

# 土壌無機非晶質物質の分析

## —分別抽出法による同定と定量—

児玉秀臣<sup>1)</sup>

### 1. はじめに

土壌の構成物は有機物と無機物とからなる。固体無機構成物に限れば、主として結晶質鉱物からなることは既知の事実であるが、それ以外にしばしば無視できない量の“非晶質物質”の存在が近年とくに注目されてきた。その理由は土壌という系全体の性質の多様性に“非晶質物質”が大きく貢献している点にある。“非晶質物質”は表面活性が大きいから、比較的少量でも土壌の物理的、化学的並びに生物学的反応性に及ぼす影響は大きい。

結晶質鉱物に対してはX線回折法という強力な分析手段があるが、“非晶質物質”にはそれに匹敵する分析方法がない。“非晶質物質”が永く無視されがちであったのは適当な解析方法を欠くことに原因する。“非晶質物質”は一般に結晶質鉱物に比べて溶解度が大きい。この溶解度の差を利用して“非晶質物質”を結晶質鉱物から溶脱分離させることが可能である。現在広く用いられている分別抽出法はこの原理に基づく。化学試薬の選択や抽出方法の実際等とともに結果に影響するから一義的な結論を得ることは容易でない。溶解しているので、抽出液中の元素組成から推測がある程度できて、固体であった“非晶質物質”本来の構造を知る手がかりは失われている。詳細なデータプロセスが迅速で簡易に最近できるので、処理前後の試料のスペクトルから差スペクトルを構築することはそれ程困難でなくなった。赤外線吸収やX線回折データにこの方法が応用され、化学処理によって溶脱された物質に属するスペクトルを求めて“非晶質物質”の同定確認に役立っている(Wada and Greenland, 1970; Schulze,

1981; Kodama and Wang, 1989)。本体を極め難い、いわば影のような存在の“非晶質物質”を直接に観察したり分析できる機会は限られるので分別抽出法は便宜的な利用価値がある。厳密性を多少欠いても数少ない“非晶質物質”に関する情報であるので貴重なデータとして役立つ例が多い。

この小論では、比較的広く利用されている分別抽出法に焦点を絞り、“非晶質物質”の特性に応じた個々の方法の詳細を紹介して読者の実際応用への手がかりとしたい。

### 2. 非晶質と結晶質

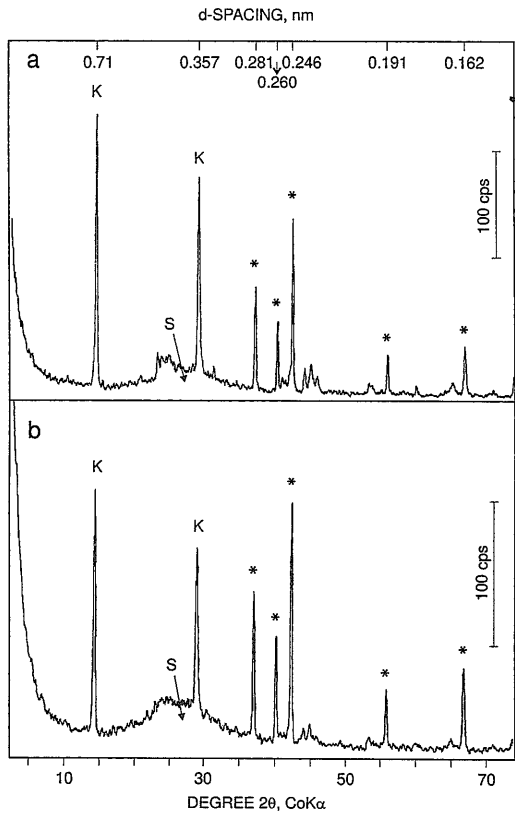
固体に果して完全な非晶質ということがあるか？

この論議だけでも一論文になりそうな課題である。否定論者は非晶質という形容詞を固体に用いるのを嫌い、短距離-長距離秩序(short-range/long-range order)で固体の結晶度を論ずべきだと主張する。一方肯定論でも非晶質物質は認めるが非晶質鉱物は論外と、鉱物は本来三次元的結晶秩序を保つものという正統的概念に基づいて批判する。するとここで扱おうとしている大変曖昧な物質は一体何であろうか？

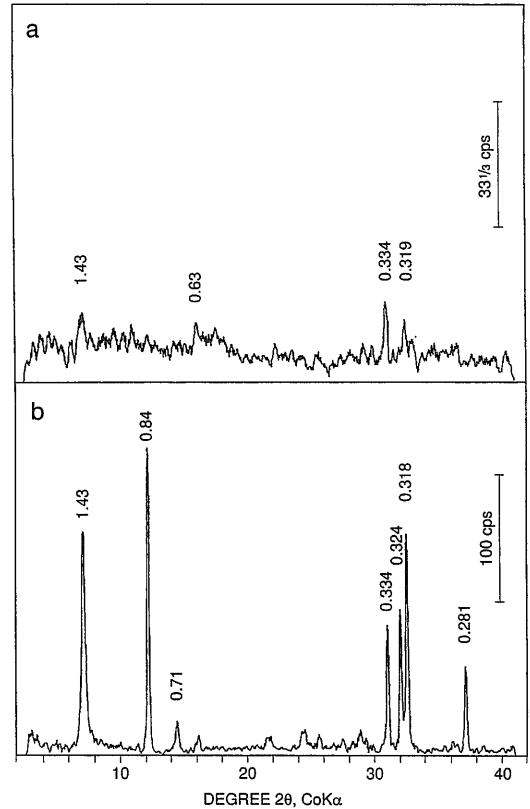
鉱物学の研究に欠かせないX線回折法を用いてもこの“曖昧な物質”は厳密なブラッグ反射を与えないか、与えても反射数が極めて少なく、その上反射強度が巾広く弱いので普通の同定法があまり通用しない。正常のブラッグ反射の代りに、物質の平均構造に基づくX線散乱が、いわゆるハロー図形としてバックグラウンドに現われる。散乱X線の強度は一般に弱いから量による強度変化も小さい(第1

