

粘土鉱物のカリ固定とカルシウムとの関係

小柴尚博・佐野 豊 (土壌肥料学研究室)

Naohiro KOSHIBA and Yutaka SANŌ

The Relation of Calcium to the K-Fixation by the Clay Minerals

緒 言

VOLK⁽¹⁾は土壌に水酸化石灰を添加することにより、土壌中のカリが固定されることを実証した。その後多くの人々により、石灰添加によりあるいは置換性石灰の増大により土壌中の固定カリ増大の実験が繰り返された。しかし JOFFE,⁽²⁾ LEVINE⁽³⁾らは土壌に塩化カルシウムを添加した場合には土壌中の固定カリ量が減少することを報告しており、青峰⁽⁴⁾は東北地方の数種の土壌について塩化カルシウムを添加しても土壌中のカリ固定に影響がなかったと報告している。われわれ⁽⁵⁾は島根県におけるカリ固定の大きい土壌を用いて実験した結果によれば、塩化カルシウムを土壌に添加すれば土壌中の固定カリが減少することが判明した。この場合に、土壌の状態が水田状態であっても畑地状態であっても同様の傾向を示した。これに反して、水酸化石灰を添加すると、土壌中の固定カリは増大した。

以上のように、カルシウムの土壌中カリの固定に与える影響はカルシウム剤の種類により、土壌の種類により、異なる結果を生ずるようである。また JOFFE,⁽²⁾ KOLODNY⁽⁶⁾らの研究結果によれば土壌中の有機物はカリ固定に直接関与しないので、無機物だけからなる粘土鉱物を用いてカリ固定とカルシウムとの関係を検討すれば、土壌を使用するより正確に固定の状況が判明すると考えて以下の実験を行なった。各粘土鉱物のカリ固定に対するカルシウムの関係が明らかになれば、土壌中の粘土鉱物の種類と含有量を知ることによりその土壌中におけるカリ固定に対するカルシウムの関係が推定できるであろう。

この実験において、粘土鉱物は Kaolinite, Sericite, Montmorillonite を用い、水田状態と湿潤、乾燥状態として水酸化カルシウムおよび塩化カルシウムを添加した。

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, 斐川鉱業 (島根県) 産の Sericite, 花岡鉱山 (秋田県) 産の Montmorillonite の三種類で 100 mesh 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., 27.75 me., 48.52 me. である。

添加カリとしては塩化カリを用い、カルシウム添加剤としては水酸化石灰と塩化カルシウムを使用し、添加カリは粘土鉱物 1 g 当り Kaolinite は 1 mg, Sericite は 5 mg, Montmorillonite は 10 mg とし、カルシウム添加剤は添加カリ量に対し Symmetry に 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 とした。

実験はすべて水田状態の場合と湿潤、乾燥を繰り返した場合とに分けて行なった。ここで水田状態というのは粘土鉱物 1 g に対してカリおよびカルシウムを含んだ水 10 cc を加え、これを 50 cc 容の三角フラスコに入れ、密栓して 30°C で 30 日間放置することであり、湿潤、乾燥を繰り返した状態というのは粘土鉱物 1 g にカリおよびカルシウムを含んだ水 10 cc を蒸発皿に入れ、湯煎鍋上で蒸発乾固した後、水 10 cc を加え、また蒸発乾固をしながら水を加えて蒸発乾固する操作を 10 回反復することである。

分析方法としては、処理を終った粘土鉱物を 200 cc の水で洗浄し、この水の中にあるカリを水溶性カリと名づけ、残渣を中性の一規定酢酸アンモニア 200 cc で洗浄しその洗浄液中のカリを置換性カリと名づけた。固定カリ量は添加カリ量から、水溶性カリ量、置換性カリ量を差し引いたものとし、カリおよびカルシウムを添加せずに同様の処理をしたもので補正した。

実験結果はつぎの通りである。

〔A〕 水田状態の場合

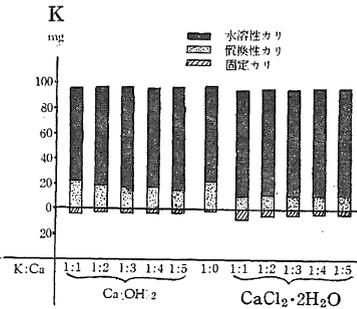
(1) Kaolinite

kaolinite を使用した場合には第 1 表、第 1 図のような結果を得た。

第 1 表、第 1 図によれば、水田状態に保たれた Kaolinite は 1.4~5.9 mg のカリ固定よりおこらない。水酸化カルシウムと塩化カルシウムの処理による差はほとんど

