

粘土鉱物のカリ固定と pH との関係

小柴尚博・佐野 豊 (土壌肥科学研究室)

Naohiro KOSHIBA and Yutaka SANO

The Relationship between pH and K—Fixation of the Clay Minerals

結 言

(1) 前報において、粘土鉱物に2種類のカルシウム剤を添加した場合のカリ固定について報告したが、カルシウム剤の種類によりカリ固定量に変化を及ぼすことが判明し、カルシウム量が同じであっても塩化物の場合には水酸化物の場合よりカリ固定量は一般に少なく、カルシウム量を変えた場合には、塩化物ではカルシウム量の増加するにつれてカリ固定量が減少し、水酸化物では粘土鉱物の種類によりカリ固定量は増大したり減少したりする。この実験結果より考えて、カリ固定に対するカルシウムの影響を検討する場合には、陰イオンの影響を考慮しなければならないと同時に、粘土鉱物の pH もまた影響を与えることが予想されるので、この点を吟味するために、pH の異なる粘土鉱物のカリ固定について検討した。

(2)(3) 粘土鉱物や土壌の pH とカリ固定の関係は他の人々により検討されているが、各人各様の実験方法を用いているので、本実験においてはカルシウムのカリ固定に与える影響を考慮して、前報における実験と同様の実験方法を取り、比較検討しようとした。

実験およびその結果

実験に使用した粘土鉱物は関白鉱山(栃木県)産の Kaolinite, 斐川礦業(島根県)産の Sericite, 島根県産の Hydrated Halloysite, 花岡鉱山(秋田県)産の Montmorillonite の4種類で、100メッシュ以下のものを使用し、その乾物に対する置換容量はそれぞれ 4.61 me., 27.75me., 24.25me., 48.52me. である。

添加カリとしては塩化カリを用い、粘土鉱物 1g 当り Kaolinite は 1mg, Sericite と Hydrated Halloysite は 5mg, Montmorillonite は 10mg を添加した。粘土鉱物の pH は HCl および NaOH を用いて pH 3~9 程度の懸濁液に調製した。

実験方法としては一定の pH に調製した 1g の粘土鉱物の懸濁液を 50cc 容の三角フラスコに入れて G. STANF-

(3) ORD の方法に準じて 30°C で 48 時間放置した後カリの固定量を測定する湿潤状態の場合と、一定の pH に調製した 1g の粘土鉱物懸濁液を蒸発皿上で蒸発乾固し、水 10 cc を加えて湿潤状態とし、さらに蒸発乾固し、同様のことを五回繰り返した湿潤、乾燥状態の場合の二つの方法をとった。処理を終った粘土鉱物につき、1 規定酢酸アンモニヤで抽出できないカリを固定カリとした。実験結果はつぎの通りである。

(1) Kaolinite

Kaolinite の pH とカリ固定との関係は第 1 表のようである。

第 1 表 湿潤、乾燥状態および湿潤状態における Kaolinite の pH と固定カリとの関係 (100g 中の固定 Kmg)

状態	pH	3.20	4.18	5.05	5.75	6.03	7.05	7.85	8.90
湿潤、乾燥状態		2.3	3.2	4.8	3.4	5.1	2.5	2.5	4.0
湿潤状態		3.8	4.2	3.2	2.6	4.4	4.6	7.4	4.2

すなわち pH 3.20~8.90 の湿潤、乾燥状態の場合の Kaolinite 100g のカリ固定量は 2.3~5.1mg で、pH によるカリ固定量には一定の傾向は認められない。また湿潤状態の場合のカリ固定量は 2.6~7.4mg で、やはり一定の傾向は認められない。

(2) Hydrated Halloysite

Hydrated Halloysite の pH とカリ固定との関係は第 2 表のようである。

第 2 表 湿潤、乾燥状態および湿潤状態における Hydrated Halloysite の pH と固定カリとの関係 (100g 中の固定 Kmg)