1) Centre for Land and Biological Resources Research, Research Branch, Agriculture & Agri-Food CANADA, Ottawa, Ontario, KIA 0G6

キーワード：化学溶解法、分別化学溶脱法アロフェン、イモゴライト、フェリハイドライト、オパールシリカ、鉄銹、土壌有機複合体、コーティング



第1図 無定方位法によるX線粉末回折線図。  
 カオリナイト(K)+シリカゲル(S)+酸化亜鉛  
 (内部標準として)の機械的混合物。  
 a : K : S : ZnO = 2.5 : 6.5 : 1.0  
 b : K : S : ZnO = 4.5 : 4.5 : 1.0  
 \* : ZnO による回折線を示す。  
 CPS : Counts per second.



第2図 チロン処理前後のX線回折線図(定方位法)ポド  
 ズル土壌B層からの粘土フラクション。  
 格子間隔はnm。  
 CPS : Counts per second. a : 処理前 b : 処理後.

図参照)。このように“曖昧な物質”は正体のつかみにくいものであるが、土壌中には無視できない量のこういった物質が存在することは事実である。自然条件の多様性を考慮すれば、それら物質の化学組成も極めて多岐にわたると想像しても不思議ではないが、これは非晶質物混合体としての化学組成に言えることで非晶質物質個々の組成は比較的狭い範囲に限られた原子比を保つ。“曖昧な物質”の正体解明に大きな貢献をしてきたものがこれから述べる分別抽出法で知られる化学処理であった。溶解度の差を利用して結晶質と非晶質との境界を決める方法であるから、選んだ試薬や実験操作によって境界が変動する可能性がある。しかし一方の非晶質-結晶質の境界自体漸移的なものと私は信ずるので抽出法の違いでおこる境界の変動は決定的な欠点とは思えない

い。要は高い精度よりも、どのようにして“非晶質物質”と取組めば意味ある解析ができるかという点を重視しているといえよう。この小論で用いられる“非晶質物質”を定義すると、土壌を構成する無機物質中X線に対して正常に結晶質物質として反応しないもの—通例X-ray amorphousといわれるもの—に限る。

### 3. コーティング剤としての非晶質物質

機械的な混合物として非晶質物質が他の構成鉱物と共存する場合、X線回折パターンに非晶質物質によるハロー図形が認められる(Kodama & Wang, 1989)。この場合第1図の如く無定方位試料を使用すべきで定方位試料にするとハロー図形がほとんど認められない。限られた経験から判断して、少なくとも15~20%(重量)程度の非晶質物質が存在しな

いとハロー図形がはっきりと認められない。

機械的な混合物でなく鉱物粒子の表面を非晶質物質がコーティングしている場合のX線回折パターンは第1図とは全く違って極めて不明瞭になる(第2図a)。辛うじてピーク4本が認められる組成鉱物の存在がある程度推測されるだけであった。この試料はすでに $H_2O_2$ 処理で土壌有機物を分解、さらに脱鉄処理が施されてある。他の溶脱法を応用して試料を“洗って”みると第2図bに見られるパターンが得られた。溶脱された元素とその量は、Si: 5.18%, Al: 10.05%, Fe: 0.87%であった。第2図aと第2図bに見られるパターンの極めて対照的な違いは、結晶質物質である鉱物のX線回折を妨げていた非晶質物質が鉱物粒子表面から化学処理によって除去されたためと考えざるを得ない。第2図bのパターンから構成鉱物として、パーミキュライト、カクセン石、セキエイ、セイチョウ石、シヤチョウ石が同定できた。第2図aと第2図bのパターンの比較からコーティングの度合が鉱物種によって異なる様子わかる。コーティングしている非晶質物質は主としてSi-Al系のものでFe系のものはほとんどこの場合関与していないようであった。一般に記録されるX線回折パターンは第1図と第2図aに示したパターンの中間に相当するもので、回折線の強度から評価される結晶鉱物全量の100%からの偏りを非晶質物質と推定して分割抽出法を適用するかしないかの判断の目安にする。

#### 4. 分別抽出法

本来分別抽出法は非晶質物質の除去だけを目的としたものでなく、ある特定の鉱物を除去することも含めて考案されてきた。過去80年間に数多くの方法が修正改善されてきた。抽出剤として用いられる試薬の性質から分別抽出法を分類すると(a)アルカリ、(b)酸、(c)複合体形成、(d)還元 of いずれかの処理反応またはそれらの組合せからなっている(第1表)。このうち比較的広く利用され、また私の研究室で使用経験してきた分別抽出法に限って(第2表)、それらの実験条件の実際を参考のためにここに記述したい。各抽出法の原理と基本は原著論文(第1表、第2表参照)によるべきであるが、抽出結果は実験の実際の操作方法に左右されるからである。

