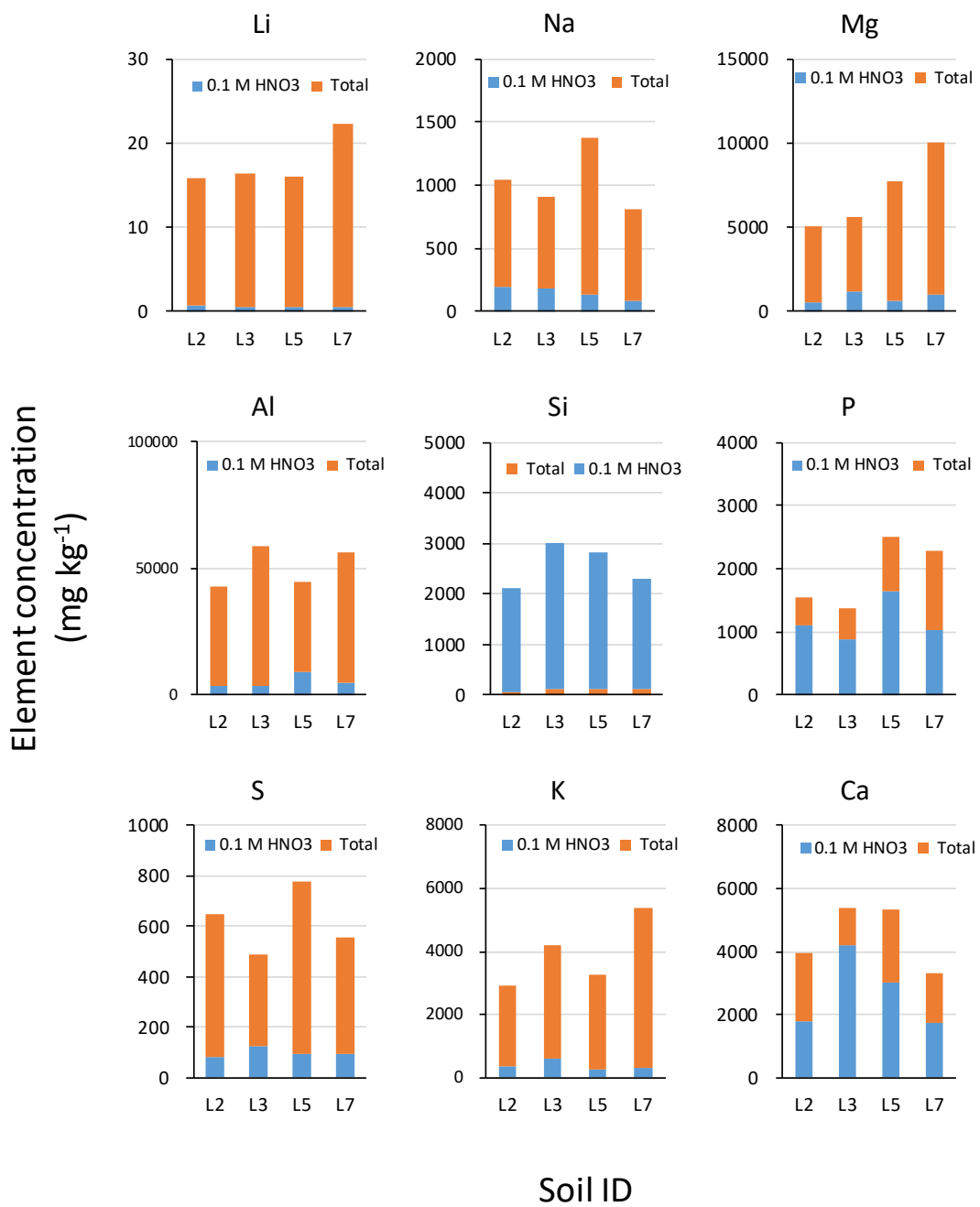


図 3-8 供試土壌中の元素濃度

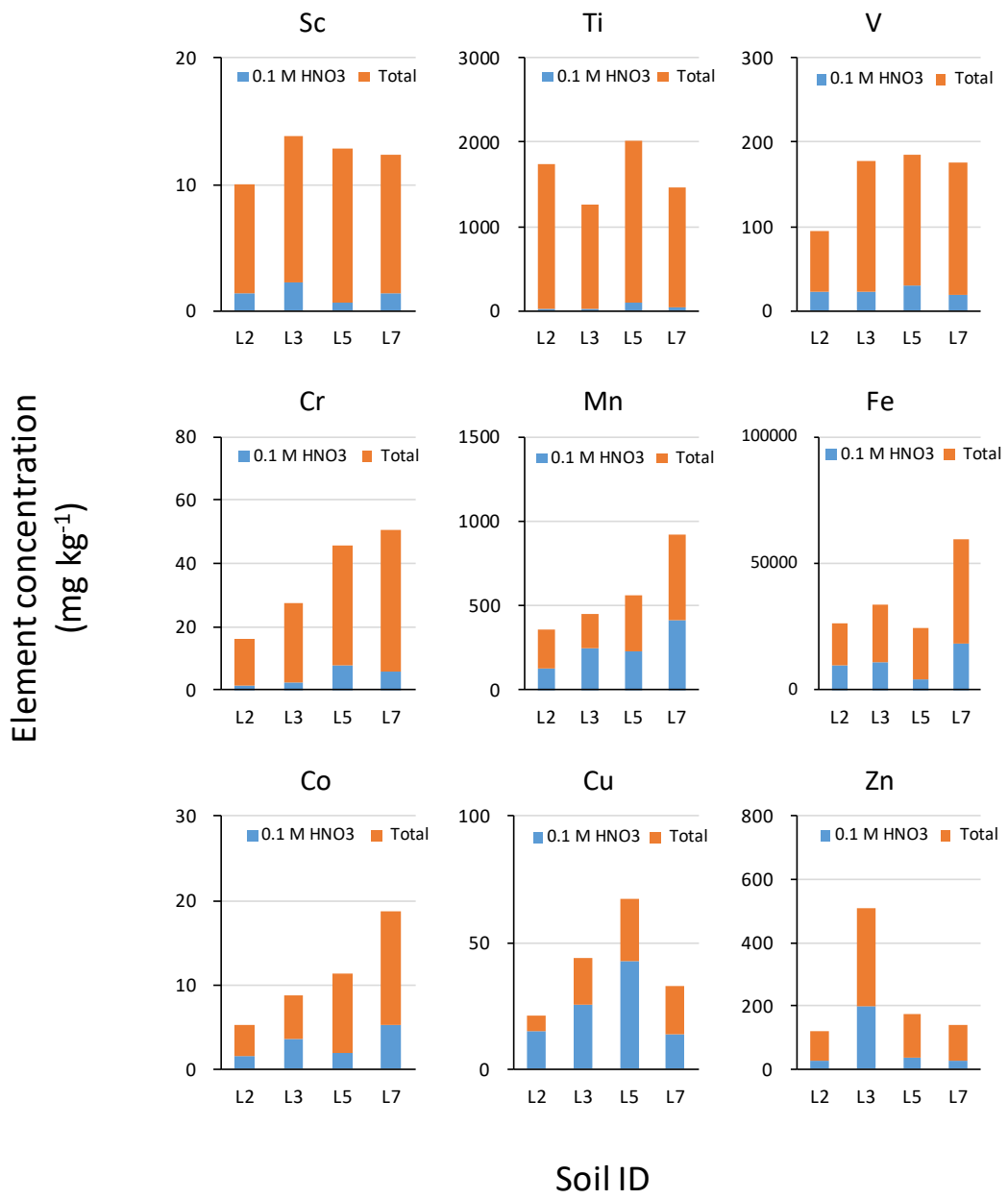


図 3-9 供試土壤中の元素濃度

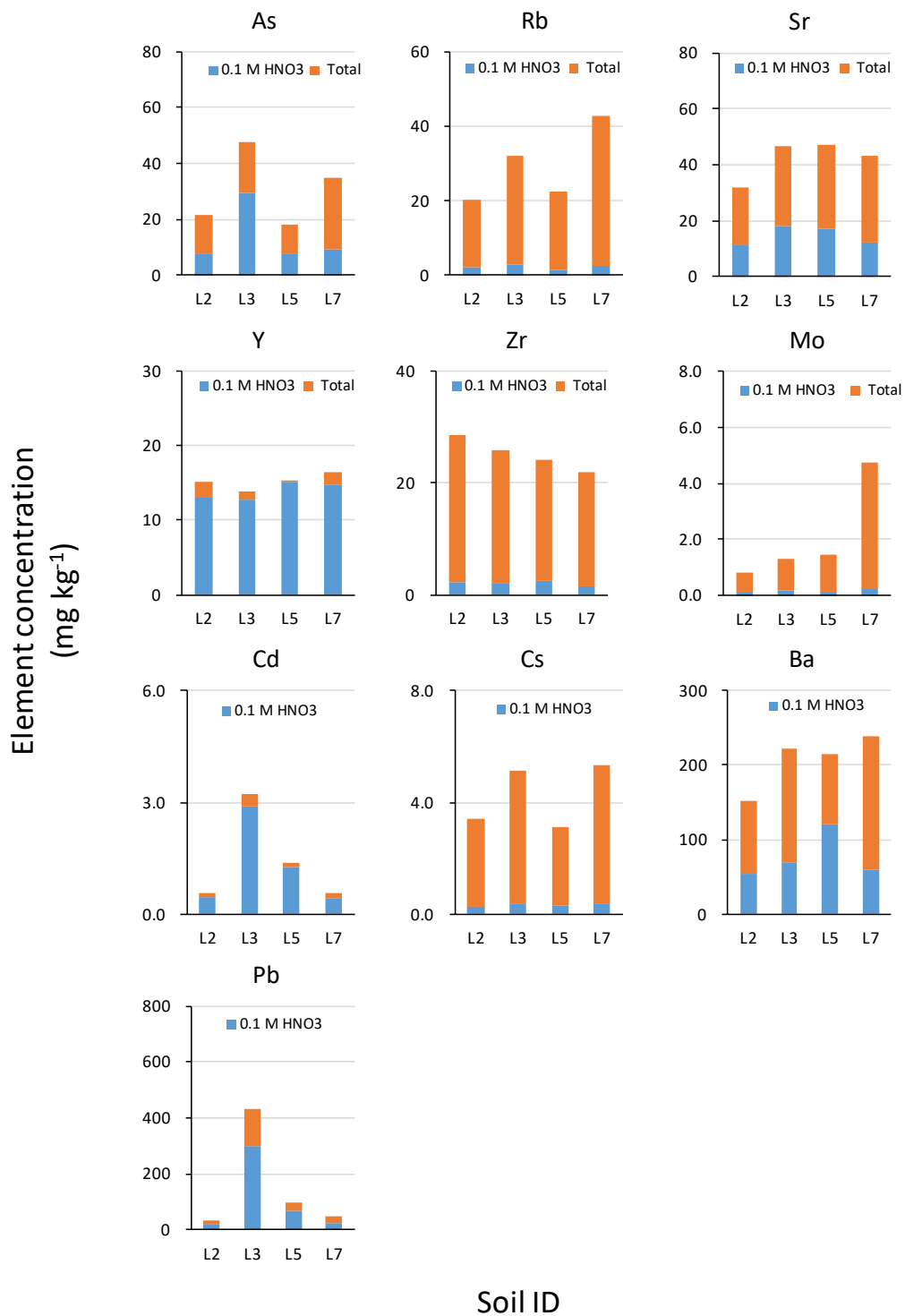