第1表 水田状態における Kaolinite の
カリ固定とカルシウムとの関係

添加した K と Ca の比率 K : Ca	100g 中の K (mg)					
	Ca(OH) ₂			CaCl ₂ ·2H ₂ O		
	水溶性	置換性	固定	水溶性	置換性	固定
1 : 0	76.6	22.0	1.4	76.6	22.0	1.4
1 : 1	78.1	19.0	2.9	78.0	16.1	5.9
1 : 2	78.3	18.8	2.9	79.1	16.3	4.6
1 : 3	79.6	16.7	3.7	80.0	15.6	4.4
1 : 4	79.9	16.6	3.5	80.6	15.6	3.8
1 : 5	82.0	14.7	3.3	80.4	15.9	3.7



第1図

水田状態における Kaolinite のカリ固定とカルシウムとの関係

なく、水酸化カルシウム添加量の増加するにつれて、カリ固定量は増加し、K : Ca が 1 : 3 のときを最大として漸減する。塩化カルシウムの添加量が増加するとカリ固定量は次第に減少する。

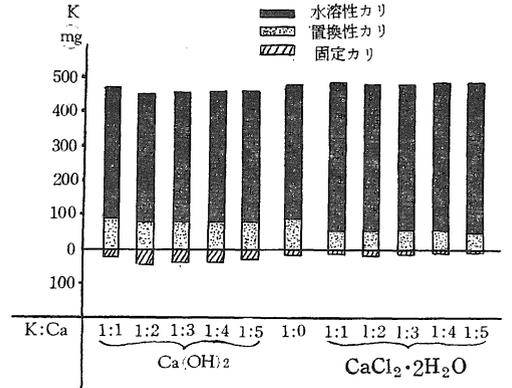
(2) Sericite

Sericite を使用した場合には第2表、第2図のような結果を得た。

第2表、第2図より明らかなように、水酸化カルシウム

第2表 水田状態における Sericite のカリ固定とカルシウムとの関係

添加した K と Ca の比率 K : Ca	100g 中の K (mg)					
	Ca(OH) ₂			CaCl ₂ ·2H ₂ O		
	水溶性	置換性	固定	水溶性	置換性	固定
1 : 0	389.4	92.8	17.8	389.4	92.8	17.8
1 : 1	384.4	89.7	25.9	430.7	57.5	11.8
1 : 2	373.3	80.7	46.0	427.2	54.8	18.0
1 : 3	380.3	80.7	39.0	432.4	56.0	11.6
1 : 4	381.8	80.3	37.9	440.9	54.0	5.1
1 : 5	390.1	80.2	29.7	440.8	52.7	6.5



第2図 水田状態における Sericite のカリ固定とカルシウムとの関係

ムを添加した場合にはカリ固定量は塩化カルシウムの場合に比べて大で 17.8~46.0mg を示し、K : Ca が 1 : 2 の場合に最大固定量を示す。カルシウムの添加量を更に増加するとカリ固定量は漸減する。しかしカルシウム無添加の場合に比べて、カリ固定量はすべて大である。水溶性カリと置換性カリの割合は、いずれの場合も水溶性カリが多くなっている。また水溶性カリは K · Ca が 1 : 2 の時に最小値を示すが、置換性カリは水酸化カルシウムを添加することにより漸減する。

一方塩化カルシウムを添加した場合には、カリ固定量は 5.1~18.0mg となり、その値はいずれも水酸化カルシウム添加の場合より小さい。水溶性カリと置換性カリとの割合は、いずれの場合も水溶性カリが多くなっていることは水酸化カルシウム添加の場合と同様の傾向である。また水溶性カリ、置換性カリの量は水酸化カルシウム添加の場合と同様の傾向を示すが、水溶性カリの値は大となり、置換性カリの値は小さくなっている。

(3) Montmorillonite

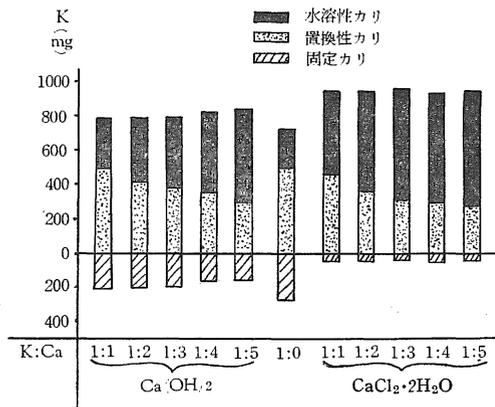
Montmorillonite を使用した場合には第3表、第3図のような結果を得た。