#### 4.1 NaOH 法

試料(50~100 mg 程度)をステンレス製ビーカー(500 ml)に秤量し、0.5N NaOH 50 mlを加えたのち内容物を含めて容器全体の重量を計る。ホットプレート上に置いて、突沸しないよう注意しながら煮沸温度にできるだけ早く到達させる。2.5分間煮沸したのちホットプレートから降し水浴中で急冷室温に戻す。紙タオルで外側の水分をぬぐい取ったのち秤量して減量分を蒸留水で補正する。内容物全体をよく攪拌してからすばやくプラスチック製のピペットで定容量(20~30 mlが適量)の内容物を40 mlポリプロピレン製遠心管に移す。遠心分離したのち上澄み液の適量を用いて原子吸光法でSiやAlなどの抽出元素を定量する。もしSiが少量の場合には比色法の方が精度が高い。

#### 4.2 $Na_2CO_3$ 法

試料(50~100 mg 程度)を50 mlポリプロピレン製遠心管に秤量し、5% $Na_2CO_3$ 溶液40 mlを加え栓をよくしてから往復振とう器上に水平に置いて、室温で16時間振とうする。遠心分離のあと上澄み液は元素分析のために保存する。沈殿物へ新たに5% $Na_2CO_3$ 溶液40 mlを加え上記の方法で振とう後遠心分離する。この操作を元素の溶解量が小さく一定になるまで反復する。室温反応が限界点に到達したら、温浴での抽出に移る。沈殿物に5% $Na_2CO_3$ 溶液40 mlを加え100°Cの温浴中で時折振とうさせながら2時間反応させる。反応処理後遠心分離して、上澄み液は元素分析のために保存、沈殿物は反復操作の対象となるのは上記の通りである。但し実験条件は100°Cで2時間の反応で溶解量の変化が小さくなるまで(実験目的によって程度が異なる)操作を繰り返す。室温、温浴処理で得られた全上澄み液中のある元素の集積値をその元素の溶解量とする。

#### 4.3 TIRON 法

抽出処理に用いられる試薬0.1 Mチロン(またはタイロン)溶液は次のようにして準備する。チロン( $C_6H_4Na_2O_8S_2$ )31.42 gを11プラスチック製ビーカーに秤量し、約800 mlの水を加えて溶解する。この時点で溶液は淡黄褐色を呈し、pHは5.5前後である。一方別のプラスチック製ビーカーに0.5 M  $Na_2CO_3$ 溶液100 mlを用意して、これを先のチロン溶液に攪拌しながら加える。混合液は緑色に変わり

第1表 主要分別抽出法

分類	抽出法	抽出法に用いられる試薬と処理温度(時間)	主要文献
a	NaOH Method	1 5% NaOH 95°C 20min 2 0.5N NaOH -100°C 4hrs 3 0.5N NaOH 100°C 2.5min	1 Munoz Taboadela (1953) 2 Foster (1953) 3 Hashimoto and Jackson (1960)
a	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Method	1 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -20°C 16hrs 2 5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -20°C (16hrs)/-100°C (2hrs)	1 Mitchell and Farmer (1962) 2 Follet et al. (1965)
b	HCl Method	0.02N HCl -20°C* 10-15min	Deb (1950)
a + b	Segalen's Method	8N HCl/0.5N NaOH -20°C (30min)/-100°C (5min)	Segalen (1968)
c	Acid Oxalate Method	1 0.2M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.2M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -20°C ~ 60min 2 0.2M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.2M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -20°C 2-4hrs under sunlight 3 0.2M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.2M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -20°C 2-4hrs in dark 4 0.15M Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.15M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 90°C 2hrs 5 0.15M Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 30°C 1hr	1 Tamm (1922) 2 Deb (1950) 3 Schwertmann (1959) 4 Henmi and Wada (1976) 5 Higashi and Ikeda (1974)
c	Acetic Acid Method	25% CH <sub>3</sub> COOH 20-100°C 4-12hrs	Chester and Hughes (1967)
c	Oxalic Acid Method	3% H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -20°C 18hrs	Ball and Baumont (1972)
c	Alkaline Tiron Method	0.1M C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> 80°C 1hr	Biermans and Baert (1977)
c	Pyrophosphate Method	1 0.1M Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 2 0.1M K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1 McKeague (1967) 2 Ball and Baumont (1972)
d	H <sub>2</sub> S - H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Method	NH <sub>4</sub> OH + H <sub>2</sub> S + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 80-90°C	Drosdoff (1941)
d	Hydroxylamine Method	0.25M NH <sub>2</sub> OH.HCl + 0.25M HCl 50-70°C 15min-4hrs	Chao and Zhou (1983)
c + d	Na-Dithionite Method	1 0.2N Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> + 1N NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Solid) 40°C 30-50min 2 0.3M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> + 1M NaHCO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Solid) 80°C 15min 3 0.2M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> + 5% Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -50°C 30min 4 0.3M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -20°C 16hrs 5 Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> + Fe-3 specific Versene + Citric acid + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Solid) 80-90°C 5-10min	1 Deb (1950) 2 Mehra and Jackson (1960) 3 Coffin (1963) 4 USDA (1972) 5 Aguilera and Jackson (1953)
c + d	Al-NH <sub>4</sub> -Tartrate Digestion Method (Dion's Method)	Al (Solid) + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> boiling 10-45min	Dion (1944)
c + d	Mg-K-Oxalate Method (Jeffries' Method)	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Mg (Solid) 90-95°C 3-5min	Jeffries (1946)
c + d	Na <sub>2</sub> S-Oxalic Acid Treatment	Na <sub>2</sub> S + NH <sub>4</sub> Cl + H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 80-90°C	Truong et al. (1936)
c + d	Combined Oxalate Treatment	Acid Oxalate (Tamm) + Na-Dithionite (Deb)	Duchaufour and Souchier (1966)

