

氏 名	北 川 靖 夫
	きた がわ やす お
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	論 農 博 第 526 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	アロフェンの脱水，微細形態および化学組成

論文調査委員 (主 査) 教 授 川口桂三郎 教 授 千 田 貢 教 授 高 橋 英 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は火山灰土壌の主要成分であるアロフェンについて，その水分特性，微細構造，及び化学組成に関して行なった詳細な研究の成果である。

論文は総論及び結論を含めて7章からなっているが，研究の内容はつぎの3点に要約することができる。

1. アロフェンの水分特性について

まずアロフェンの水について，主に NMR スペクトル法，IR 吸収スペクトル法及び重水素交換反応などによって他の結晶性粘土鉱物中の水と比較検討し，さらにアロフェンの DTG 曲線に I' 分布の式を適用して数学的に解析した。

その結果としてアロフェンの構造 OH が，結晶性粘土鉱物のそれとは異って，吸着水の OH との間に水素の相互交換が起こりうること，すなわちアロフェンの構造 OH がきわめて不安定であることを証明した。またこの OH がすべて構造の外表面にあることを，十分な根拠によって推察している。

2. アロフェンの微細構造について

この分野においては，著者は高倍率の電子顕微鏡観察，比表面及び比重の測定などから，アロフェンが粒径 $55\text{\AA}$ の単位粒子の集合体であることを明らかにした。この基本粒子は風乾状態で1層の水分子を吸着し，単位粒子間の孔隙にわずかの水を保持している。

ついで単位粒子が磨砕により押し潰されて互いに結合し，また加熱処理による吸着水の脱水によっても結合することを見出した。このらの結合によってグリセロールの吸着量が減少し，比表面の値が減るが，リン酸吸収量は変化せず，結合が化学的なものでなく，物理的なものであることを示した。

3. アロフェンの化学組成について

アロフェンの ESR スペクトルで1710ガウスに Fe^{3+} に基因する異方性のある吸収線を認めたが，この吸収線の存在は Fe^{3+} が Al^{3+} を同形置換し，アロフェンの構造の格子中にあることを示唆している。した

がってアロフェンも完全に非晶質ではなく、不完全ながら結晶性をもつとしている。

最後に著者は、吉永氏によって報告されている多数のアロフェンの分析値を、アロフェンの化学構造に関する著者自身の見解にしたがって解析し、アロフェンの風化の究極メンバーがハロイサイトであることを推定した。

また味噌土（長野県飯島町）及び鹿沼土（栃木県鹿沼市）について、それぞれつぎの化学構造式を提出している。



ただしMはアルカリ及びアルカリ土類金属である。

論文審査の結果の要旨

アロフェンは火山灰土壌の主要構成成分であり、火山灰土壌の特性は主としてアロフェンの存在に起因している。このためアロフェンに関する研究は決して少なくないが、なお不明の点が多く、今後さらに研究の進展が望まれている。

本論文は著者が、現在用いるあらゆる研究方法を駆使して、アロフェンの本質の究明に取り組んだ研究の成果である。

著者が収めた結果のうち、特に学術的価値が高いと考えられるのはつぎの諸点である。

1. アロフェンの水分特性について

著者はまず NMR スペクトル法、IR 吸収スペクトル法、重水素交換反応及び DTG 曲線の数学的解析などによりアロフェン中の水の特性を求めた。

その結果として、アロフェンの構造 OH が結晶性粘土鉱物のそれとは異なり、吸着水の OH との間に水素の相互交換が容易に起こりうること、すなわちアロフェンの構造 OH がきわめて不安定であることを証明した。またこの OH がすべて構造の外表面にあることを推察するにたる十分な実験的根拠をえている。

2. アロフェンの微細構造について

アロフェンの単位粒子の性状については、今日まで十分な実験的確認を欠いていたが、著者は高倍率の電子顕微鏡観察および比表面と比重の測定とによって、これが粒径 $55\text{\AA}$ の球状に近い形態であることを明らかにした。土壌中のアロフェンはこの単位粒子の集合体である。単位粒子は風乾状態で1層の水分子を吸着し、また単位粒子間の孔隙にわずかの水が保持されている。

ついで単位粒子は加熱処理による脱水や磨砕によって互いに結合し、かつこの結合が物理的なものであり、化学的なものでないことを示した。

3. アロフェンの化学組成について

著者は ESR スペクトル分析により Fe^{3+} に起因する異方性のある吸収線の存在を確認したが、この吸収線の存在は Fe^{3+} が Al^{3+} を同形置換し、アロフェンの構造格子中にあることを示すものである。すなわちアロフェンが完全な非晶質ではなく、不完全ながら結晶性をもつことを明らかにした。

さらにアロフェンの化学分析値の解析から、アロフェンの風化の究極メンバーがハロイサイトであることを推定した。近年形態的には火山灰土壤に酷似しているが、アロフェンが見出されず、ハロイサイトが主成分鉱物をなしている台地土壤が日本の各地で見出され、非火山灰性くろぼく土壤などと呼ばれているが、著者の研究はこの種の土壤も火山灰起源であることを強く推定させるものである。

最後に著者はアロフェンの化学構造に関する自己の新しい見解に基づき、2種のアロフェンについての化学構造式を提案している。

要するに本研究は火山灰土壤の主成分であるアロフェンについて多くの貴重な新知見を収めたものである。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。