図 3-10 供試土壌中の元素濃度

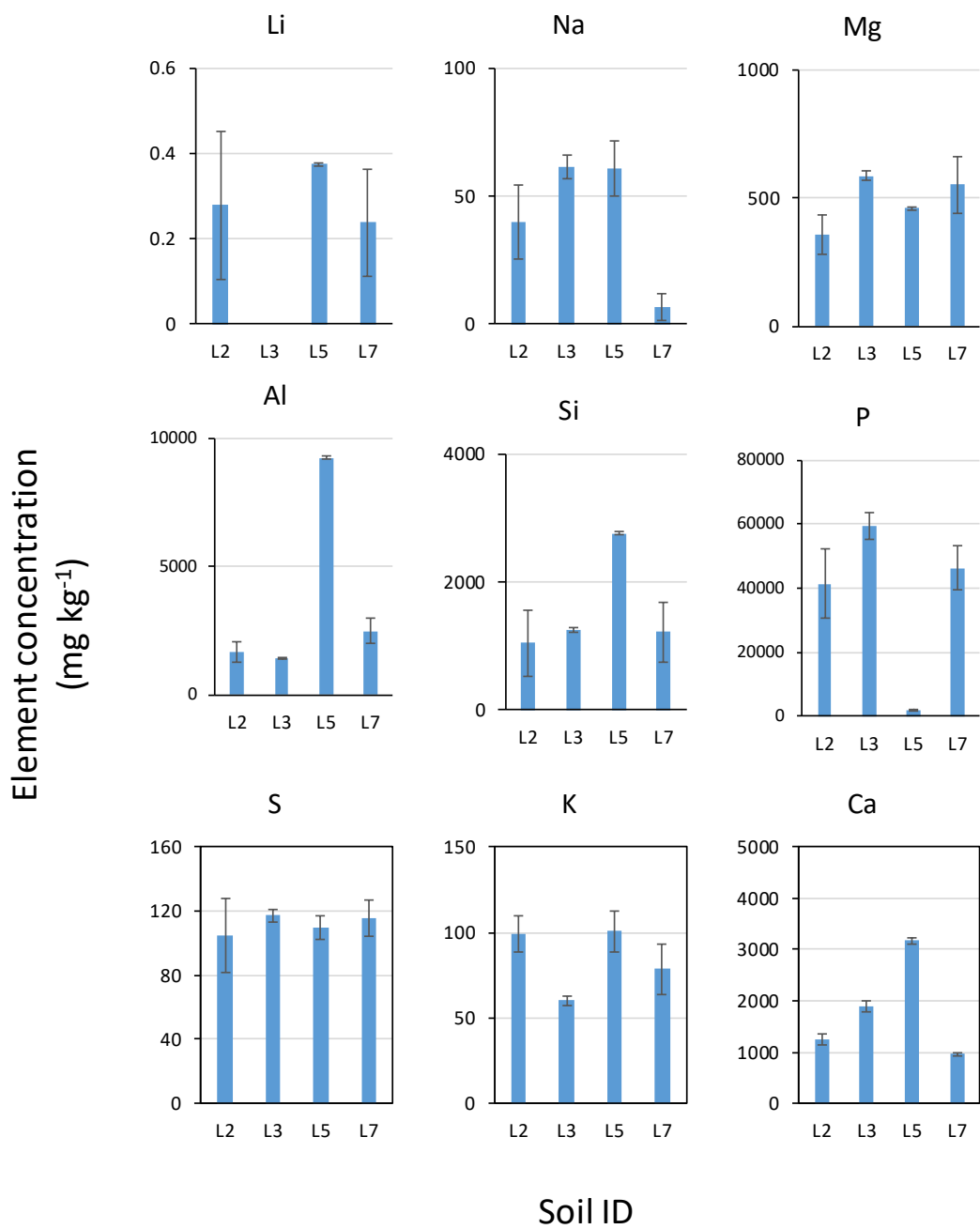


図 3-11 ふるい残留物中の元素濃度
エラーバーは標準偏差 (n=3)

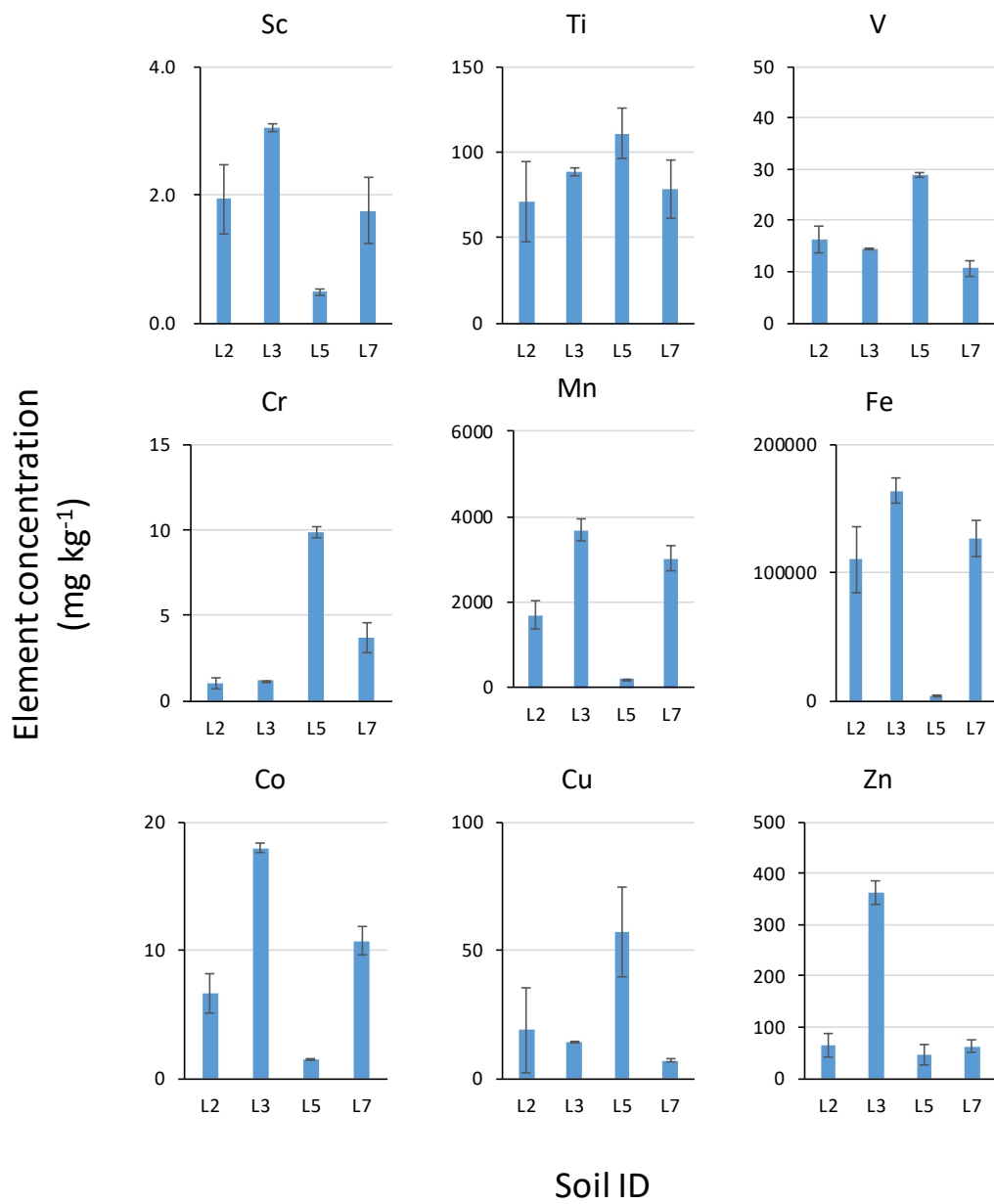


図 3-12 ふるい残留物中の元素濃度

エラーバーは標準偏差 (n=3)