第 2 表 選別された抽出法の特性一覽

抽出法	試 薬	抽出試薬の PH	溶脱物の量と抽出試薬の重量比	抽出に適当な主要元素	参考文献
NaOH	0.5N NaOH	~ 13.7	1/1000 ~ 1/500	Si, Al	Hoshimoto and Jackson (1960)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11.4	1/1000	Si, Al	Follett et al. (1965)
SEGALEN	8N HCl/0.5N NaOH	8mol(H <sup>+</sup> )/-13.7	1/100	Si, Al, Fe	Segalen (1968)
TIRON	0.1M C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> 1,2-dihydroxybenzene 3,5-disulfonic acid disodium salt	10.5	1/1000	Si, Al, Fe, Mg	Biermans and Baert (1977) Kodama and Jaakkimainen (1982) Kodama and Ross (1991)
DCB	0.3M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 1M NaHCO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Solid)	7.5	1/400	Fe (Al)	Mehra and Jackson (1960)
PYROPHOSPHATE	0.1M Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9.5	1/100	Fe, Al	McKeague (1967)
OXALATE	0.2M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.2M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.0	1/40	Fe, Al (Si)	Tamm (1922) Schwertmann (1964)
HYDROXYLAMINE	0.25M NH <sub>2</sub> OH-HCl 0.25M HCl	- 1.0	1/250	Fe, Al (Mg)	Chao and Zhou (1983) Ross et al. (1984)

pHは約10.2に上昇する。この混合液に4M NaOH 溶液を1回に0.1~0.2 ml の割合で攪拌しながら加えて pH を10.5にする。今までの経験によると約23~24 ml の4M NaOH 溶液を必要とする。水を加えて全容量を1lとして30分間放置する。溶液の色は再び淡黄褐色になる。使用寸前に pH をチェックし必要があれば調整(NaOH 溶液で)して pH を10.5にする。冷蔵庫中に保存すれば、こうして用意したチロン溶液は3ヵ月間使用可能であった。

試料25 mg を50 ml ポリプロピレン製の遠心管に秤量し、それに0.1 M チロン溶液30 ml を加え、容器ごとの重量を記録しておく。遠心管の口を栓で軽くカバーしてから80°Cの温湯浴に浸し、時々遠心管を振とうして試料をよく溶液と混合させながら1時間抽出処理を続ける。処理終了後直ちに水浴に浸して室温へ冷却、栓を外し外側の水をよくぬぐってから秤量、必要があれば減量分の水を加えて補正する。遠心分離(17,600×g 10分間)して上澄み液20 ml をピペットで採取して元素分析に供する。溶解元素に Fe を多く含む場合処理後のチロン溶液は暗褐色を呈し遠心分離後、上澄み液の透明度が明瞭でなくなる。高い pH という条件も考え合わせれば試料粒子がよく分散していて、全粒子が沈積していない可能性がある。この危険をさけるために高速遠心分離はチロン法に不可欠の場合が多い。

#### 4.4 DCB 法

試料(50~100 mg 程度) を40 ml ポリプロピレン製遠心管に秤量し、それに0.3 M クエン酸ナトリウム(Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) 溶液20 ml と1 M 炭酸水素ナトリウム(NaHCO<sub>3</sub>) 溶液2.5 ml を加える。超音波を用いて試料と溶液をよく混合させたのち遠心管に栓をして80°Cの温浴中に浸す。4~5分後、温浴から取り出し栓をとり、約0.2 g の亜ニチオン酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 粉末を、あらかじめ用意した秤量スプーンにとり手早く遠心管に投入、栓をして手で振とう、再び80°Cの温浴に戻す。2~3分の間隔で軽く手で振とうしては温浴に浸し、処理を15分間続ける。処理が終了したら直ちに水浴槽に浸して室温に冷却、そして遠心分離(950~1700×g で15分間)する。上澄み液20 ml をピペットで採取して元素分析のために保存する。沈殿物がまだ酸化鉄によって赤味を帯びている場合は上記の処理操作を繰り返す

必要がある。

#### 4.5 DC 法

試料(100~250 mg 程度)を40 ml ポリプロピレン製遠心管に秤量し、それに0.3 M エン酸ナトリウム( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )溶液25 ml と亜ニチオン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )粉末0.4 g を加える。よく栓をしてから往復振とう器上に水平に置いて、室温で16時間振とうする。栓をはずして遠心分離(500×g 15分間)、上澄み液を分析に保存する。DCB 法と同様にもし沈殿物がまだ酸化鉄による赤味を帯びた色をしている場合、抽出処理を繰り返す必要がある。

