

## (論文内容の要旨)

2:1型層状ケイ酸塩鉱物であるイライトは、湿潤アジアの中～強風化土壌に最も豊富に残存するカリウム含有鉱物である。洗脱を受け風化したイライトは層間からKを放出するとともに、層間に水和イオンを取り込み膨潤する。そのため気候条件の異なる土壌でのイライトの存在形態は、土壌が受ける洗脱の強度に依存して多様に変化することが予想される。イライトのK放出に伴う膨潤層の形成は、土壌のK供給能や陽イオン保持能といった生物生産並びに環境調節機能に大きな影響を及ぼすため、自然条件下でのイライト風化様式の把握が重要である。しかし、土壌からイライトだけを単離することは不可能であり、様々な鉱物が混在する土壌粘土中でのイライト構造の微細な変化を定量的に解析することは困難であった。本論文は、放射生態学分野で確立された $^{137}\text{Cs}$ 吸着ポテンシャル(Radiocesium Interception Potential; RIP)法を用いて、イライトの膨潤化に伴い増加するフレイド・エッジと呼ばれるイライト構造末端の荷電を測定することによって、土壌粘土中でのイライト膨潤化の程度を定量的に評価し、これに基づいて湿潤アジアにおける気候条件の違いがイライトの風化に及ぼす影響を明らかにしようとしたものであり、次の各章からなっている。

第1章は序論であり、この研究の背景を明示するとともに、本論文で取り扱う課題について記述している。

第2章では、RIP法の理論と実験手順について詳細に解説し、土壌中での $^{137}\text{Cs}$ 動態把握を目的とした研究などの応用例を取りまとめるとともに、本研究への適用可能性について論じている。

第3章では、代表的な粘土鉱物(イライト、雲母-バーミキュライト中間種鉱物、モンモリロナイト、カオリナイト)のフレイド・エッジ量をRIP法により求め、土壌粘土中でのイライトの膨潤化程度の比較にRIP法を応用することが妥当であることを検証した。即ち、1)イライトのフレイド・エッジ量は $12\text{ mmol kg}^{-1}$ であり、過去の事例( $10\sim 15\text{ mmol kg}^{-1}$ )と一致していること、2)Csとの親和性が低いカオリナイト、モンモリロナイトのフレイド・エッジ量はそれぞれ $0.01$ 、 $0.1\text{ mmol kg}^{-1}$ と極めて小さく、土壌粘土のフレイド・エッジ量に対するこれらの粘土鉱物の寄与は無視できるほど小さいこと、3)層荷電の大部分が膨潤化している雲母-バーミキュライト中間種鉱物のフレイド・エッジ量が $26\text{ mmol kg}^{-1}$ ととりわけ大きな値であることや、K連続抽出によってイライトのフレイド・エッジ量が増加したことなどから、RIP法により求めたフレイド・エッジ量によって、土壌粘土中のイライトの膨潤化程度を評価することが可能であることを確認した。この章ではさらに、母材および気候条件の組み合わせが異なる4断面の土壌の粘土試料について、イライトの量や粒度分布とフレイド・エッジ量との関連性を調べている。その結果、土壌粘土のフレイド・エッジ量に対するイライトの粒度分布の影響は確認されなかった。しかし、明瞭な乾季を持つタイの土壌粘土と比べて、年間を通して多湿な日本の土壌粘土ではイライト量あたりのフレイド・エッジ量が大きいことが明らかとなり、イライト膨潤化の程度は気候条件によって大きく異なることが示唆された。

第4章では、第3章で示唆された広域的な気候条件の影響によるイライトの膨潤化程度の違いを検証するために、土壌温度-水分条件の異なる3地域、即ち日本(thermic-udic)、タイ(hyperthermic-ustic)、インドネシア(hyperthermic-udic)から採取した粘土試料計63点について、RIP法によるフレイド・エッジ量の測定と鉱物組成の解析を行った。その結果、タイの試料においては、イライト量あたりのフレイド・エッジ量が一定であり、かつ、膨潤層の存在がX線回折法によって検知されず、膨潤層

荷電量も他の地域と比べて小さいことから、イライトの膨潤化がほとんど起きていないことが明らかとなった。これは、タイでは明瞭な乾季があり、土壌の洗脱程度が弱いことが主な原因であると考えられた。一方、インドネシアの全ての試料については、イライト量あたりのフレイド・エッジ量がタイの場合よりも大きいことが明らかとなり、年中湿潤なインドネシアが、タイよりもイライトの膨潤化が進みやすい環境であることが強く示唆された。また、日本の試料においては、フレイド・エッジ量と膨潤層に固定された重合 Al(層間 Al)量が高い負の相関を示しただけでなく、イライト量あたりのフレイド・エッジ量が一般的にタイの試料よりも小さな値を示したことから、日本の土壌では層間 Al がフレイド・エッジの発現を阻害している可能性が示された。