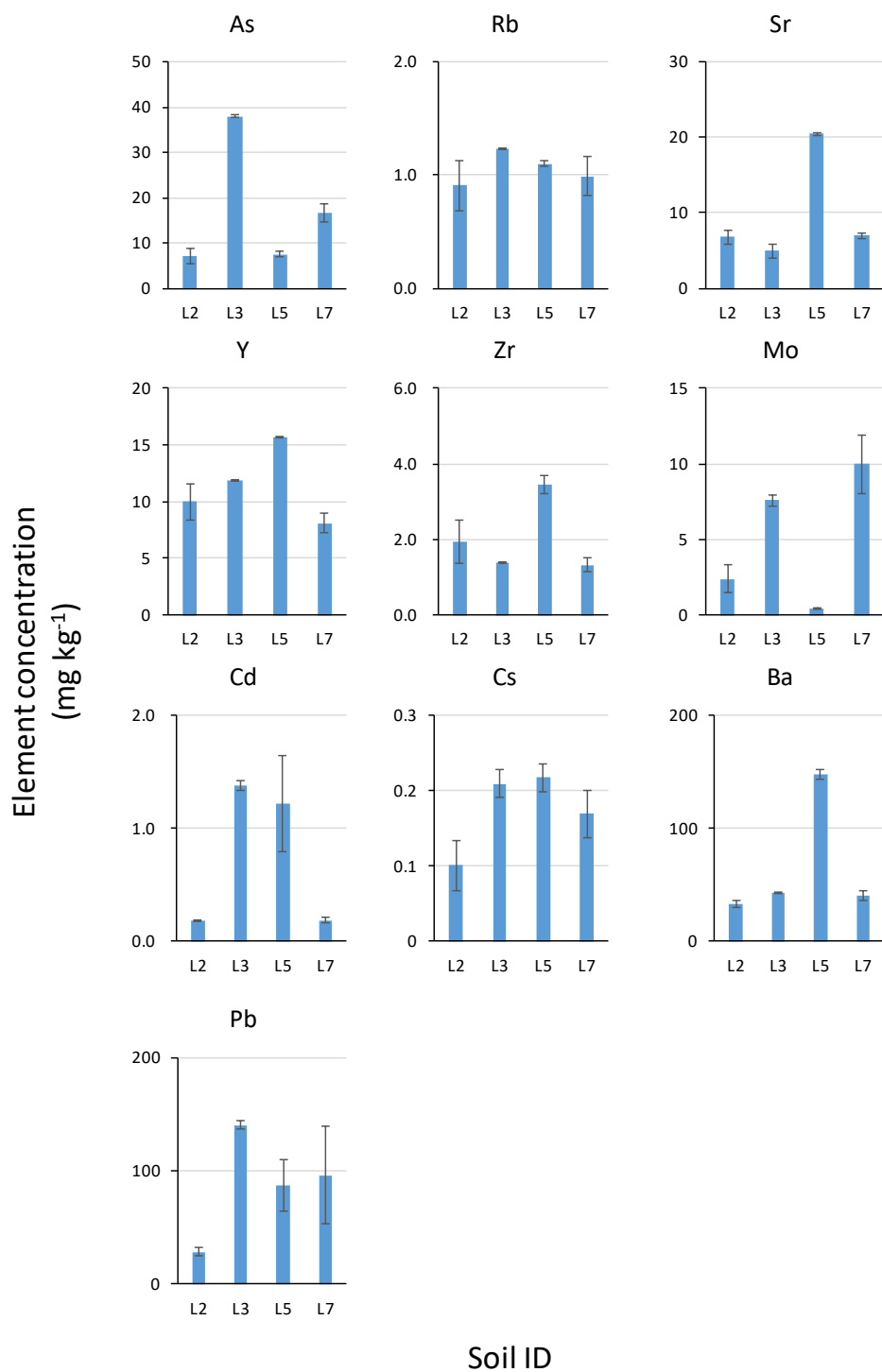


図 3-13 ふるい残留物中の元素濃度
エラーバーは標準偏差 (n=3)

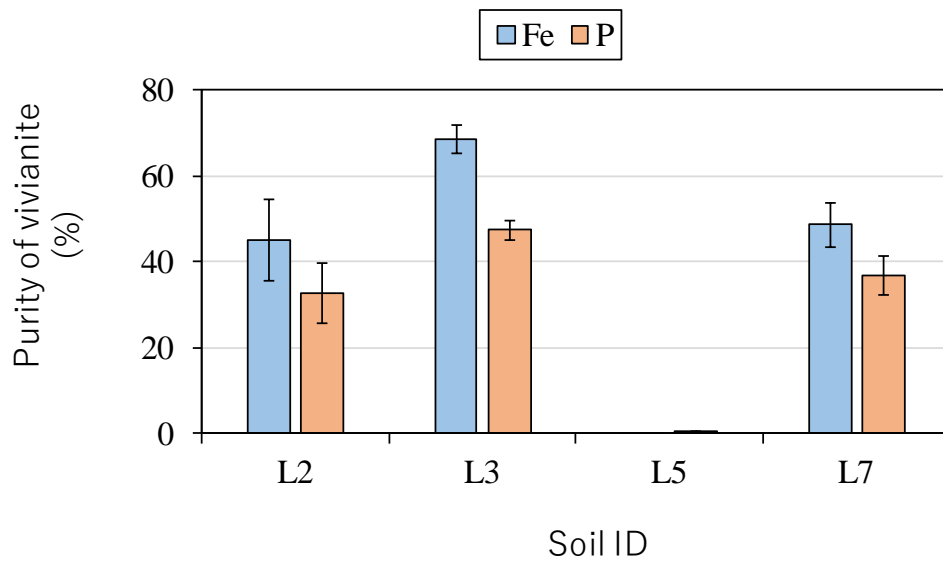


図 3-14 ビビアナイトの Fe、P 濃度から計算した純度
エラーバーは標準偏差 (n=3)