#### 4.6 PYROPHOSPHATE 法

試料(300 mg 程度)を50 ml ポリプロピレン製の遠心管に秤量し、それに0.1 M ピロリン酸ナトリウム( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )溶液30 ml を加え、栓をして往復振とう器で16時間室温で振とうする。遠心分離(20,000×g 10分間)後、適量の上澄み液を採取元素分析する。

#### 4.7 OXALATE 法

0.2 M シュウ酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ )溶液(A)と0.2 M シュウ酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )溶液(B)を用意し、溶液(A)と溶液(B)を7:5.3の割合で混合する。混合溶液のpHが3になるように溶液(A)または溶液(B)を用いて調整する。混合調整した酸性シュウ酸アンモニウム(Acid ammonium oxalate)溶液10 ml を試料(100~250 mg 程度)の入ったプラスチック製25 ml 遠心管に加える。栓をしてから暗箱に納め振とう器にのせて室温で4時間振とうする。処理後遠心分離(500×g 10~15分程度)して適量の上澄み液を用いて元素分析を行う。

#### 4.8 HYDROXYLAMINE 法

0.25 M ヒドロキシルアミン塩酸塩( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ )溶液と0.25 M 塩酸(HCl)の1:1混合溶液を用意する。試料(100 mg 程度)を40 ml ポリプロピレン製の遠心管に秤量し、これに上記の混合液25 ml を加える。栓をして往復振とう器を用いて16時間室温で振とう後、遠心分離(15,000×g 10分間)、適量の上澄み液を用いて元素分析を行う。近年効率のよいマイクロサイズの粒子を分離できる濾過器があるので遠心分離器の代りに用いることも可能である。これはこの方法にだけ限るものでなく他の抽出法で遠心分離する時に応用しうる。

## 5. 抽出効果の検討

### 5.1 処理操作の確立と評価基準

適当な分別抽出法を選び、詳細な処理操作過程を実験室の条件に合わせて確立したら、当然のことながら処理操作を評価する基準を用意する必要がある。一例をあげると、一組の参考試料を準備して、応用可能な抽出法を参考試料に試み、抽出元素量を記録しておく。これらの値は処理操作の評価基準としてまた基準維持のため役立つ。

### 5.2 抽出効果

一つの分別抽出法が溶解抽出したい物質に対して効果的に働いているかどうか判断する目安として次の二点が考えられる。(1)溶解したい物質の組成元素に対して分別抽出しないこと、いいかえれば物質の元素組成比に対応して元素が抽出されること。(2)溶解量の大小。例えば、第3表で見られるようにNaOH法とTIRON法ともに摩砕したカオリナイトからほぼ1:1の割合でSiとAlを溶脱している。この割合はカオリナイトのSi/Alと同じで、双方ともSiとAlに関する限り分別抽出していない。溶解量から見るとNaOH法が多少効果的のように思える。しかし他の方法で検討してみるとNaOH法は非晶質のみならず結晶質の一部を溶かしているようであった(Kodama et al., 1989)。同じ試料に対するOXALATE法の結果をみると、溶解量が小さいだけでなく、Si/Alの溶脱比が1/10でAlを特に分別抽出している。この主因は抽出溶剤のpH(=3)が低いことによる。オパールンシリカに対するOXALATE法の溶脱量をTIRON法やNaOH法の溶脱量と比較してみるとその特徴が明瞭である(第3表)。フェロマグネシア系の物質にはNaOH法は適さないが、TIRON法やOXALATE法は適用できる。第3表からもわかるようにTIRON法とOXALATE法はフェリハイドライト、アロフェン、イモゴライトに対してほぼ同等の抽出効果を示した。しかし意外なことにTIRON法は相当量のキブサイトを、OXALATE法は多量のジテツ鉱と結晶質鉱物を溶解する。抽出法の特性をあらかじめ調べてから未知の系に応用しないと意外な元素が多量に抽出され誤診をまねく結果となる。

DCBまたはDC法はFeを選択的に抽出するように工夫されたものであるから、Fe以外の元素抽

第3表 主要抽出法による参考試料からの元素溶脱量

参考試料	NaOH		TIRON			OXALATE			DCB	
	Si	Al	Si	Al	Fe	Si	Al	Fe	Al	Fe
	----- % -----									
OPALINE SILICA	39.7	-	37.9	-	-	0.1	-	-	-	-
OPAL, ARIZONA	27.8	tr	3.8	tr	0	0	-	-	-	-
ALUMINUM HYDROXIDE	-	-	-	22.1	-	-	21.5	-	-	-
GIBBSITE <2 μm	-	28.2	-	13.8	-	-	1.2	-	0.6	-
FERRIHYDRITE (1)	-	-	-	-	41.7	-	-	47.4	-	-
FERRIHYDRITE (2)	-	-	-	-	36.3	-	-	40.3	-	-
GOETHITE <2 μm	-	-	-	-	1.2	-	-	1.5	-	58.2
MAGNETITE <44 μm	-	-	-	-	0.3	-	-	53.7	-	-
ALLOPHANE	-	-	11.4	16.5	5.0	11.5	16.3	5.3	-	-
IMOGOLITE	-	-	7.3	10.3	1.2	6.8	9.6	1.4	-	-
GROUND KAOLINITE	17.1	16.7	12.7	12.9	-	0.5	5.5	-	-	-