状態	pH	3.05	4.00	5.12	5.62	6.15	7.10	8.23	9.05
湿潤、乾燥状態		36.0	37.2	42.0	38.2	4.06	36.2	34.4	34.2
湿潤状態		14.2	19.4	21.0	20.4	20.2	18.2	13.0	16.4

すなわち pH 3.05~9.05 の Hydrated Halloysite の

カリ固定量は湿潤、乾燥状態の場合には 100g 当り 34.2~42.0mg であり、湿潤状態に保った場合には 14.2~21.0mg であった。両状態ともに pH が 5~6 付近でカリ固定量が多く、それより酸性側でもアルカリ性側でも、カリ固定量は減少する傾向にある。

(3) Sericite

Sericite の pH とカリ固定との関係は第 3 表のようである。

第 3 表 湿潤、乾燥状態および湿潤状態における Sericite の pH と固定カリとの関係 (100g 中の固定Kmg)

状態 \ pH	3.00	3.95	5.05	6.12	6.92	7.15	8.18	8.85
湿潤、乾燥状態	29.2	30.6	31.2	36.4	38.6	41.4	42.2	43.8
湿潤状態	11.4	12.2	12.4	14.6	16.4	17.2	18.2	18.4

すなわち pH 3.00~8.85 の Sericite のカリ固定量は湿潤、乾燥状態の場合には 100g 当り 29.2~43.8mg であり、湿潤状態に保った場合には 11.4~18.4mg であった。両状態ともに pH の上昇とともにカリ固定量は増大する傾向を示している。

(4) Montmorillonite

Montmorillonite の pH とカリ固定との関係は第 4 表のようである。

第 4 表 湿潤、乾燥状態および湿潤状態における Montmorillonite の pH と固定カリとの関係 (100g 中の固定Kmg)

状態 \ pH	3.10	3.98	5.05	5.92	6.92	7.90	8.40	9.08
湿潤、乾燥状態	505.4	477.2	469.8	425.2	426.2	430.4	432.2	421.0
湿潤状態	16.2	14.4	12.6	14.8	18.2	12.6	16.2	18.4

すなわち pH 3.10~9.08 の Montmorillonite のカリ固定量は湿潤、乾燥状態の場合には 100g 当り 421.0~505.4mg であり、湿潤状態に保った場合には 12.6~18.4mg であった。湿潤、乾燥状態の場合には pH 3.10~5.92 の範囲では pH の上昇とともにカリ固定量が減少し、pH 5.92~9.08 の範囲ではほとんどカリ固定量の変化がなかった。湿潤状態の場合には湿潤、乾燥状態の場合に比べてカリ固定量は非常に少なく、また pH の変化によるカリ固定量の増減はごく少なかった。

シウムを用いると Kaolinite の pH は 6.0~7.0 で、水酸化カルシウムを用いると pH は 8.5~11.5 である。従って粘土鉱物の pH の面から考えると、今回の実験の一部分にあたるわけである。前の実験の結果 Kaolinite にカルシウムを添加してもカリの固定量の変化に一定の傾向はみられなかったが、今回の実験で Kaolinite の pH を変えた場合にも、カリ固定量の変化に一定の傾向は現われなかった。従って Kaolinite はカルシウムによってカリ固定に一定の影響を与えられないと同時に、カルシウム添加による pH の変化によってもカリ固定に一定の影響を与えられないと考えられる。

Hydrated Halloysite に関しては湿潤、乾燥を繰り返した場合も、湿潤状態の場合もわずかではあるが、pH 5~6 付近でカリ固定量の最大値を示し、これより酸性側でも、アルカリ性側でも固定量は少なくなる。