第 5 章では、第 4 章での結果から示唆された、層間 Al によるフレイド・エッジの発現阻害効果を検証するため、日本の酸性化程度の異なる森林土壌から採取した土壌粘土に対して、層間 Al 抽出処理前後におけるフレイド・エッジ量の変化を調べるとともに、層間 Al 量、フレイド・エッジ量の土壌断面内分布を調べている。その結果、層間 Al 量の多い土壌粘土ほど層間 Al 抽出処理後のフレイド・エッジ量の増加が顕著であることが明らかとなった。また、比較的酸性度の低い褐色森林土では、土壌断面下部から地表面にかけて土壌 pH が低下するにつれ、土壌粘土の層間 Al 量が減少し、逆にフレイド・エッジ量は増加した。これらの結果から、層間 Al がフレイド・エッジの発現に負の影響を及ぼすことが明示され、その影響は土壌 pH によって規定されていることが明らかとなった。ところが、強酸性のポドゾル性土では、フレイド・エッジ量は土壌断面下部から地表面にかけて一旦増加するものの、pH が 4 よりも低下した土壌表層では減少した。この結果から、強酸性条件下ではフレイド・エッジを構成するイライト構造の破壊が起こっていることが示唆された。以上の結果から、日本の森林土壌では、土壌の酸性化(ポドゾル化)が進むにつれて、フレイド・エッジの発現を阻害する層間 Al が放出され、さらに酸性化が進行するとフレイド・エッジを構成するイライト構造が破壊されることが定量的に明らかとなった。

第 6 章では、本研究での成果のまとめを行っている。

氏名	中尾 淳
----	------

(論文審査の結果の要旨)

イライトは土壌の K 供給能を大きく規定する粘土鉱物である一方、土壌の発達に伴い風化し、膨潤層を形成することで陽イオン保持能を大きく増加させる。このようにイライトの風化に伴う膨潤化は土壌の物理化学的特徴を大きく規定するため、気候条件の違いがイライトの風化様式に与える影響を解明することは、各気候条件下で生成した土壌の生物生産並びに環境調節機能を理解する上で重要である。しかし、構造や元素組成の異なる複数の鉱物が混在する土壌粘土中のイライトの風化に関する研究は、従来その解析の複雑さの故に、極めて困難であった。

本論文は、イライト構造と膨潤化した構造の境界に位置するイライト末端荷電(フレイド・エッジ)量を、放射生態学分野で確立された  $^{137}\text{Cs}$  吸着ポテンシャル (Radiocesium Interception Potential ; RIP)法を応用して測定し、それに基づき湿潤アジアの土壌におけるイライトの風化様式を定量的に解析した一連の研究成果を取りまとめたもので、評価できる点は以下のとおりである。

1. 土壌粘土中でのイライトの風化に伴う膨潤化は、主に X 線回折ピークの比に基づいて定性的に評価されてきたが、本研究ではそれに加え、イライトの膨潤化に伴い増加するフレイド・エッジ量を RIP 法により定量し、土壌粘土中でのイライトの膨潤化を定量的に比較するという、従来の土壌鉱物研究では見られなかったアプローチを試みている。そして土壌中に存在する代表的な粘土鉱物(イライト、カオリナイト、モンモリロナイト、雲母-バーミキュライト中間種鉱物)のフレイド・エッジ量を調べ、カオリナイトやモンモリロナイトのフレイド・エッジ量はイライトや雲母-バーミキュライト中間種鉱物と比べて無視できるほど小さいことや、イライトに対する K 連続抽出がフレイド・エッジ量を増加させることなどを明らかにし、RIP 法によって求めたフレイド・エッジ量がイライト量やイライトの膨潤化に対して鋭敏に反応するパラメータであることを検証した。

2. 湿潤アジアの土壌温度-水分条件の異なる 3 地域、即ち日本(thermic-udic)、タイ(hyperthermic-ustic)、インドネシア(hyperthermic-udic)の土壌から採取した粘土試料の鉱物組成とフレイド・エッジ量との関連を調べた結果、従来定量的な比較が困難であった土壌中でのイライト風化様式に関して、地域ごとに明確な違いがあることを定量的に明らかにした。

3. 日本の土壌粘土がイライト量から予想されるよりも少ないフレイド・エッジ量しか示さない要因は、層間 Al によるフレイド・エッジの発現阻害であること、土壌酸性化(ポドゾル化)が進むにつれて、層間 Al の溶脱によりフレイド・エッジ量が増加すること、さらに、pH が 4 以下の強酸性条件ではイライト構造の破壊によりフレイド・エッジ量が減少することを明らかにした。

以上のように本論文は、湿潤アジアの土壌を対象として、気候条件の違いに基づくイライトの風化様式を、RIP 法を用いて明示し、さらに日本の酸性土壌における層間 Al の放出とフレイド・エッジ発現量との関係を解明することに成功しており、土壌学、農業生態学、生物地球化学並びに環境科学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(農学)の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成 20 年 3 月 14 日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士(農学)の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。