第3表、第3図の結果より明らかなように、水酸化カルシウム添加の場合にはカリ固定量が 158.3~267.1 mg あり、先述の Kaolinite, Sericite に比べて、その値は非常に大きい。しかし水酸化カルシウムを添加した場合は無添加の場合に比べて、すべてカリ固定量は小さい。水酸化カルシウムの添加量を増大するにつれて、水溶性カリは増大し、置換性カリは減少する。

一方塩化カルシウムを添加した場合にはカリ固定量は無添加の場合に比べて約 1/2 に減少し、塩化カルシウムの添加量を増加してもカリ固定量にはほとんど影響がない

第3表 水田状態における Montmorillonite のカリ固定とカルシウムとの関係

添加した K と Ca の比率 K : Ca	100g 中の K (mg)					
	Ca(OH) ₂			CaCl ₂ ·2H ₂ O		
	水溶性	置換性	固定	水溶性	置換性	固定
1 : 0	239.7	493.2	267.1	239.7	493.2	267.1
1 : 1	306.2	483.9	209.9	483.0	461.8	55.2
1 : 2	376.1	413.9	210.0	573.1	371.5	55.4
1 : 3	416.7	377.9	205.4	625.0	320.8	54.2
1 : 4	477.5	351.2	171.3	640.7	298.7	60.6
1 : 5	539.3	302.4	158.3	675.3	276.5	48.2



第3図 水田状態における Montmorillonite のカリ固定とカルシウムとの関係

また塩化カルシウム添加量を増大するにつれて、水溶性カリは増大し、置換性カリが減少することは水酸化カルシウム添加の場合と同様であるが、その値は水酸化カルシウム添加の場合に比べて、水溶性カリ量は大きく、置換性カリ量は小さい。

〔B〕 湿潤、乾燥状態を繰り返した場合

(1) Kaolinite

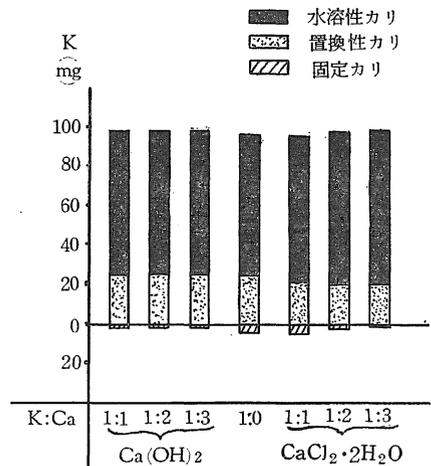
Kaolinite を使用した場合には第4表、第4図のような結果を得た。

第4表、第4図より明らかなように、水酸化カルシウムを添加しても塩化カルシウムを添加してもカリ固定量は非常に少なく、添加量の増加とともに減少の傾向がある。

水酸化カルシウムを添加した場合には、塩化カルシウムを添加した場合に比べて水溶性カリが少なく、置換性カリが多い。またカルシウム添加剤の種類が異なっても水溶性カリが増大すると、固定カリは減少する。

第4表 湿潤、乾燥状態における Kaolinite のカリ固定とカルシウムとの関係

添加した K と Ca の比率 K : Ca	100g 中の K (mg)					
	Ca(OH) ₂			CaCl ₂ ·2H ₂ O		
	水溶性	置換性	固定	水溶性	置換性	固定
1 : 0	72.2	24.6	3.2	72.2	24.6	3.2
1 : 1	72.8	25.0	2.2	75.8	20.9	3.3
1 : 2	72.6	25.4	2.0	78.2	19.9	1.9
1 : 3	73.0	25.3	1.7	78.9	20.6	0.5