第4表 参考土壌試料から DCB, OXALATE, TIRON, PYROPHOSPHATE 法による Si, Al, Fe の溶脱

土壌試料	DCB		OXALATE			TIRON			PYROPHOSPHATE		Fe <sub>d</sub> -Fe <sub>o</sub>	Fe <sub>o</sub> -Fe <sub>p</sub>	$\frac{(Al_o - Al_p)}{Si_o}$	$\Delta Si = Si_t - Si_o$
	Fe <sub>d</sub>	Al <sub>d</sub>	Fe <sub>o</sub>	Al <sub>o</sub>	Si <sub>o</sub>	Fe <sub>t</sub>	Al <sub>t</sub>	Si <sub>t</sub>	Fe <sub>p</sub>	Al <sub>p</sub>				
	----- % -----													(%)
F88	34.7	-	2.1	-	-	-	-	-	1.7	-	32.6	0.4	-	-
F90	13.5	-	7.2	-	-	-	-	-	0.2	-	6.3	7.0	-	-
66134A	21.1	-	11.2	-	-	-	-	-	0.6	-	9.9	10.6	-	-
66155B	14.6	-	11.3	-	-	-	-	-	0.4	-	3.3	10.9	-	-
6551	19.5	-	15.0	-	-	-	-	-	12.3	-	4.5	2.7	-	-
BS1	14.1	10.3	12.9	23.5	8.1	-	-	-	3.2	7.2	1.2	4.8	2.0	-
BS2	8.2	4.8	6.8	15.2	6.8	-	-	-	0.7	3.3	1.4	6.1	1.8	-
82 - 116	0.5	0.0	0.3	0.1	tr	0.3	0.3	10.5	-	-	0.2	-	-	10.5
84 - 2477	4.1	0.9	2.9	0.9	tr	2.9	1.3	10.3	-	-	1.2	-	-	10.3
82 - 118	9.7	3.1	10.3	13.7	4.3	9.9	11.4	5.1	-	-	-0	-	-	0.8
82 - 214	14.6	5.1	11.9	7.8	1.4	14.2	7.8	3.1	-	-	2.7	-	-	1.7

出には不向きである。土壤中でFeを含む鉱物はケイ酸塩か酸化鉄(含水酸化鉄を含む)が主で、この他に非晶質含水酸化鉄物質をしばしば伴う。DCBとDC法はケイ酸塩鉱物に含まれるFe以外のFeを抽出する。しかし溶解度は分別抽出したい物質の粒子の大きさに影響される(Kodama and Ross, 1991)。ハリテツ鉱の場合5-20  $\mu\text{m}$ のサイズで2回、20-44  $\mu\text{m}$ のサイズになると6回、DCB法による溶脱を繰り返さないと処理が完成しない。セキテツ鉱の場合では5-20  $\mu\text{m}$ で10回、しかし20-44  $\mu\text{m}$ になると19回処理操作反復しても6割程度のセキテツ鉱を溶脱したのみであった。

## 6. 解析実例

土壤中の非晶質物質は例外なしに含水物であるから、ある一定の乾燥条件を基準に秤量し、結果もそれに応じて表現する。抽出処理による重量減は非晶質物質全体の定量になる。抽出された元素量からどのような非晶質物質が混在するか推測は可能でも個々の物質の定量は他のデータからのヒントなしにはできない。

5. で述べたようにDCB法は主としてケイ酸塩に含まれるFe以外のFeを結晶質-非結晶質にかかわらず抽出する。OXALATE法によって抽出された元素は多くの経験上無機物並びに有機物を含めての非晶質物質からとみなされている。TIRON法もほぼOXALATE法に準ずる。しかし例外がそれぞれの抽出法にあることは前述の通りである。一方PYROPHOSPHATE法によって抽出された元素は有機物と複合体を構成していたものにほぼ限られる。これらを前提に、Feを例にとって解析してみると、(第4表参照)DCB法とOXALATE法で抽出されたFeの量差( $\text{Fe}_d\text{Fe}_o$ )は結晶性鉱物に属するFeに相当する。このFeの値に適当な因子を掛けて鉄鉱物の量を算出することができる。他の方法、例えばX線回折法やMossbauer分光法で定量して比較してみると結果は矛盾しない(Kodama et al., 1977)。PYROPHOSPHATE法によって抽出されたFe( $\text{Fe}_p$ )は有機複合体のFeであるからOXALATE処理で抽出されたFe( $\text{Fe}_o$ )との差( $\text{Fe}_o - \text{Fe}_p$ )は無機非晶質物質に属するFeといえる。第4表に上述の例があげられている。

Fe以外の元素についてみると、AlはFe同様しばしば有機物と複合体を作るのでPYROPHOSPHATE法で抽出されたAl( $\text{Al}_p$ )は有機複合体からのAlとみなす事ができ、OXALATE法によって抽出されたAl( $\text{Al}_o$ )はFeと同様に無機有機両方含めて非晶質物質からとみなされるから、その差( $\text{Al}_o - \text{Al}_p$ )は無機非晶質物質に属するAlとなる。Siは有機複合体を土壤中で作り作らないから通常無視できる程 $\text{Si}_p$ は小さい。そこで比( $\text{Al}_o - \text{Al}_p$ )/ $\text{Si}_o$ をとると無機非晶質物質のAl/Si比となり、アロフェンやイモゴライトの存在可能性の目安となる。アロフェンのAl/Si比は1~1.5であり、イモゴライトのAl/Si比は~2に近いので、こういう比をもつ試料について電子顕微鏡を用いて存在を確認すればよいから同定プロセスを集約することができる(Wang et al., 1986)。