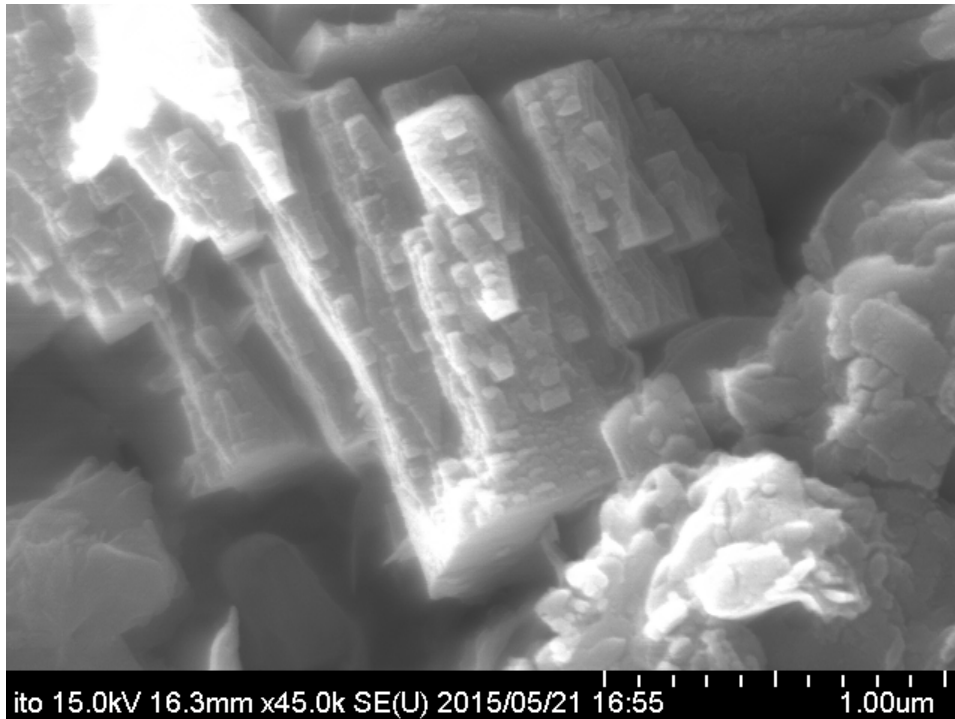


図 3-15 ビビアナイト粒子の SEM 画像
中央の柱状の塊がビビアナイト、右下のやや丸い塊が土壌粒子。

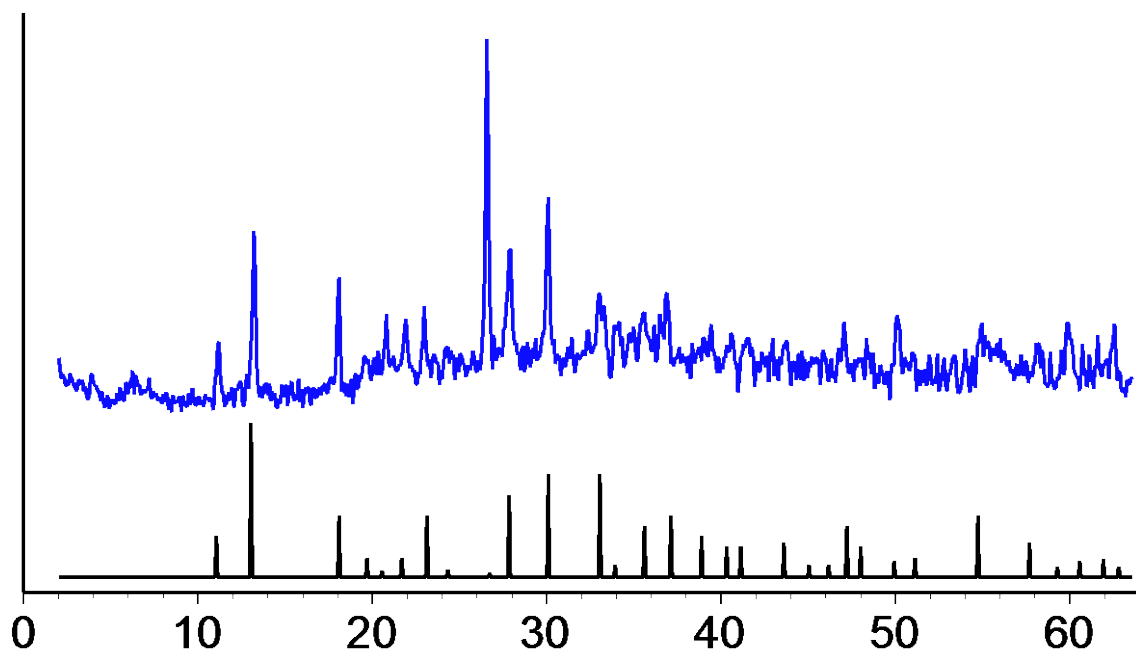


図 3-16 ふるい残留物の X 線回折図（ベースライン補正済み）と既報
(Brindley and Brown 1980)におけるビビアナイトの X 線粉末回折パターン

ビビアナイトに対する元素の親和性

R_0 を計算する際に、基準元素として Ti と Zr 等が用いられるが、ビビアナイトに対する親和性の検討では Zr を用いた。その理由として、ふるい残留物中のビビアナイトの純度は、P を基準とした場合 35~45%であり、不純物として土壌粒子を多く含む。還元土壌中で Ti はコロイドとともに土壌中を移動する可能性(Thompson *et al.* 2006)があるため、ビビアナイトの R_0 算出に土壌とふるい残留物の Zr の 0.1 M HNO_3 溶解濃度用いた。

土壌とふるい残留物中元素濃度から計算した Zr を基準とする各元素の R_0 の値を図 3-17~図 3-19 に示した。図 3-14 におけるふるい残留物のビビアナイト純度を検証した結果、L5 土壌の残留物にビビアナイトがほとんど含まれないことが明確なため、L2、L3、L7 土壌の結果のみを示した。 R_0 の大きさによる元素の親和性の傾向はシデライトの場合と同様である。すなわち、 R_0 が 1 の時、対象とする元素のビビアナイトに対する親和性は Zr と同等、0 に近づくとビビアナイトに対する親和性は低いのに対し土壌に対する親和性が高くなることを示す。 R_0 が 10 以上の高い濃縮傾向にあったのは P、Mn、Fe、Mo、1 以上の濃縮傾向にあったのが S、Sc、Ti、Co、Zn、As、Pb であった。ビビアナイトの構成要素である P と Fe の R_0 値は、10~100 のオーダーであり、L2、L3、L7 土壌の残留物中にはビビアナイトが多く含まれることを強く支持していた。 R_0 が 1 以下の希釈傾向を示したのは、Li、Na、K、Rb のアルカリ金属、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba の第 2 族元素、それ以外に Al、Si、V、Cr、Y、Cd であった。また、Cu と Pb は 3 つの土壌で傾向が異なった。

シデライトと同様に元素の親和性について周期表の同族元素の傾向を調べた。アルカリ金属である Li、Na、K、Cs が希釈傾向であったのは、イオン結合性が強く、水と親和性があるためと推察される。

一方、第 2 族元素である Mg、Ca、Sr、Ba もまた、アルカリ金属と同様に希釈傾向が認められた。特に、Ca はリン酸を含んだアパタイト等の溶解度の低い鉱物を形成する。アパタイトは最も安定なリン酸カルシウムの 1 つで、真に平衡条件になった場合アパタイトは溶液中のリンの活量をコントロールする。しかし、アパタイトの形成反応が遅いため(Lindsay 1979)、土壌中で形成するために十分な時間と安定性がない。このため、培養試験では新たに生成した不溶

性の鉱物としては、アパタイトは無視できる。Ca の R_0 が低く希釈傾向を示したのは、Ca のリン酸塩生成のための速度が遅く、ビビアナイトの生成時間より長いと推察された。Sr や Ba のビビアナイトについての報告はないが、Ca と同じような挙動を示したと推察される。

土壌中の粘土鉱物の構成成分である Al、Si は、希釈傾向を示した。ふるい残留物の SEM 画像には、ビビアナイトは土壌粒子に囲まれていた(図 3-15)。生成したビビアナイトに土壌粒子より多くの Al、Si が含まれると仮定すると、 R_0 の値は高くなるはずである。土壌中のケイ酸塩鉱物に多くの Al、Si が含まれるが、Fe と P を構成元素とするビビアナイトが生成した分だけ希釈されたと考えられた。

Sc や Y の希土類元素は、 R_0 値が 1 に近く、極端な濃縮や希釈を示さなかった。これは、希土類元素の反応性が低いことと関係している。

一方、遷移金属元素の化学性はアルカリ金属やアルカリ土類金属と比較し複雑である。その理由として 1) 遷移金属の元素の電荷が複数あること、2) 元素の結合に対し共有結合が大きな割合を占めていること。例えば、酸化物やケイ酸塩の中の酸素との結合では、イオン結合性であるが、硫黄等の非金属の結合では共有結合性が大きくなる(White 2013)。3) 配位結合するアニオンや配位子に特有の優先性を与える遷移金属の d 軌道の形状である。

Fe と比較すると土壌中の Mn 酸化物の含量は一般的に低い。しかしながら、Mn の R_0 は 8.7~20 と Fe とほぼ同程度で、Mn はビビアナイトに対する高い親和性を示した。Mn は Fe とともに土壌中の結核、硬盤、キュータン、斑紋に含まれる(Childs 1975)。また、Fe と Mn は酸性条件と還元条件で溶解し、化学性は類似する(Patrick and Juguhinda 1992)。このため、Fe 濃度が高いところに Mn は集積し、ビビアナイトにも高い親和性を示したと考えられた。

Co は土壌中の Mn と密接に関係する(McKenzie, 1975)。Mn(IV)酸化物の還元溶解は Co に影響し、還元状態になると生物による Co の利用性の増加が観察されている(Adams and Honeysett 1964; Quantin *et al.* 2001)。Co の R_0 値が 1.5~7.0 と高いのは、ビビアナイトに対する Mn の親和性が高く、土壌よりビビアナイトの方で Mn 濃度が高濃度になったことが原因と推察された。

水溶液系で溶解性のアニオン(MoO_4^{2-})となっている Mo は Na、K、Mg、Ca

等の多量に存在するイオンとは強い錯体を形成しない(Turner *et al.* 1981)。しかし、Mo の R_0 値(20~26)はリンと同程度の高い濃縮傾向を示し、還元土壤中の Fe^{2+} とは親和性が高いことが明らかになった。

還元状態では As は、As(III)が As(V)の 4~10 倍濃度が高くなる(Deuel and Swobada 1972)。P と As は周期表の同じ族に属し、物理化学的に類似し、リン酸と As(V)が土壌の吸着サイトを競合する(Thanabalasingam and Pickering 1986)。しかし、ビビアナイトに対する親和性を示す R_0 の値は 1.0~2.1 とやや高かったが、P の R_0 値より低くなった。これは、P 濃度が As 濃度より高いこと、As(III)濃度が As(V)より高いことが影響している可能性がある。

Cr の R_0 は 0.6~0.7 となりビビアナイトに対し希釈傾向となった。Cr は一般的な土壌条件で Cr(III)が主であり、弱酸性からアルカリで Fe^{3+} が存在しない状態では Cr(III)は非晶質の $Cr(OH)_3$ として沈殿する(Rai *et al.* 1987)。還元状態となっても $Cr(OH)_3$ は変化しないため、希釈傾向となったと推察される。