第4図 湿潤、乾燥状態における Kaolinite のカリ固定とカルシウムとの関係

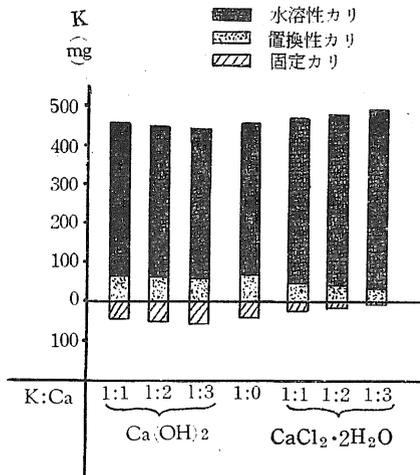
(2) Sericite

Sericite を使用した場合には第5表、第5図のような結果を得た。

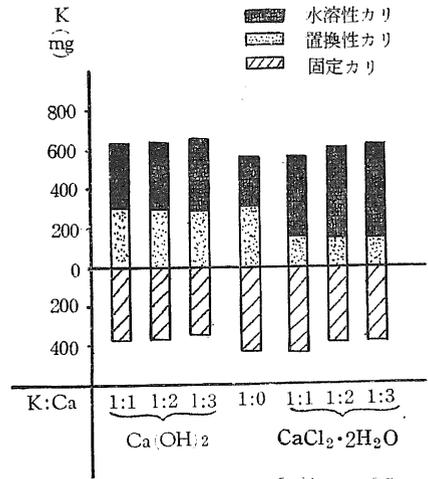
第5表、第5図のように、水田状態の場合に比較してカリ固定量は多い。水酸化カルシウム添加の場合には添加量の増加とともにカリ固定量は増大し、塩化カルシウム添加の場合には添加量の増加とともにカリ固定量は減少する。このことは Kaolinite や Montmorillonite

第5表 湿潤、乾燥状態における Sericite のカリ固定とカルシウムとの関係

添加した K と Ca の比率 K : Ca	100g 中の K (mg)					
	Ca(OH) ₂			CaCl ₂ ·2H ₂ O		
	水溶性	置換性	固定	水溶性	置換性	固定
1 : 0	390.7	67.4	41.9	390.7	67.4	41.9
1 : 1	384.0	67.3	48.7	421.2	50.3	28.5
1 : 2	382.3	66.3	51.4	445.3	42.8	11.9
1 : 3	378.9	65.2	55.9	455.9	41.9	2.2



第5図 湿潤，乾燥状態における Sericite のカリ固定とカルシウムとの関係



第6図 湿潤，乾燥状態における Montmorillonite のカリ固定とカルシウムとの関係

の場合と異なった傾向を示す。水酸化カルシウム添加の場合には塩化カルシウム添加の場合に比べて水溶性カリが少なく，置換性カリが多い。

(3) Montmorillonite

Montmorillonite を使用した場合には第6表，第6図の如き結果を得た。

第6表 湿潤，乾燥状態における Montmorillonite のカリ固定とカルシウムの関係

添加した K と Ca の比率 K : Ca	100g 中の K (mg)					
	Ca(OH) ₂			CaCl ₂ ·2H ₂ O		
	水溶性	置換性	固定	水溶性	置換性	固定
1 : 0	259.0	308.9	432.1	259.0	308.9	432.1
1 : 1	329.3	303.4	367.3	403.3	162.8	433.9
1 : 2	340.4	296.0	363.6	449.6	153.6	396.8
1 : 3	357.1	294.5	348.4	463.3	149.8	386.9

第6表，第6図のように，水酸化カルシウムを添加した場合も，塩化カルシウムを添加した場合も，水田状態の場合に比較してカリ固定量は非常に多い。また水田状態の場合には塩化カルシウムを添加すると，水酸化カルシウムを添加した場合に比べて，カリ固定量が非常に小さい値となっているが，この場合には水酸化カルシウムを加えた場合とほとんど同量を示した。両添加剤いずれの場合でも，水溶性カリ量が增大すると固定カリ量は減少する。水酸化カルシウム添加の場合には塩化カルシウム添加の場合に比べて水溶性カリの値が小さく，置換性カリの値が大きい。

考 察

Kaolinite にカルシウム剤を添加すると，水田状態の場合には1.4~5.9mg，畑地状態の場合には0.5~3.3 mg のカリ固定量よりなかった。このことは Kaolinite はカルシウムを添加してもほとんど固定しないといっても過言ではない。水田状態の場合には水酸化カルシウムを添加すると，K : Ca が1 : 3 のときに最大カリ固定量を示し，塩化カルシウムを添加すると，K : Ca が1 : 1 のときに最大カリ固定量を示す。ただし添加カルシウム量の差による固定カリ量の差異はごくわずかであり，この結果を以て一定の傾向らしいものを捕えることはできない。

Sericite に関しては，水田状態の場合には水酸化カルシウムを添加すると，K : Ca が1 : 2 のときに最高となり，その他の添加量の場合にはカリ固定量が減少し，塩化カルシウムを添加すると，添加量が増すにしたがってカリ固定量は減少する。湿潤，乾燥状態の場合には水酸化カルシウムを添加すると添加量の増加とともにカリ固定量は増加し，塩化カルシウムを添加すると，添加量の増加とともにカリ固定量は減少した。このカリ固定量の変化は Kaolinite, Montmorillonite の場合と異なっている。⁽⁶⁾ STANFORD の Illite を用いた実験によれば pH3.8~9.8においては pHの増大とともにカリ固定量が増大するので，水酸化カルシウムと塩化カルシウムの添加剤による粘土鉱物の pH の変化が影響しているとも判断できる。すなわち pH の変化により吸収母体内の H⁺ が中和されて，K⁺ が固定の位置に入りやすくなるとも考えられ，また結晶内で K⁺ の入るべき位置にある Al，