オパーリンシリカの様にSiのみでAlや他の元素を含まない非晶質物質に対してOXALATE法はほとんど抽出効果を持たない。それに反してTIRON法はNaOH法と同等に働く。またSi, Al, Feを含む非晶質物質の場合はOXALATE法もTIRON法も大差なく作用するので、TIRON法で抽出されたSi( $\text{Si}_t$ )とOXALATE法で抽出されたSi( $\text{Si}_o$ )との差( $\text{Si}_t - \text{Si}_o$ )はオパーリンシリカに属するSiとみなす事ができるであろう。これを $\Delta\text{Si}$ としてオパーリンシリカ存在量のインディケータに提案した(Kodama and Ross, 1991)。このように試料の条件と適当に選定された分別抽出法を組合せて効果的な結果を求めることができる。可能ならば他の分析法で結果の確認や妥当性の確立が望ましい。

## 7. おわりに

この小論では土壤に含まれる無機非晶質物質の同定や定量に用いられる分別抽出法を紹介した。比較的広く一般に使用され、また私達の研究室でも実際に応用して来た8つの分別抽出法に焦点を絞って、それぞれの方法の操作実際を詳述した。そのあと抽出効果の見地から各処理法が評価され特徴が論じられた。総括すると次のようになる。

- (1)抽出しようとする非晶質物質の化学組成は応用される抽出法の非晶質物質溶解量に影響を与える。
- (2)非晶質物質の組成元素比と抽出された元素比が同



第5表 選別された抽出法(8種)の特徴と備考

抽出法	適応例	備 考
NaOH	オパールシリカ(シリカゲル), オパール Si-Al系の非晶質物	結晶質物質(鉱物)から一部のSi, Alを溶脱 する可能性がある。含Fe非晶質物には適用しない。
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Si又はSi-Al系非晶質物	抽出操作を何回か繰返さなくてはならない。
TIRON	オパールシリカ(シリカゲル), フェリハイドライト, アロフェンイモゴライト。Si, Si-Al系のみならず Si-Al-Fe (Mgを含む)系非晶質物に適用。 非晶質含水Fe酸化物	細粒のギブサイト, シデライト(FeCO <sub>3</sub> ) を溶解する。
DCB	結晶質並びに非晶質のFe酸化物 含水酸化物	粒度の大きい結晶質鉄鉱物は抽出操作を繰返す必要 がある。ジテツ鉱は解けない。
DC	土壤中のほとんどの結晶質並びに非晶質Fe(含水)酸化物 脱鉄ルーチンとして粒度分析する前によく用いられる。	抽出操作を繰返す必要がある。
PYROPHOSPHATE	有機複合体としてFe, Alやその他の元素の溶脱	
OXALATE	アロフェン, イモゴライト, フェリハイドライトやその他の 非晶質Si-Al系, 含Fe物質。	細粒のジテツ鉱, シデライトを溶解する。 オパールシリカ, シリカゲル, オパール等には 適用しない
HYDROXYLAMINE	非晶質物質からのAlとFe抽出	Al, Feに対する抽出選択性が大きいのでSi を含む物質には注意が必要。

一か近似する分別抽出法が望ましい。

- (3)ある分別抽出法は特定の結晶質物質, すなわち鉱物を溶かすので注意を要する。
- (4)抽出反応速度は反応固体である非晶質または結晶質物質の粒度の大小に左右される。
- (5)できれば独立した他の方法(抽出法以外の)または一つ以上の違った抽出法によって結果の確認をする。信頼度を増すのにこのような確認が重要であることはいうまでもない。
- (6)8つの分別抽出法の特徴と備考を一覧表にまとめ読者の便宜としたい。

参 考 文 献

Aguilera, N. H. and Jackson, M. L. (1953): Iron oxide removal from soils and clays. Soil Sci. Soc. Am. Proc. **17**, 359-364.  
 Ball, D. F. and Beaumont, P. (1972): Vertical distribution of extractable iron and aluminum in soil profiles from a Brown Earth-Peaty Podzol Association. J. Soil Sci. **23**, 298-308.  
 Biermans, V. and Baert, L. (1977): Selective extraction of the amorphous Al, Fe and Si oxides using an alkaline Tiron solution. Clay Minerals **12**, 127-135.  
 Chao, T. T. and Zhou, L. (1983): Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. Soil Sci. Soc. Am. J. **47**, 225-232.  
 Chester, R. and Hughes, M. J. (1967): A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments.