前章のシデライトと同様に Goldschmidt(1923)の元素の分類からビビアナイトに対する元素の親和性を検証した。ビビアナイトで検証した元素では、S、Cu、Zn、As、Cd、Pb は親銅元素、P、Fe、Co、Mo は親鉄元素、Li、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Rb、Sr、Y、Zr、Cs、Ba は親石元素に分類される。分類された元素の種類で見ると親石元素は Mn、Sc、Ti を除き、 R_0 が 1 以下の元素の多くが希釈傾向であった。親鉄元素のほとんどは濃縮傾向であった。また、硫化物イオンと結合し不溶性となりやすい親銅元素では、すべての元素で希釈傾向となることが予想されたが、Zn、As、Pb は濃縮傾向、Cd は希釈傾向と元素により異なる傾向となった。この原因は Eh と pH による元素の溶解性の違いで説明できるかもしれない。Chuan *et al.* (1996)は pH と Eh による溶液中の土壌の微量元素の溶解性を調べ、Eh-100 mV で pH5.0 でのときの溶解性は、 $Zn>Pb=Cd$ であるが、pH8.0 になると $Pb>Zn>Cd$ と変化することを示した。ビビアナイトが生成した培養後の土壌溶液 pH(図 3-20)は、6.7~6.9 の範囲であり、還元的条件の溶解性は $Pb>Zn>Cd$ に近いと考えられる。この pH による溶解性の違いが、本研究の Pb、Zn、Cd のビビアナイトに対する親和性の違いの原因の一つと推察された。もう一つの可能性は、還元の際に伴う硫化物の沈殿の順序の違いが考えられる。硫化物の沈殿の順序は Cd、Zn、

Pb (Brennan and Lindsay 1996)であることから、Cdが硫化物となり不溶化後かつZnとPbが不溶化前の比較的 S^{2-} が少ない段階でビビアナイトが生成したと仮定すると元素の親和性の差が説明できる。しかし、これらの詳細な原因を明らかにするためにはビビアナイトの生成時期の把握や生成時期における溶液中元素濃度の分析が必要であり、本研究の限られたデータのみでの考察では定性的なものにならざるを得ないことに注意する必要がある。

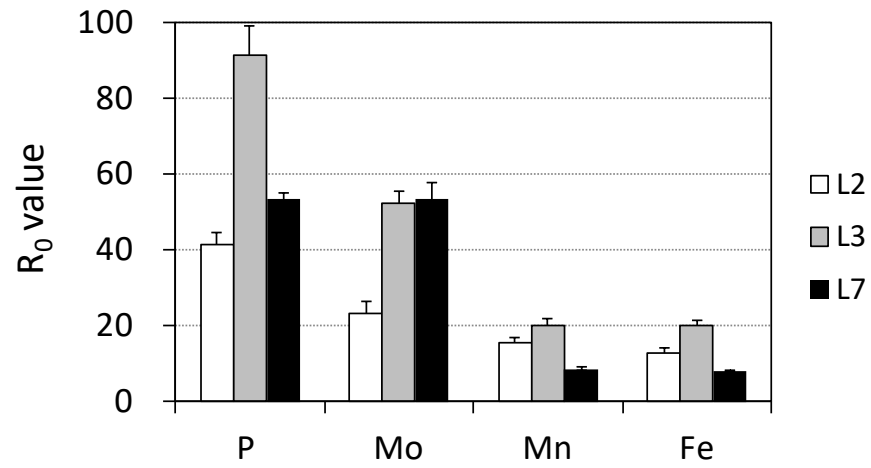


図 3-17 ビビアナイトに対する各元素の R₀ 値
エラーバーは標準偏差 (n = 3)

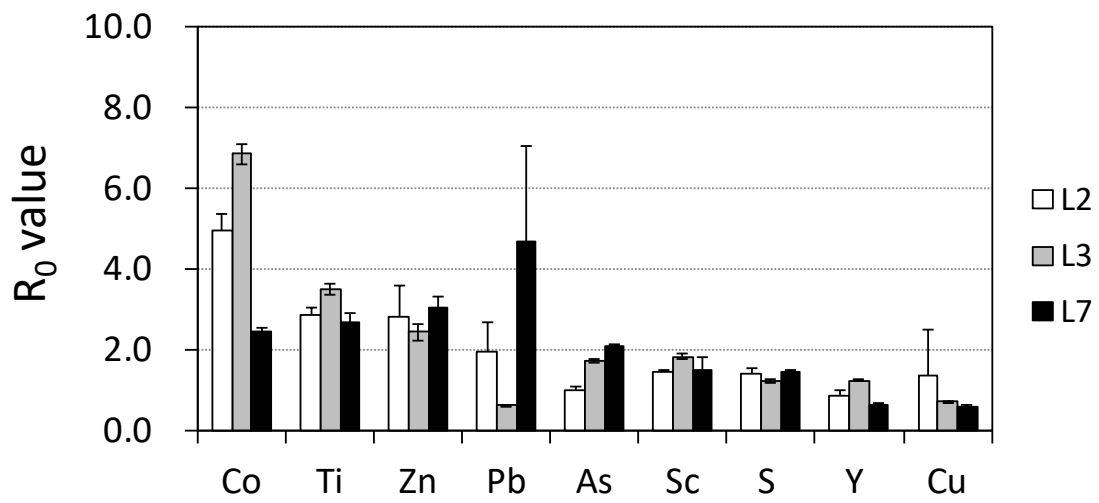


図 3-18 ビビアナイトに対する各元素の R_0 値
 エラーバーは標準偏差 ($n = 3$)

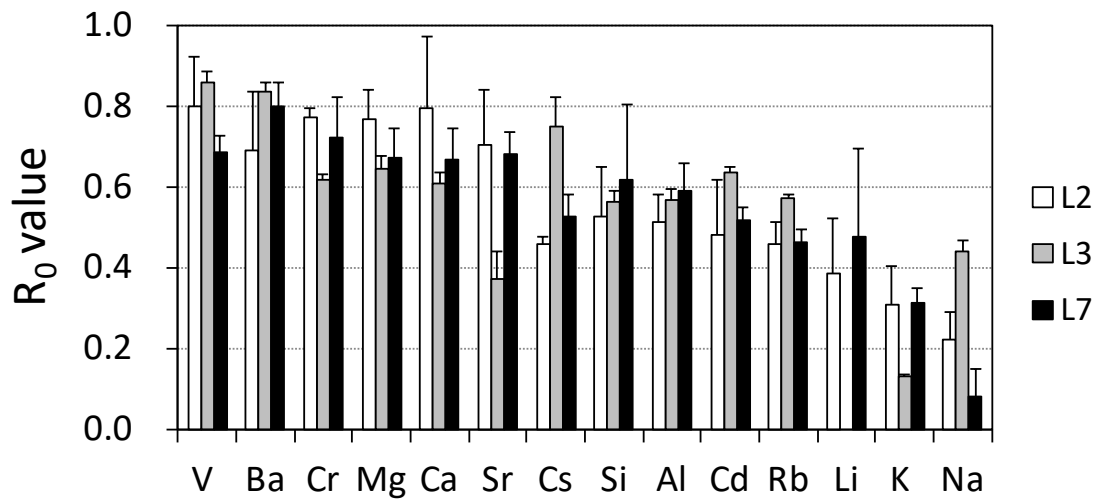


図 3-19 ビビアナイトに対する各元素の R_0 値

エラーバーは標準偏差 ($n = 3$)

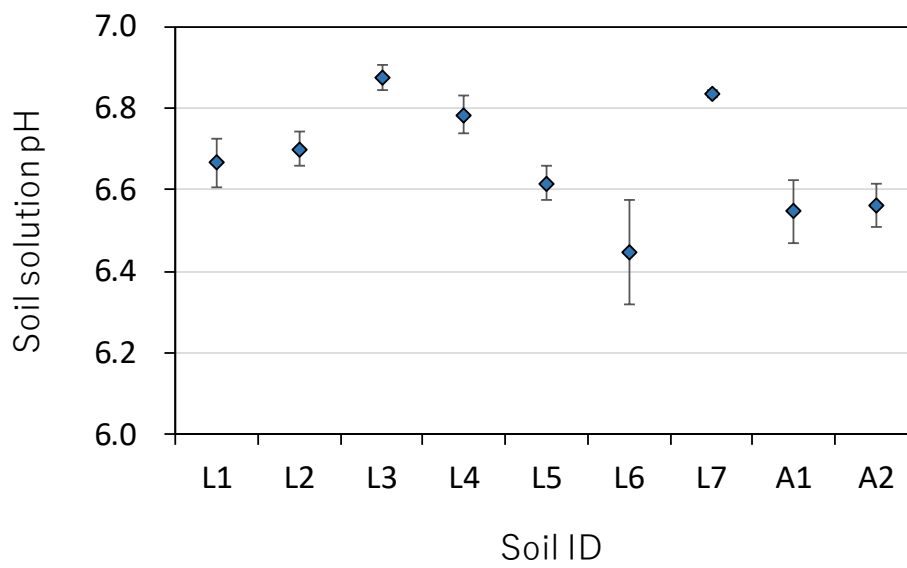


図 3-20 培養後の土壌溶液の pH

エラーバーは標準偏差 (n=3)

第4章 総合考察

第1節 シデライトとビビアナイトに対する元素の親和性の検討

湛水され還元的になった土壌中の元素動態は、土壌生成に関する知見や食品の安全性、環境問題を考える際に重要となる。しかし、還元土壌中では Fe や Mn 等の酸化数が変化する元素の動態が変化するだけでなく、それらの変化に伴い多くの元素が間接的に影響を受ける。酸化的環境において土壌の構成成分に対する元素の動態を研究することは比較的容易であるが、還元的環境では空气中の酸素の影響で困難となる。このため、Fe(II)鉱物に対する元素の親和性の研究はほとんどみられなかった。その問題を解決するため本研究では実際に土壌内で生成したシデライトと湛水培養で生成させたビビアナイトを用い、元素の親和性を検討した。また、その際に土壌とシデライトやビビアナイトの元素濃度の比較では、密度の違いや酸への溶解率の違い等が含まれた数値になることから、シデライトでは Ti、ビビアナイトでは Zr を参照元素として用い、White(1995)の方法により補正された無次元数 R_0 の大きさにより元素の親和性を検証した。結果、以下のことが明らかとなった。シデライトは、アルカリ金属、Ca 以外の第 2 族元素、Sn、As、Zn、Cu、Sb、Pb、Cd の微量元素元素の親和性が低く、Mn、Fe、P、Ca、Co、Cr、Mo、Y、Si で高くなっていた。また、希土類元素はテトラド効果が認められ、既存の研究から炭酸イオンとの関係が示唆された。ビビアナイトは、アルカリ金属、第 2 族元素、Al、Si の土壌のケイ酸塩鉱物に含まれる元素、Cr、Cd が排除傾向、P、Ti、Mn、Fe、Mo が高度に濃縮され、Co、Zn、As、Pb が弱い濃縮傾向を示した。これらの知見は、未解明な還元土壌中の元素の挙動を理解する基礎となる。