Fe が取り除かれ、カリ固定を容易にするとも考えられる。しかし一定の pH 以上の状態では、結晶の破壊されることも予想される。

Montmorillonite に関しては STANFORD⁽⁶⁾ は懸濁液にした場合、いかなる pH の状態においてもカリ固定はほとんどおこらないというが、本実験において水田状態でも相当量のカリ固定がおこることがわかった。またカリ固定量は水田状態では水酸化カルシウム添加の場合には塩化カルシウム添加の場合に比べて非常に多かったが、湿潤、乾燥状態では水酸化カルシウム添加の場合には塩化カルシウム添加の場合より少なくなっている。このことに関してはカルシウムがカリ固定に非常に大きな影響を与えたのか Montmorillonite 自体がアルカリ性であるために起った現象かは不明である。水溶性カリと置換性カリに関しては、水田状態とした場合でも、湿潤、乾燥を繰り返した場合でも、ほとんど水溶性カリが増加すれば置換性カリが減少する傾向にある。Kaolinite もほとんど同様の傾向であるが、Serцитеを用いて水酸化カルシウムを添加し、湿潤、乾燥状態を繰り返すときには、水溶性カリが減少するとともに置換性カリも減少しカリ固定量は増大した。このことは Kaolinite, Sercite, Montmorillonite の三種の粘土鉱物の間にカルシウムにより、カリ固定の機構に相違があるものと判断される。

今回は都合により三種の粘土鉱物より使用することができなかったが、土壌中に含まれるより多くの種類の粘土鉱物について検討すれば、土壌中のカリ固定に対するカルシウムの影響が推定できると考えられる。

摘 要

先に著者らは⁽⁶⁾カルシウムが土壌中のカリ固定に及ぼす影響を報告したが、一種類の土壌を用いて実験を行ない、これまで多くの人々の行なった実験結果と必ずしも一致しない点があったので、土壌を用いるかわりに土壌

中のカリ固定の本体であると考えられる粘土鉱物を用いてカルシウムがカリ固定に及ぼす影響を検討し、次のような結果を得た。

(1) 三種の粘土鉱物ともに塩化カルシウムを添加すると、水田状態のときも湿潤、乾燥状態のときもカルシウム量の増大とともにカリ固定量を減少する。水酸化カルシウムを添加する場合には一定の傾向はない。

(2) 水溶性カリと置換性カリに分けて検討すると、Serцитеに水酸化カルシウムを添加した場合を除き、一般に水溶性カリが増大し、置換性カリが減少する場合にカリ固定量は減少する。

(3) 水酸化カルシウムを添加した場合、SerцитеとKaolinite および Montmorillonite の間に水溶性、置換性、固定カリの増減の相違がある。すなわち Serцитеの場合水溶性、置換性カリともにカルシウム添加量の増大とともに減少し、カリ固定量は増大した。

(4) この実験の結果より考えて、より多くの種類の粘土鉱物を使用すれば、土壌中におけるカルシウムのカリ固定に対する影響が推定できるものと考えられる。

引用文献

1. 青峰重範：土肥誌 17：290, 1943
2. HOOPER, C. D. : Soil Sci. Society proc. 9 : 66
1944
3. JOFFE, J. S., and LEVINE, A. K. : Soil Sci. 63
242, 1947
4. JOFFE, J. S., and KOLODNY, L. : Soil Sci.
Soc. Amer. proc. 1 : 187, 1937
5. 小柴尚博・佐野豊：島根農大研報 10 : 69, 1962
6. STANFORD, G. : Soil Sci. Soc. Amer. proc. 12
: 167, 1947
7. VOLK, N. J. : Soil sci. 37 : 267, 1934

Summary

The purpose of the experiments, described in this paper is to examine the effect of calcium on the fixation of applied potash in clay minerals, namely, kaolinite, sercite and montmorillonite.

The results were as follows:

- 1). The amount of fixed potash reduced in both conditions, namely, submerged condition and alternately dried and wetted condition.
- 2). As a general tendency, it was noted that the amount of fixed potash reduced, according to the increase of water soluble potash and the reduction of exchangeable potash.
- 3). When calcium hydroxide was applied to sercite the amount of fixed potash increased with the increase of water soluble and exchangeable potash, in alternately dried and wetted condition.