Sericite に関しては前報の実験結果では K : Ca が 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 の範囲で塩化カルシウムを添加すると粘土鉱物の pH は 6.10~7.62 となり、水酸化カルシウムを添加すると pH は 8.62~12.00 となり、一定 pH の場合にカリ固定量は最大値を示した。本実験では粘土鉱物の pH が大きくなるにつれてカリ固定量は増加する傾向にあり、pH の範囲は 3.00~8.85 である。この両実験の結果を比較すると、カリ固定量は粘土鉱物の pH のみに左右されるものではなく、カルシウムの存在によっても影響をうけることが推定できる。

Montmorillonite に関しては、湿潤、乾燥状態では湿潤状態の場合よりもカリ固定量のはるかに多い。また湿潤、乾燥状態では pH 3.10 より pH 5.05 までは pH の上昇につれてカリ固定量は相当に減少するが、pH 5.92 以上の場合にはその減少量は少ない。これに対して湿潤状態の場合にはカリ固定量は少なく、pH の変化によっても影響をうけることが少ない。これを前報におけるカルシウム剤添加の実験と比較すれば K : Ca が 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 の場合 Montmorillonite は塩化カルシウムを添加して pH 7.02~7.26、水酸化カルシウムを添加して pH 9.18~12.20 であったが、湿潤、乾燥状態の場合も、乾燥状態の場合もともに pH の上昇につれてカリ固定量は減少している。このことは Montmorillonite によるカリ固定は粘土鉱物の pH およびカルシウムの両者により影響されるものと判断される。

考 察

前報の実験で Kaolinite にカルシウム剤を添加し、K : Ca を 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 の比にした場合に塩化カル

摘 要

Kaolinite, Sericite, Hydrated Halloysite, Montmorillonite の 4 種の粘土鉱物を用いて pH 3~9 程度

の範囲で、湿潤、乾燥状態と湿潤状態の場合におけるカリ固定の状況をみるためこの実験を行なった。その結果は次のとおりである。

- 1) Kaolinite では pH の差異によるカリ固定量には両状態ともにほとんど一定の傾向を見出せない。
- 2) Hydrated Halloysite では pH 5～6 付近でカリ固定量は両状態ともに最大値を示し、それより酸性側でもアルカリ性側でも小さくなる。
- 3) Sericite では pH の上昇とともにカリ固定量は両状態ともに増大の傾向を示した。
- 4) Montmorillonite では湿潤、乾燥状態の場合は pH 5.05より酸性側では pH の上昇とともにカリ固定量は減少し、pH が 5.05より大きい場合にはカリ

固定量の変化はほとんどない。湿潤状態の場合には pH の差異によるカリ固定量の変化はほとんどない。

引用文献

1. 小柴尚博・佐野豊：島根農大研報 11(A)：45～49, 1963
2. MARTIN, J. C., OVERSTREET, R., and HOAGLAND, D. R. : Soil Sci. Soc. Amer. proc. 10 : 94 ~104, 1946
3. STANFORD, G. : Soil Sci. Soc. Amer. proc. 12 : 167～171, 1947

Summary

The purpose of the experiment, described in this paper, is to examine the effect of pH on the fixation of applied K in clay minerals, namely, kaolinite, sericite, hydrated halloysite, montmorillonite. The clay minerals were adjusted to pH values ranging from 3.00 to 9.08, adding HCL or NaOH, and a constant level of KCL were added, and were dried and wetted alternately or stood at 30 °C for 48 hours. The results obtained were as follows:

- 1) As to kaolinite, there was no tendency in K-fixation influenced by the pH under moist condition or alternately dried and wetted condition.
- 2) As to hydrated halloysite, the amounts of fixed K showed the maximum at pH 5—6 under both conditions, and reduced at pH value below or above 5—6.
- 3) As to sericite, the amounts of fixed K increased as the pH value rose, in both conditions.
- 4) As to montmorillonite, the amounts of fixed K reduced as the pH rose, at pH value below 5.05, under alternately dried and wetted condition, and there was little deviation of the fixed K at pH value above 5.05.

Under moist condition, there was little deviation of the fixed K caused by pH.