シデライトとビビアナイトの結果を比較すると、Fe、Mn、P、Mo、Co は濃縮傾向、Li、Na、K 等のアルカリ金属は希釈傾向、Al、Si の粘土鉱物に含まれる多量元素と Cd は希釈傾向で共通であった。一方、シデライトは Mg を除く Ca、Ba、Sr で濃縮か弱い濃縮傾向、ビビアナイトでは Zn、As、Pb 等の微量重金属が濃縮傾向となった。シデライトとビビアナイトは、比較的弱い還元的環

境で生成する。そのため、元素の親和性を比較した結果、比較的類似点が多かったと推察された。しかし、シデライトとビビアナイトに対する元素の親和性の異なる傾向は、シデライトとビビアナイトの異なる構成成分が関係している可能性がある。すなわち、シデライトでは炭酸イオン、ビビアナイトではリン酸イオンに対する元素の親和性が異なることが原因として考えられる。そこで、最初に、炭酸塩とリン酸塩鉱物に対する元素の親和性からシデライトとビビアナイトの親和性の違いを考察した。

土壤中に存在するカルサイト等の炭酸塩鉱物は、準安定で多くの形態となっており、主に溶液中の炭酸塩が析出して生成する。酸化的環境で生成するカルサイト等の炭酸塩の析出過程に金属イオンは影響する可能性がある。炭酸塩に対する最も大きな親和性をもつ元素は、Co、Cd、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Sr、U、Znで、金属汚染土壌で見出されている(Kabata-Pendias 2011)。Vochten and Geyes(1974)は、カルサイトの結晶中に Sr と Co が高濃度で存在することを明らかにした。シデライトと比較すると、これらの傾向は Co、Fe、Mn、Sr 等でシデライトと一致するが、Cd、Cu、Pb、Zn で異なっていた。これは、カルサイトとシデライトの構成成分である Ca と Fe(II)が異なり、シデライトでは還元条件で Fe(II)が必要なため、これらの金属が硫化物となりシデライトに移行しなかったと推察された。しかしながら、元素濃度が異なる土壌では、結核状のカルサイトで Ca の置換の割合が異なる(Vochten and Geyes 1974)。本研究で分析したシデライトは、上流にある鉱山の影響を受けた 1 圃場で産出されたものであるため、土壌中の元素濃度により元素の親和性が変化する可能性がある。一方、Romanek *et al.* (2009)は、Fe-Ca-Mg を含んだ溶液から炭酸塩を合成するとカルサイト-シデライトの固溶体が生成することを示した。このことから、ビビアナイトでは認められなかったシデライトの Ca の親和性は特有であると推察される。

一方、リン酸塩鉱物の結晶は、土壌中でほとんど形成されないため、リン酸塩に対する元素の親和性に関する報告は少ない。土壌中に最も多く存在するリン酸塩鉱物は、アパタイトとそれから派生する鉱物である。天然のアパタイトで微量元素が Ca を置換したことが報告されている。多くの微量元素(Ba、Bi、Cu、Li、Mn、Pb、Re、Sr、Th、U、Zn)が水和したリン酸塩鉱物に Fe³⁺や Al³⁺

とともに取り込まれる (McConnell 1979)。これらの傾向は、Fe、Mn、Pb、Zn の濃縮傾向はビビアナイトと一致した。Pb と Zn はリン酸塩と親和性がある可能性が示唆された。Pb のリン酸塩は、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩と比較し溶解度が低く、緑鉛鉱 ($Pb_5(PO_4)_3X$, $X = Cl, Br, OH, F$) の溶解度積は $10^{-84} \sim 10^{-72}$ の範囲で、リン酸と反応し緑鉛鉱の水酸化物 ($Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) が沈澱する (Ruby *et al.* 1994)。Ma *et al.* (1994) は CO_3^{2-} の存在で緑鉛鉱の水酸化物の生成は不安定になることを報告した。これらの事項は、Pb がシデライトでなくビビアナイトに対して親和性があることの原因と考えられた。

第2節 酸化還元で生成する Fe 鉱物に対する元素の親和性

シデライトとビビアナイトに対する元素の親和性は、複雑な還元状態にある土壤中の元素動態を把握する知見の一部となる。しかし、還元土壤中の元素の動態を把握するためには不十分であり、酸化還元により生成するその他の Fe 鉱物の親和性を考慮する必要がある。そこで、本研究で得られたシデライトとビビアナイトに対する知見に加え、既往の知見を含め還元土壤中の元素動態を考察した。

土壤中の元素の親和性に最も影響するのは土壤中の存在量が高い Fe のオキシ水酸化物である。土壤生成過程で生成する Fe のオキシ水酸化物には、土壤 pH と Eh が影響する。酸化還元により Fe は Fe(III) もしくは Fe(II) となるが、酸化と還元の繰り返しにより Fe のオキシ水酸化物は結核となることがある。その成分は、Fe と Mn が常に高いが、その他の元素濃度は結核の生成環境により変化する。通常、Fe のオキシ水酸化物は高い表面積をもつため、イオンの吸着に高い親和性をもち、特に微量元素は濃縮される。Norrish (1975) は土壤中で生成した酸化物に多くの微量元素が濃縮されていることを示した。Brummer *et al.* (1988) はゲータイトによる微量元素の吸着の反応速度を調べ、微量元素の吸着→固定には 1) 固液界面における金属の吸着、2) 固体内への金属の拡散、3) 鉱物粒子内の金属の結合と固定化の過程が含まれているとした。Vodianizkii (2006) は As、Cr、Ni が Fe のオキシ水酸化物に親和性があること、Schwertmann and Taylor (1977) は、ゲータイトに対する金属吸着の優先性が

Cu > Zn > Co > Pb > Mn となることを報告した。また、Fe 酸化物表面の変異荷電は、アニオンの吸着を促進する。Fe 酸化物のリン酸、モリブデン酸、セレン酸に対する高い吸着能力は広く認められるが、pH 依存性が高く、高 pH で吸着能力は低下する(Quirk and Posner 1975)。

金属イオンの S^{2-} による沈殿は、溶液中の S^{2-} と金属イオンの溶液濃度を規制する重要な反応である。ビビアナイトとシデライトは弱い還元条件下で生成するが、強還元土壌で生成するパイライト(FeS_2)に対する元素の親和性について、既往の知見を検討した。Morse *et al.* (1999)は Cd、Pb、Zn、Hg、Ni、Cu、Mn、As、Mo がパイライトと親和性があり、Cr は親和性がないことを報告した。Vochten and Geyes(1974)は、パイライト結核に Ca、Mg、Al、Ti、Ni、Mn 濃度が高いことを示した。Gregory *et al.* (2015)は、多くのパイライトを分析した結果、As、Ni、Pb、Cu、Co が 100~1000 ppm の範囲であり、Mo、Sb、Zn、Se が 10~100 ppm、Ag、Bi、Te、Cd、Au が 0.01~10 ppmであることを示した。各元素の平均的な土壌濃度を考慮すると、パイライトは As、Pb、Cu、Co、Mo、Sb との親和性が高いことが予想される。Morse *et al.* (1999)、Vochten and Geyes(1974)と Gregory *et al.* (2015)の結果をまとめると、パイライトは As、Pb、Cu、Co、Ca、Mg、Al、Ti、Mn、Mo、Sb で濃縮傾向があると予想された。

本研究で検討したシデライトとビビアナイトに加え、ゲータイトを含む Fe のオキシ水酸化物、パイライトの土壌の酸化還元により生成される Fe 鉱物に対する元素の親和性をまとめると表 4-1 になる。構成元素である Fe をはじめ Mn、Co、Mo は全ての鉱物で濃縮傾向となった。酸化的環境になるゲーサイトは、ほとんどの Cu、Cd、Pb、Zn 等の重金属に対する親和性が高いが、弱い還元で生成されるシデライトとビビアナイトでは排除、もしくは弱い濃縮傾向を示した。一方、還元が進行して生成されるパイライトは、Ca、Mg だけでなく、Cd、As、Pb、Sb 等の微量重金属が濃縮傾向にあった。硫化物の沈殿の予想される順序は、Cd、Zn、Pb の次にパイライトが沈殿する(Brennan and Lindsay 1996)。このことから、パイライトの沈殿前に微量金属が沈殿し、パイライトと親和性が低くなると予想したが、既往の知見は微量金属のパイライトに対する親和性が高いことを示していた。土壌中では酸化還元の順番とともに存在量も考慮す