Chem. Geol. **2**, 249-262.  
 Coffin, D. E. (1963): A method for the determination of free iron in soils and clays. Can. J. Soil Sci. **43**, 7-17.  
 Deb, B. C. (1950): The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal. J. Soil Sci. **1**, 212-220.  
 Dion, H. G. (1944): Iron oxide removal from clays and its influence on base-exchange properties and X-ray diffraction patterns of the clays. Soil Sci. **58**, 411-424.  
 Drosdoff, M. (1941): The determination of free iron oxides in soil colloids. Soil Sci. Soc. Am. Proc. **6**, 131-132.  
 Duehaufour, P. and Souchier, B. (1966): Note sur une methode d'extraction combinee de l'aluminium et du fer libre dans les sols. Science du Sol, **1**, 17-29.  
 Follett, E. A. C., McHardy, W. J., Mitchell, B. D., and Smith, B. F. L. (1965): Chemical dissolution techniques in the study of soil clays. Part I. Clay Minerals, **6**, 23-34.  
 Foster, M. D. (1953): Geochemical studies of clay minerals. III. The determination of free silica and free alumina in montmorillonites. Geochim. Cosmochim. Acta, **3**, 143-154.  
 Hashimoto, I. and Jackson, M. L. (1960): Rapid dissolution of allophane and Kaolinite-halloysite after dehydration. Clays Clay Minerals, **7**, 102-113.  
 Henmi, T. and Wada, K. (1976): Morphology and composition of allophane. Am. Mineralogist. **61**, 379-390.  
 Higashi, T. and Ikeda, H. (1974): Dissolution of allophane by acid oxalate solution. Clay Sci. **4**, 205-211.  
 Jeffries, C. D. (1946): A rapid method for the removal of free iron oxides in soil prior to petrographic analysis. Soil Sci. Soc. Am. Proc. **11**, 211-212.  
 Kodama, H., McKeague, J. A., Tremblay, R. J., Gosselin, J. R. and

- Townsend, M. G. (1977): Characterization of iron oxide compounds in soils by Mossbauer and other methods. *Can. J. Earth Sci.*, **14**, 1-15.
- Kodama, H. and Jaakkimainen, M. (1982): A comparative study of relective chemical dissolution methods for separating non-crystalline components produced by grinding of silicates. P 399-410. In H. van Olphen and F. Veniale (ed.) *Int. Clay Conf. 7th*, Bologna, Italy. 6-12 Sept. 1981. Elsevier Sci. Publ., New York.
- Kodama, H., Kotlyar, L. S. and Ripmeester, J. A. (1989): Quantification of crystalline and noncrystalline material in ground kaolinite by X-ray powder diffraction, infrared, solid-state nuclear magnetic resonance, and chemical dissolution analyses. *Clays Clay Minerals*, **37**, 364-370.
- Kodama, H. and Wang, C. (1989): Distribution and characterization of noncrystalline inorganic components in Spodosols and Spodosol-like soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53**, 526-533.
- Kodama, H. and Ross, G. J. (1991): Tiron dissolution method used to remove and characterize inorganic components in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**, 1180-1187.
- McKeague, J. A. (1967): An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in Podzols and some other soils. *Can. J. Soil Sci.* **47**, 95-99.
- Mehra, Q. P., and Jackson, M. L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system with sodium bicarbonate buffer. *Clays Clay Minerals* **7**, 317-327.
- Mitchell, B. D. and Farmer, V. C. (1962): Amorphous clay minerals in some Scottish soil profiles. *Clay Mineral Bull.* **5**, 128-144.
- Munoz Taboadela, M. (1953): The clay mineralogy of some soils from Spain and from Rio Muni (West Africa). *J. Soil Sci.* **4**, 48-55.
- Ross, G. J., Wang, C. and Schuppli, P. A. (1985): Hydroxylamine and ammonium oxalate solutions as extractants for iron and aluminum from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49**, 783-785.
- Schultz, D. G. (1981): Identification of soil iron oxide minerals by differential X-ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **45**, 437-440.
- Schwertmann, U. (1959): Die fraktionierte Extraktion der freien Eisenoxide in Boden, ihre mineralogischen Formen und ihre Entstehungsweisen. *Z. Pflanzenernahr., Dung, Bodenkunde.* **84**, 194-204.
- Schwertmann, U. (1959): Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Z. Pflanzenernahr., Dung., Bodenkunde* **105**, 194-202.
- Segalen, P. (1968): Note sur une methode de determination des produits mineraux amorphes dans certains sols a hydroxydes tropicaux. *Cah. ORSTOM, Ser. Pedol.*, **6**, 105-126.
- Tamm, O. (1922): Om bestämning av de oorganiska komponenterna i markens gelkomplex. *Medd. Statens Skogsforsöksanstalt [Sweden]* **19**, 385-404.
- Truog, E., Taylor, J. R. Jr., Pearson, R. W., Weeks, M. F., and Simonson, R. W. (1936): Procedure for special type of mechanical and mineralogical soil analysis. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **1**, 101-112.
- U. S. D. A. Soil Conservation Service, (1972): Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples. *Soil Survey Investigations Report No. 1 (Revised)*. U. S. Govt. Printing Office, Washington D. C.
- Wada, K. and Greenland, D. J. (1970): Selective dissolution and differential infrared spectroscopy for characterization of amorphous constituents in soil clays. *Clay Minerals* **8**, 241-253.
- Wang, C., McKeague, J. A., and Kodama, H. (1986): Pedogenic imogolite and soil environments: Case study of Spodosols in Quebec, Canada. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**, 711-718.
- 
- KODAMA Hideomi (1995): Identification and Quantification of Non-Crystalline Inorganic Materials in Soils by selective chemical dissolution method.
- 

〈受付：1994年12月26日〉