る必要がある。Huerta-Diaz and Morse (1992)は、硫化物による沈殿の順序は重金属がより豊富な硫化鉄と共沈する自然条件下で通常観察されないことを報告した。パイライトが S^{2-} と硫化物の沈殿を形成する微量金属と親和性がある理由として、土壌の還元により急激に S^{2-} が多くなり、微量重金属の硫化物の沈殿が生成する前に、パイライトが生成したためと考えられた。

還元土壌中の元素の動態は、還元される元素だけでなくそれ以外の元素にも影響するため、酸化環境にある土壌と比較し明らかでない点が多い。本研究で検討したシデライトとビビアナイトも土壌中に存在する鉱物であるが、還元土壌に固有なものであり、それらに関するデータが非常に少なかった。これらに対する元素の親和性を新たな知見とすることで、還元土壌中の元素の動態は、より正確に検討することが可能になると思われる。特に、ビビアナイトは Mo に対して親和性が大きく P だけでなく Mo の水稲に対する可吸性に関係する可能性が示された。さらに、同じ酸化還元により生成するゲータイトやパイライトとの違いについても暗示することができた。これらの知見をさらに組み合わせることで、ペドロジーや食品の安全性、環境問題に対する有効な対策を展開していけると考えられる。一方、シデライトやビビアナイトの生成に関し、S の動態が少なからず影響していることが示唆された。今後、還元土壌中の元素の動態を詳しく把握するためには、元素の親和性だけでなく、S の動態に係る施肥や水管理等に関する影響を明らかにしていく必要がある。

表 4 酸化還元により生成する鉄鉱物に対する元素の親和性

Element	Oxic	←----->			Anoxic
	Goethite [†]	Siderite	Vivianite	Pyrite [‡]	
Li		▼	▼		
Na		▼	▼		
Mg	▼	▼	▼	▲	
Al		▼	▼	▲	
Si		▼	▼		
P	▲	▲	▲		
S		▼	▲	▲	
K		▼	▼		
Ca	▼	▲	▼	▲	
Sc		▲	▲		
Ti			▲	▲	
V			▬		
Cr	▲	▲	▼	▼	▲ Accumulate
Mn	▲	▲	▲	▲	▲ Accumulate
Fe	▲	▲	▲	▲	▲ Accumulate
Co	▲	▲	▲	▲	▲ Accumulate
Cu	▲	▼	▬	▲	▲ Accumulate
Zn	▲	▼	▲		
As	▲	▬	▲	▲	
Rb			▼		
Sr	▼	▲	▼		
Y		▲	▬		
Mo	▲	▲	▲	▲	
Cd	▲	▼	▼	▲	
Sn			▬	▲	
Cs			▼		
Ba	▼	▲	▼		
Pb	▲	▼	▲	▲	

[†] Quirk and Posner (1975)、Schwertmann and Taylor (1977)、Vodianizkii (2006)参照

[‡] Morse *et al.* (1999)、Vochten and Geyes(1974)、Gregory *et al.* (2015)参照
空欄はデータがないことを示す。

引用文献

- Adams SN, Honeysett SL 1964: Some effects of soil waterlogging on the cobalt and copper status of pasture plants grown in pots. *Aust J Agric Res.*, **7**, 29–42.
- Aide M 2005: Elemental composition of soil nodules from two alfisols on an alluvial terrace in Missouri. *Soil Sci.*, **170**, 1022–1033.
- Allen HE, JFu G, Deng B 1993: Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, **12**, 1441–1453.
- Arao T, Kawasaki A, Baba K, Mori S, Matsumoto S 2009: Effects of water management on cadmium and arsenic accumulation and dimethylarsinic acid concentrations in Japanese rice. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 9361–9367.
- Backes CA, McLaren RG, Rate AW, Swift RS 1995: Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **59**, 778–785.
- Berner R 1981: A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sediment. Petrol.*, **51**, 359–365.
- Bartelet RJ, James BR 1995: System for categorizing soil redox status by chemical field testing. *Geoderma*, **68**, 211–218.
- Blakemore LC, Searle PL, Darly BK 1987: Extractable iron, aluminum and silicon. In *Methods for Chemical Analysis of soils*, New Zealand Soil Bureau Scientific Report 10A, Eds. Blakemore L, pp. 71–76. DISR, Lower Hutt.
- Borch T, Kretzschmar R, Kappler A, Cappellen P V, Ginder-Vogel M, Voegelin A, Campbell K 2010: Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 15–23.
- Breemen NV, Buurman P 2002: Soil chemical processes. In *soil formation*. pp. 41–82, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Brennan EW, Lindsay WL 1996: The role of pyrite in controlling metal ion activities in highly reduced soils. *Geochim. Cosmoch. Acta*, **60**, 3609–3618.
- Brindley GW, Brown G 1980: Carbonates. In *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, pp.389–390, Mineralogical Society, London.

- Brummer GW, Gerth J, Tiller KG 1988: Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc, cadmium by goethite. *Soil Sci.*, **39**, 37–52.
- Castaing R 1961: The fundamentals of quantitative electron probe microanalysis. *Adv X-Ray Anal.*, **36B**, 169–203.
- Chen M, Ma LQ 2001: Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty florida soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 491–499.
- Childs CW 1975: Composition of iron-manganese concretions from some New Zealand soils. *Geoderma*, **13**, 141–152.
- Chuan MC, Shu GY, Liu JC 1996: Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH. *Water, Air and Soil Pollution*, **90**, 543–556.
- Codex Alimentarius Commission 2006: Report of the 29th session of the CODEX Alimentarius Commission. CODEX Alimentarius Commission, Alinorm 06/29/41.
- Codex Alimentarius Commission 2014: Joint FAO/WHO food standards program, codex alimentarius commission, Thirty-seventh Session, CICG, Geneva, Switzerland 4–18 July 2014.
- Deuel LE, Swoboda AR 1972: Arsenic Solubility in a Reduced Environment. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **36**, 276–278.
- Doner HE, Zavarin M 1997: The role of soil carbonates in trace and minor element chemistry. In *Soils and environment. Adv. GeoEcology 30*. Catena Verlag GMBH Eds. Auerswald et al., pp. 407–422., Reiskirchen, Germany.
- Doyle MO, Otte ML 1997: Organism-induced accumulation of iron, zinc and arsenic in wetland soils. *Environ. Pollut.*, **96**, 1–11.
- De Baar, H, Bacon M, Brewer P 1983: Rare-earth distribution with a positive Ce anomaly in the Western North Atlantic Ocean. *Nature*, **301**, 324–327.
- Dixit S, Hering JG 2003: Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4182–4189.
- Elderfield H, Upstill-Goddard R, Sholkovitz E 1990: The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 971–991.

- FAO 2006a: Guideline for soil description, fourth edition. pp. 1–97. FAO, Rome.
- FAO 2006b: World reference base for soil resources 2006. pp. 11–100. FAO, Rome.
- Ferguson and Gavis 1972: A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Res.*, **6**, 1259–1274.
- Gregory DD, Large RR, Haplin JA, Baturina EL, Lyons TW, Wu S, Danyushevsky L, Sack PJ, Chappaz A, Maslennikov VV, Bull SW 2015: Trace element content of sedimentary pyrite in black shales. *Econ Geol.*, **110**, 1389–1410.
- Goldschmidt VM 1923: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente (I), Vidensk. Skrifter. I. Math.-naturv. klasse, No.3, p.5.
- Goldstein S, Jacobsen S 1988: Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* **89**, 35–47.
- Heiberg L, Bender KC, Kjaergaard C, Jensen HS, Hansen HCB 2012: Vivianite precipitation and phosphate sorption following iron reduction in anoxic soils. *J. Environ. Qual.*, **41**, 938–949.
- Holford ICR, Patrick WH 1979: Effects of reduction and pH change on phosphate sorption and mobility in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**, 292–297.
- Huerta-Diaz MA, Morse JW 1992: Pyritization of trace-metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 2681–2702.
- International Society of Soil Science 1929: Minutes of the first commission meetings, International Congress of Soil Science, pp. 215–220. International Society of Soil Science, Washington, D. C.
- 岩佐 安 1959: 水田土壌中の灰白色炭酸鉄結核について, ペドロジスト, **3**, 53–58.
- Iyamuremye F, Dick RP 1996: Organic amendments and phosphorus sorption by soils. *Adv. Agron.*, **56**, 139–185.
- Kabata-Pendias A 2011: Trace elements in soils and plants. pp.65–92. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Kawabe I, Kitahara Y, Naito K 1991: Non-chondritic yttrium/holmium ratio and lanthanide tetrad effect observed in pre-Cenozoic limestones. *Geochem. J.* **25**, 31–44.

- Kawasaki A, Arai S 1996: Evaluation of digestion methods for multielemental analysis of organic wastes by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **42**, 251–260.
- Khalid RA, Patrick WH, DeLaune RD 1977: Phosphorus sorption characteristics of flooded soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**, 305–310.
- King HB, Torrance JK, Bowen LH, Wang C 1990: Iron concretions in a typical Dystrichrept in Taiwan. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 462–468.
- Kirk G 2004: *The biogeochemistry of Submerged Soils*. pp. 1–258. John Wiley & Sons, Chichester.
- Kyuma K 2004: Fundamental chemical reactions in sub-merged paddy soils. In *Paddy soil science*. pp. 60–81, Kyoto University Press, Kyoto.
- Lindsay W 1979a: Phosphates. In *Chemical equilibria in soils*, pp. 162–209. The Blackburn press, Caldwell, New Jersey.
- Ma QY, Traina SJ, Logan TJ, Ryan JA 1994: Effects of NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , and CO_3^{2-} on Pb^{2+} Immobilization by Hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 408–418.
- McConnell D 1979: Biogeochemistry of phosphate minerals. In *Biogeochemical Cycling of Mineral-Forming Elements*. Eds. Trudinger PA, Swaine D, pp.163–204. Elsevier, Amsterdam.
- McKelvey VE 1973: Abundance and distribution of phosphorus in the lithosphere. In *Environmental phosphorus handbook*. Eds. Griffith EJ et al., pp.13–32. John Wiley & Sons, New York.
- McKenze RM 1975: Mineralogy and chemistry of soil cobalt. In *Trace elements in soil-plant-animal systems*. Eds. Nicholas DJD, Eagan AR, pp. 83–93. Academic Pr., New York.
- McKenze RM 1980: The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.*, **18**, 61–73.
- Mehra OP, Jackson ML 1960: Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite–citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.*, **7**, 317–327.
- Menzies 2007: Redox processes and attenuation of metal availability in soils. In *Natural attenuation of trace element availability in soil*. Eds. Hamon R et al.,

- pp.137–156. CEC press, New York.
- Morse JW, Arakaki T 1993: Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite(FeS). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 3635–3640.
- Morse JW, Luther III GW 1999: Chemical influences on trace metal–sulfide interactions in anoxic sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3373–3378.
- Mozley PS 1989: Relation between depositional environment and the elemental composition of early diagenetic siderite. *Geology*, **17**, 704–706.
- Murano H, Takata Y, Isoi T 2015: Origin of the soil texture classification system used in Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **61**, 688–697.
- Nair PS, Logan TJ, Sharpley AN, Sommers LE, Tabatabai MA, Yuan TL 1984: Interlaboratory comparison of a standardized phosphorus adsorption procedure. *J. Environ. Qual.*, **13**, 591–595.
- Norrish K 1975: The geochemistry and mineralogy of trace elements. In Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems. Eds. Nicholas DJD, Egan AR, pp.55–82. Academic Press, New York.
- Neubauer SC, Emerson D, Megonigal JP 2007: Microbial oxidation and reduction of iron in the root zone and influences on metal mobility. In Biophysico–Chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments. Eds. Violante A, Huang PM, Gadd GM, pp. 339–372. John Wiley & Sons, Hoboken.
- 日本ペドロジー学会 1997: 土壌調査ハンドブック, pp.67, 博友社, 東京.
- Ohta A, Kawabe I 2000: Theoretical study of tetrad effects observed in REE distribution coefficients between marine Fe–Mn deposit and deep seawater, and in REE(III)–carbonate complexation constants. *Geochem. J.*, **34**, 455–473.
- Pansu M, Gautheyrou J. 2003: Phosphorus. In Handbook of soil analysis, pp. 793–834. Springer, Netherlands.
- Patrick WH, Jugsuhinda A 1992: Sequential Reduction and Oxidation of Inorganic Nitrogen, Manganese, and Iron in Flooded Soil. *Soil Sci Soc Am J*, **56**, 1071–1073.
- Patrick WH, Reddy CN 1978: Chemical changes in rice soils. In Soils and Rice, Ed. IRRI, pp. 361–379. IRRI, Los Banos, Philippines.

- Peck TR, Soltanpour PN 1990: The principles of soil testing. In soil testing and plant analysis 3rd ed. Eds. Westerman RL, pp.3–9. Soil Science Society of America, Wisconsin.
- Peppard DF, Mson GW, Lewey S 1969 : A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides (III). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 2271–2272.
- Plummer LN, Busenberg E 1982: The solubilities of calcite, aragonite, and vaterite in CO₂–H₂O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃–CO₂–H₂O. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **46**, 1011–1040.
- Ponnamperuma FN 1972: The chemistry of submerged soils. *Adv. Agron.* 24. 29-86.
- Postma D 1982: Pyrite and siderite formation in brackish and freshwater swamp sediments. *Am. J. Sci.*, **282**, 1151–1183.
- Quantin C, Becquer T, Rouiller JH, Berthelin J 2001: Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol. *Biogeochem.*, **53**, 323–340.
- Quirk, JP, Posner, AM 1975: Trace" element adsorption by soil minerals, in Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems. Eds. Nicholas DJD, pp.95–108. Academic Press, New York,.
- Rai D, Sass BM, Moore DA 1987: Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. *Inorg. chem.*, **26**, 345–349.
- Reisenauer HM, Tabikh A, Stout PR 1962: Molybdenum Reactions with Soils and the Hydrous Oxides of Iron, Aluminum, and Titanium. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **26**, 23–27.
- Romanek CS, Jimenez-Lopez C, Navorro AR, Sanchez-Roman M, Sahai N, Coleman M 2009: Inorganic synthesis of Fe-Ca-Mg carbonates at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 5361–5376.
- Ruby MV, Davis A, Nicholson A 1994: In Situ Formation of Lead Phosphates in Soils as a Method to Immobilize Lead. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 646–654.
- Sah RN, Mikkelsen DS 1989: Phosphorus behavior in flooded-drained soils: I. Effects on phosphorus sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**, 1718–1722.
- Salutsky, M.L. 1959. Precipitates: Their Formation, Properties, and Purity. In *Treatise*

- on Analytical Chemistry, Part I, Vol. 1. Eds. Kolthoff IM, Elving PJ, pp. 733–766. John Wiley and Sons, New York.
- Schink B 2006: Microbially Driven Redox Reactions in Anoxic Environments. *Engineering in Life Sciences*, **6**, 228–233.
- Schlesinger WH 1982: Carbon storage in the caliche of arid soils: A case study from Arizona. *Soil Sci.*, **133**, 247–255.
- Sholkovithz E 1992: Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci, Lett.*, **114**, 77–84.
- Schollenberger CJ, Simon RH 1945: Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil-ammonium acetate method. *Soil Sci.*, **59**, 13–24.
- Schwertmann U, Taylor RM 1977: Iron oxides, In Minerals in Soil Environments. Eds. Dixon JB, Weed SB, pp.379-438. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Sims JT, Pierzynski GM 2005: Chemistry of Phosphorus in soils. In Chemical processes in soils. Eds. Tabatabai MA, Sparks DL, pp. 151–192. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Smith RM, Martell AE 1976: Inorganic ligands. In Critical stability constants, Volume 4: Inorganic complexes, pp. 1–130. Plenum Press, New York.
- Stiles CA, Mora CI, Driese SG 2003: Pedogenic processes and domain boundaries in a vertisol climosequence: evidence from titanium and zirconium distribution and morphology, *Geoderma*, **116**, 279–299.
- Taira H, Kitano Y, Kaneshima K. 1979: Growth rate of terrestrial ferro-manganese nodules formed in the limestone area of Ryukyus Islands, *Geochem. J.*, **13**, 301–315.
- Thanabalasingam P, Pickering WF 1986: Arsenic sorption by humic acids. *Environ Pollut.*, **12**, 233–246.
- Thompson A., Chadwick OA, Boman S, Chorover J 2006: Colloid mobilization during soil iron redox oscillations. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 5743–5749.
- 戸上和樹, 中井信, 小原洋 2004: 斑鉄周辺の微量重金属の集積, 土肥誌, 75, 701–705.

- Turner DR, Whitfield M, Dickson AG 1981: The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim Cosmochim Acta*, **45**, 855–881.
- Vadas PA, Sims JT 1998: Redox status, poultry litter, and phosphorus solubility in Atlantic Coastal Plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**, 870–876.
- Vochten RC, Geyes IG 1974: Pyrite and calcite in septarian concretions from the Rupelian clay at Rumst (Belgium) and their geochemical composition, *Chem. Geol.* **14**, 123–134.
- Vodianizkii YN 2006: The composition of Fe-Mn nodules as determined by synchrotron x-ray analyses (review publications). *Eurasian Soil Sci.*, **39**, 147–156.
- White AF 1995: Chapter 9 Chemical weathering rates of silicate minerals in soils. In *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. Reviews in Mineralogy Volume 31*, Eds. White AF, Brantley S L, pp. 407–462. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- White WM 2013: Trace elements in igneous processes. In *Geochemistry*, pp. 268–320. Wiley-Blackwell, Hoboken, New Jersey
- YoungDo N, Park HI 2010: A study on adsorption of Pb, Cu, Zn and Cd onto natural clay. *Int. J. Environ. Res.*, **5**, 413–424.
- Zhang C, Ge Y, Yao H, Chen X, Hu M 2012: Iron oxidation-reduction and its impacts on cadmium bioavailability in paddy soils: a review. *Front. Environ. Sci. Eng.*, **6**, 509–517.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、指導教授の南條正巳教授には分析・測定や資料の提供など多岐にわたり熱心なご指導およびご助言をいただき、心からお礼を申し上げ、感謝の意を表します。また、本論文の作成にあたり、貴重なご助言を賜りました東北大学大学院農学研究科 金山喜則教授、本間香貴教授に謹んで感謝申し上げます。

また、農研機構東北農業研究センターの三浦憲蔵グループ長には、サンプルの採取や土壌調査だけでなく、論文に関する助言を頂きました。東北大学農学部技術部 伊藤久美子氏には、微細形態の観察のご支援を頂きました。東北大学大学院農学研究科 菅野均志助教、秋田県立大学 高橋正教授、さらに土壌立地学研究室の学生の皆様には、ご助言とともに、様々な面でご協力を頂きました。ここに心より感謝申し上げます。